

Les ondelettes comme fonctions de base dans le calcul de structures électroniques

Claire Chauvin

CEA/*LSim*, IMAG/LMC

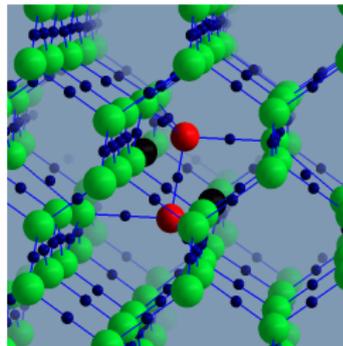
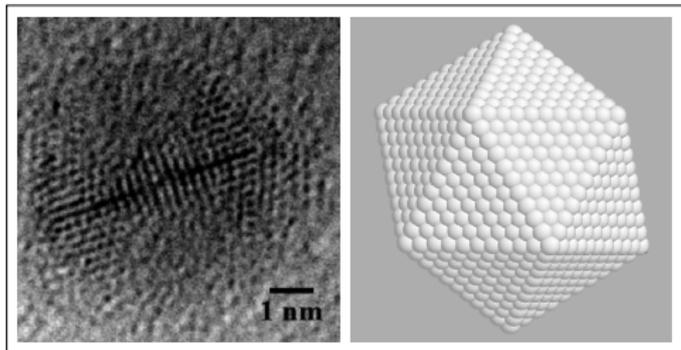
14 novembre 2005

Les ondelettes comme fonctions de base dans le calcul de structures électroniques

Claire Chauvin

CEA/LSim, IMAG/LMC

14 novembre 2005



1 État fondamental d'un système atomique

- ▶ Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
- ▶ Détermination des opérateurs potentiels
- ▶ Algorithme de résolution
- ▶ Méthodes *ab initio*

2 Mise en œuvre de la méthode

- ▶ Fonctions de base
- ▶ Méthode de construction de la matrice de rigidité
- ▶ Tests de la méthode pour des hamiltoniens linéaires

3 Tests numériques et analyse de la méthode

- ▶ Orbitales de l'atome d'hélium
- ▶ Analyse de la compressibilité des orbitales
- ▶ Convergence de l'algorithme

1 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Hohenberg et Kohn, 64; Kohn et Sham, 65

On se donne:

- M noyaux atomiques $\{Z_\alpha, R_\alpha\}_{1 \leq \alpha \leq M}$ fixés dans \mathbb{R}^3 .
- $2N$ électrons, occupant N_o niveaux d'énergie.
- À chaque niveau d'énergie i , on associe:
 - ▶ un **nombre d'occupation** n_i , avec $0 \leq n_i \leq 1$ pour $i = 1, \dots, N_o$, et $n_i = 0$, $\forall i > N_o$.
 - ▶ une **orbitale** ψ_i , telle que $\psi_i \in H^1(\mathbb{R}^3)$, et $\langle \psi_i, \psi_j \rangle = \delta_{i,j}, \forall i, j = 1, \dots, N$.

Problème

Calculer l'énergie fondamentale E du système et la densité électronique ρ :

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^N n_i |\psi_i|^2(\mathbf{r}), \quad \forall \mathbf{r} \in \mathbb{R}^3.$$

1 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Hohenberg et Kohn, 64; Kohn et Sham, 65

Définition

L'opérateur densité D : $f \rightarrow Df = \sum_{i=1}^N n_i \langle \psi_i, f \rangle \psi_i$.

La trace $Tr(\mathcal{A})$ d'un opérateur \mathcal{A} : $Tr(\mathcal{A}) = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i, \mathcal{A} \psi_i \rangle$.

Problème

Soit $P = \{D, D^2 \leq D, Tr(D) = N\}$.

Trouver $D \in P$ qui minimise:

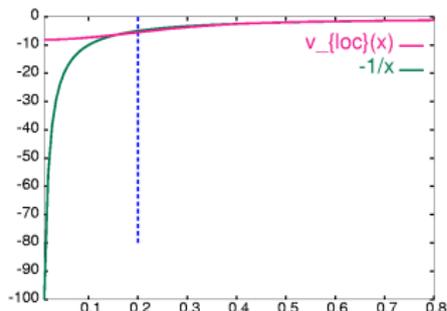
$$E(D) = 2Tr(HD) + Tr(V_C(D)D) + E_{xc}(D), \text{ avec } H = -\frac{1}{2}\Delta + V.$$

1. Détermination des opérateurs potentiels

Potentiel d'interaction avec les noyaux

- V est le potentiel d'interaction d'une orbitale avec les noyaux:

$$V(\mathbf{r}) = - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|}.$$



- Utilisation de **pseudo-potentiels**:

$$V_{loc}(\mathbf{r}) = - \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}|} \operatorname{erf} \left(\frac{|\mathbf{r}|}{\sqrt{2} r_{loc}} \right) + e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{|\mathbf{r}|}{r_{loc}} \right)^2} \left(C_1 + C_2 \left(\frac{|\mathbf{r}|}{r_{loc}} \right)^2 + C_3 \left(\frac{|\mathbf{r}|}{r_{loc}} \right)^4 + C_4 \left(\frac{|\mathbf{r}|}{r_{loc}} \right)^6 \right)$$

1. Détermination des opérateurs potentiels

Potentiel de Hartree

- V_C est le potentiel coulombien ou **potentiel de Hartree**:

$$V_C(D)(\mathbf{r}) = V_C[\rho](\mathbf{r}) = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}',$$

$$\rho = 2 \sum_{i=1}^N n_i |\psi_i|^2.$$

- Calcul direct ou par résolution de l'équation de Poisson:

$$-\Delta V_C = 4\pi \rho \text{ sur } \mathbb{R}^3.$$

1. Détermination des opérateurs potentiels

Potentiel d'échange-corrélation

- **Énergie d'échange-corrélation:** $E_{xc}(D) = E_{xc}[\rho]$.
 - ▶ **Approximation Locale de la Densité (LDA):** E_{xc} s'exprime à l'aide de ϵ_{xc} , énergie d'une particule d'un gaz d'électrons uniforme (*Slater51*):

$$E_{xc}[\rho] = \int_{\mathbb{R}^3} \epsilon_{xc}[\rho](\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

- ▶ Formule de quadrature et approximations de Padé (*Hartwigsen et al. 92*):

$$\forall \rho(\mathbf{r}) > 0, \quad r_s = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \rho(\mathbf{r})^{-1/3},$$
$$\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{a_0 + a_1 r_s + a_2 r_s^2 + a_3 r_s^3}{b_1 r_s + b_2 r_s^2 + b_3 r_s^3 + b_4 r_s^4}.$$

⇒ Nécessite des fonctions de base interpolantes.

- **Potentiel d'échange-corrélation V_{xc} .**

$$V_{xc}[\rho] = \epsilon_{xc}[\rho] + \rho \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \rho}.$$

1. Algorithme de résolution

Résolution du problème autocohérent

Soit $P = \{D, D^2 \leq D, \text{Tr}(D) = N\}$.

Trouver $D \in P$ qui minimise:

$$E(D) = 2\text{Tr}(HD) + \text{Tr}(V_C(D)D) + E_{xc}(D), \text{ avec } H = -\frac{1}{2}\Delta + V.$$

- Opérateur de Fock

$$F(D) = H + V_C(D) + V_{xc}(D) = -\frac{1}{2}\Delta + V + V_C(D) + V_{xc}(D).$$

- Équations de Kohn et Sham:

$$F(D)\psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \forall i = 1, \dots, N.$$

1. Algorithme de résolution

Résolution du problème autocohérent

Soit $P = \{D, D^2 \leq D, \text{Tr}(D) = N\}$.

Trouver $D \in P$ qui minimise:

$$E(D) = 2\text{Tr}(HD) + \text{Tr}(V_C(D)D) + E_{xc}(D), \text{ avec } H = -\frac{1}{2}\Delta + V.$$

- Opérateur de Fock

$$F(D) = H + V_C(D) + V_{xc}(D) = -\frac{1}{2}\Delta + V + V_C(D) + V_{xc}(D).$$

- Équations de Kohn et Sham:

$$F(D)\psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \forall i = 1, \dots, N.$$

- Algorithme autocohérent:

$$\tilde{D}^n \longrightarrow \tilde{F}_n = F(\tilde{D}^n) \quad D^{n+1}$$

1. Algorithme de résolution

Résolution du problème autocohérent

Soit $P = \{D, D^2 \leq D, \text{Tr}(D) = N\}$.

Trouver $D \in P$ qui minimise:

$$E(D) = 2\text{Tr}(HD) + \text{Tr}(V_C(D)D) + E_{xc}(D), \text{ avec } H = -\frac{1}{2}\Delta + V.$$

- Opérateur de Fock

$$F(D) = H + V_C(D) + V_{xc}(D) = -\frac{1}{2}\Delta + V + V_C(D) + V_{xc}(D).$$

- Équations de Kohn et Sham:

$$F(D)\psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \forall i = 1, \dots, N.$$

- Algorithme autocohérent:

$$\tilde{D}^n \longrightarrow \tilde{F}_n = F(\tilde{D}^n) \xrightarrow{\text{Diag+Aufbau}} D^{n+1}$$

1. Algorithme de résolution

Résolution du problème autocohérent

Soit $P = \{D, D^2 \leq D, \text{Tr}(D) = N\}$.

Trouver $D \in P$ qui minimise:

$$E(D) = 2\text{Tr}(HD) + \text{Tr}(V_C(D)D) + E_{xc}(D), \text{ avec } H = -\frac{1}{2}\Delta + V.$$

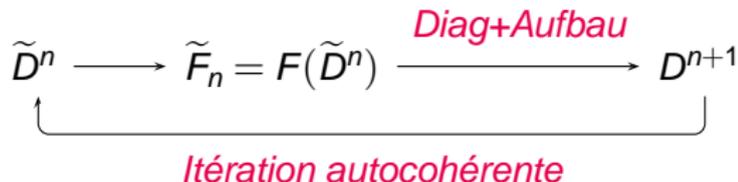
- Opérateur de Fock

$$F(D) = H + V_C(D) + V_{xc}(D) = -\frac{1}{2}\Delta + V + V_C(D) + V_{xc}(D).$$

- Équations de Kohn et Sham:

$$F(D)\psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \forall i = 1, \dots, N.$$

- Algorithme autocohérent:



1. Algorithme de résolution

Résolution des équations de Kohn et Sham

- Pour \tilde{D}^n fixé, calcul des N valeurs propres les plus basses ε_i^{n+1} , et des vecteurs propres associés ψ_i^{n+1} :

$$F(\tilde{D}^n) \psi_i^{n+1} = \varepsilon_i^{n+1} \psi_i^{n+1}, \quad \forall i = 1, \dots, N$$

- Principe **Aufbau**:

$$\begin{cases} n_i = 1, & \forall i = 1, \dots, \mu, \\ n_i \leq 1, & \forall i = \mu + 1, \dots, N_o, \\ n_i = 0, & \forall i > N_o. \end{cases}$$

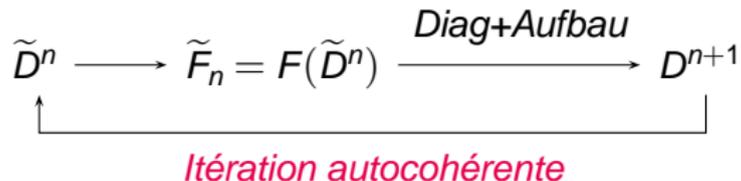
\implies On forme $D^{n+1} = \sum_{i=1}^N n_i < \psi_i^{n+1}, \dots > \psi_i^{n+1}$.

- On calcule l'énergie totale selon:

$$E^n = 2 \sum_{i=1}^N n_i \varepsilon_i^{n+1} - \frac{1}{2} \text{Tr}(V_C(\tilde{D}^n) D^{n+1}) - \text{Tr}(V_{xc}(\tilde{D}^n) D^{n+1}) + E_{xc}(D^{n+1}).$$

1. Algorithme de résolution

Détermination de la densité comme un point fixe



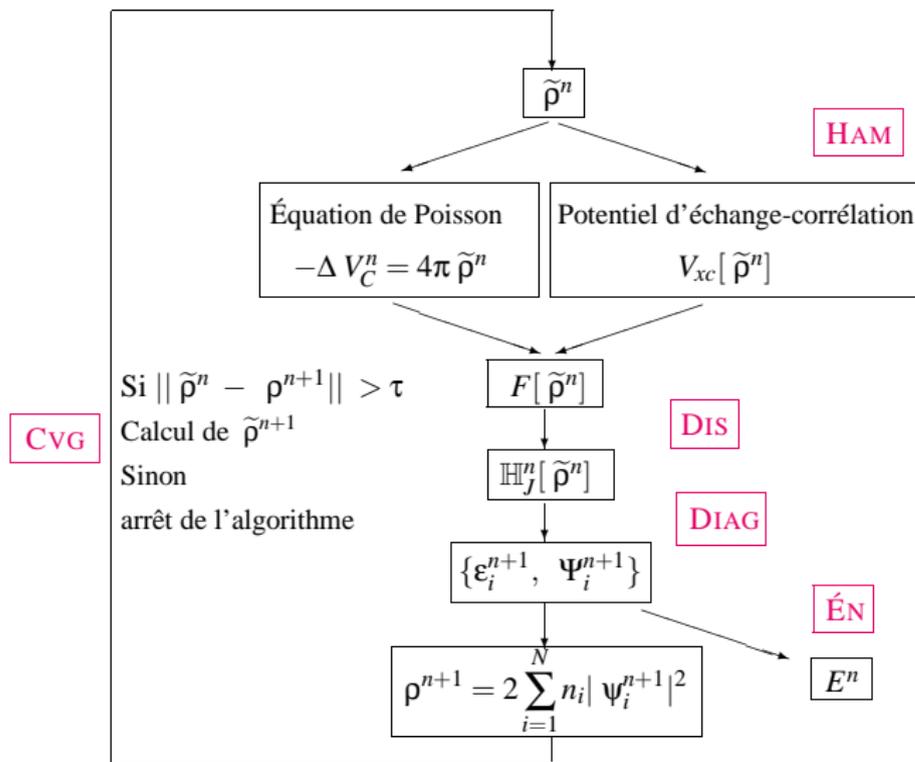
- Le plus simple est l'algorithme de Roothaan:

$$\tilde{D}^{n+1} = D^{n+1}.$$

- Convergence de l'algorithme (*Cancès 01*):
 - ▶ Soit vers un point fixe D^f ; le minimum de E est atteint.
 - ▶ Soit vers un cycle limite (D^{2f}, D^{2f+1}) . Le minimum de E n'est atteint pour aucun de ces points.
- D'autres méthodes donnent des résultats de convergence, inconditionnelle ou rapide.

1. Algorithme de résolution

Algorithme autocohérent



1. Méthodes *ab initio*

Méthodes existantes

Résoudre un problème approché en cherchant:

$$\psi_i = \sum_k c_k^i \phi_k, \quad \forall i = 1, \dots, N$$

- Orbitales de type **Slater** ou **Gaussiennes** (GAUSSIAN, Davidson et Feller 86, Slater 93): $\phi_{L,\alpha}^G(\mathbf{r}) = C x^\ell y^m z^n e^{-\alpha|\mathbf{r}|^2}$, $L = \ell + m + n$
 - ▶ Symétries, Comportement en 0 et en $+\infty$.
 - ▶ Familles non libres, calculs complexes (STO).
- **Ondes planes** - transformées de Fourier (CPMD, ab init, VASP):
 - ▶ Pas d'adaptativité possible: création des pseudopotentiels.
- **Bases mixtes** (WIEN):
 - ▶ Décomposition de domaine, ou non.

⇒ Pas de base systématique.

1. Méthodes *ab initio*

Utilisation de bases d'ondelettes

- **Fischer et Desfranceschi (1993).**
 - ▶ Équation radiale. Transformées en ondelettes discrète et continue (Daubechies, BCR).
- **Wei et Chou (1996), Tymcak et Wang (1997).**
 - ▶ Daubechies dans DFT.
- **Cho, Arias et al. (1993). Lippert, Arias et al. (1998).**
 - ▶ Ondelettes interpolantes dans la DFT.
- **Flad, Hackbush et al. (2003-2004).**
 - ▶ Ondelettes hyperboliques dans l'approximation de Hartree-Fock.
- **Harrison, Fann et al. (2003-2004).**
 - ▶ *Multiwavelets*, système résolu sous forme intégrale.

⇒ Base adaptée au problème d'interpolation, complexité linéaire pour appliquer l'opérateur hamiltonien, stratégie adaptative.

1 État fondamental d'un système atomique

- ▶ Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
- ▶ Détermination des opérateurs potentiels
- ▶ Algorithme de résolution
- ▶ Méthodes *ab initio*

2 Mise en œuvre de la méthode

- ▶ Fonctions de base
- ▶ Méthode de construction de la matrice de rigidité
- ▶ Tests de la méthode pour des hamiltoniens linéaires

3 Tests numériques et analyse de la méthode

- ▶ Orbitales de l'atome d'hélium
- ▶ Analyse de la compressibilité des orbitales
- ▶ Convergence de l'algorithme

2. Fonctions de base

Analyse multirésolution biorthogonale de $L^2(\mathbb{R})$

AMR de $L^2(\mathbb{R})$: $\{V_j\}_{j \in \mathbb{Z}}$, $\{\tilde{V}_j\}_{j \in \mathbb{Z}}$

$$\forall f \in L^2(\mathbb{R}), P_j f = \sum_{k \in \mathbb{Z}} \langle f, \tilde{\phi}_{j,k} \rangle \phi_{j,k}.$$

Fonction d'échelle:

$$\phi_{j,k} = 2^{j/2} \phi(2^j \cdot - k).$$

Biorthogonalité:

$$\langle \phi_{j,k}, \tilde{\phi}_{j,k'} \rangle = \delta_{k,k'}.$$

Ondelettes $\psi_{j,k} \in W_j$, $V_{j+1} = V_j \oplus W_j$, et $\tilde{\psi}_{j,k} \in \tilde{W}_j$, $\tilde{V}_{j+1} = \tilde{V}_j \oplus \tilde{W}_j$.

$$\forall f \in L^2(\mathbb{R}), f = \sum_{k \in \mathbb{Z}} \langle f, \tilde{\phi}_{j_0,k} \rangle \phi_{j_0,k} + \sum_{j \geq j_0} \sum_{k \in \mathbb{Z}} \langle f, \tilde{\psi}_{j,k} \rangle \psi_{j,k}.$$

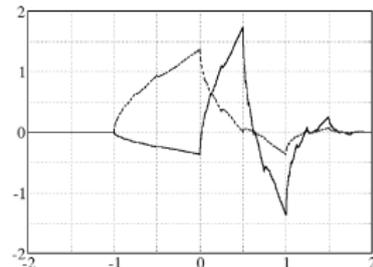
- Approximation linéaire: si $f \in H^s$ alors $\varepsilon_j = O(2^{-sj})$,
- non linéaire: si $f \in B_t^{s,\tau}$ alors $\sigma_N(f) = O(N^{-s})$.

Condition: $\tilde{\psi}_{j,k}$ a $m \geq s$ moments nuls: $\int_{\mathbb{R}} x^k \tilde{\psi}_{j,k}(x) dx = 0$, $k = 0, \dots, m-1$.

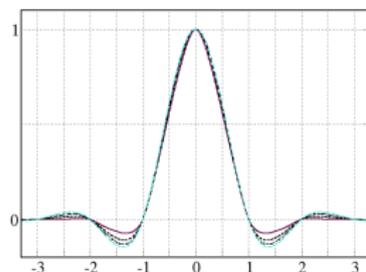
2. Fonctions de base

Ondelettes orthogonales et interpolantes

Famille de Daubechies avec $m = 4$.



Fonctions d'échelle θ



- Orthogonal = $V_j^{t_1}$ de base $\{\phi_{j,k}\}_{k \in \mathbb{Z}}$.
L'ondelette associée $\psi_{j,k}$ possède m_1 moments nuls.
- Biorthogonal = $V_j^{t_2}$ engendrée par $\theta_{j,k}$, ondelette $\zeta_{j,k}$.

- ▶ θ fonction d'échelle interpolante de Deslaurier-Dubuc.
- ▶ Pour $\tilde{\theta}_{0,k} = \delta_k$, $\tilde{\zeta}_{j,k}$ possède m_2 moments nuls:

$$\forall f \in C^0, I_j f = \sum_{k \in \mathbb{Z}} c_{j,k} \theta_{j,k} = \sum_{k \in \mathbb{Z}} f(k/2^j) \theta(2^j \cdot - k).$$

2. Fonctions de base

AMR sur le tore $L^2(\mathbb{R}/\mathbb{Z})$

- Tore $T = \mathbb{R}/\mathbb{Z}$.
- Périodisation en 1D de $u \in L^2(\mathbb{R})$:

$$\forall x \in \mathbb{R}, \quad \check{u}(x) = \sum_{l \in \mathbb{Z}} u(x+l)$$

- ▶ AMR biorthogonales $\{\check{V}_j, \check{\check{V}}_j\}$ de $L^2(T)$ engendrées par $\{\check{\check{\Phi}}_{j,k}\}_{k=0,2^j-1}$ et $\{\check{\check{\Phi}}_{j,k}\}_{k=0,2^j-1}$.

$$\Rightarrow V_0 = \{cst\} \text{ et } \dim \check{V}_j = \dim \check{\check{V}}_j = \dim \check{W}_j = \dim \check{\check{W}}_j = 2^j.$$

\Rightarrow Transformée en ondelettes: une suite de convolutions périodiques.

2. Fonctions de base

AMR sur le tore $L^2(\mathbb{T})$

- Tore $\mathbb{T} = \mathcal{T}^3 = (\mathbb{R}/\mathbb{Z})^3$.
- **Produit tensoriel isotrope** de $\{\check{V}_j, \check{\check{V}}_j\} \in L^2(\mathcal{T})$:

$$\mathbb{V}_J(\mathbb{T}) = \check{V}_J \otimes \check{\check{V}}_J \otimes \check{V}_J.$$

- Élément de base de \mathbb{V}_J :

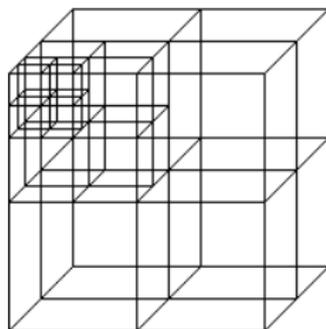
$$\Phi_{J,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \check{\phi}_{J,k_1}(\mathbf{x}) \check{\phi}_{J,k_2}(\mathbf{y}) \check{\phi}_{J,k_3}(\mathbf{z}), \quad \forall \mathbf{k} \in \Omega_J$$

- **7 ondelettes**: avec $\psi^{(0)} = \phi$ et $\psi^{(1)} = \Psi$:

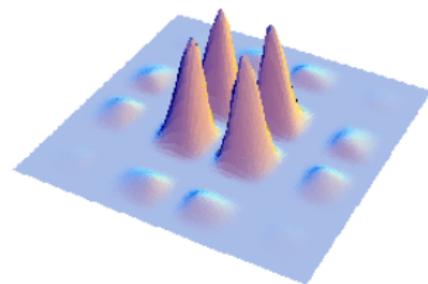
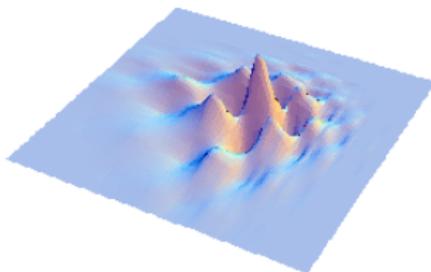
$$\varepsilon = \{0, 1\}^3 \setminus \{(\mathbf{0})\}, \quad \Psi_{J,\mathbf{k}}^{(\varepsilon)}(\mathbf{r}) = \psi_{J,k_1}^{(\varepsilon_1)}(\mathbf{x}) \psi_{J,k_2}^{(\varepsilon_2)}(\mathbf{y}) \psi_{J,k_3}^{(\varepsilon_3)}(\mathbf{z})$$

2. Fonctions de base

Une transformée en ondelettes rapide

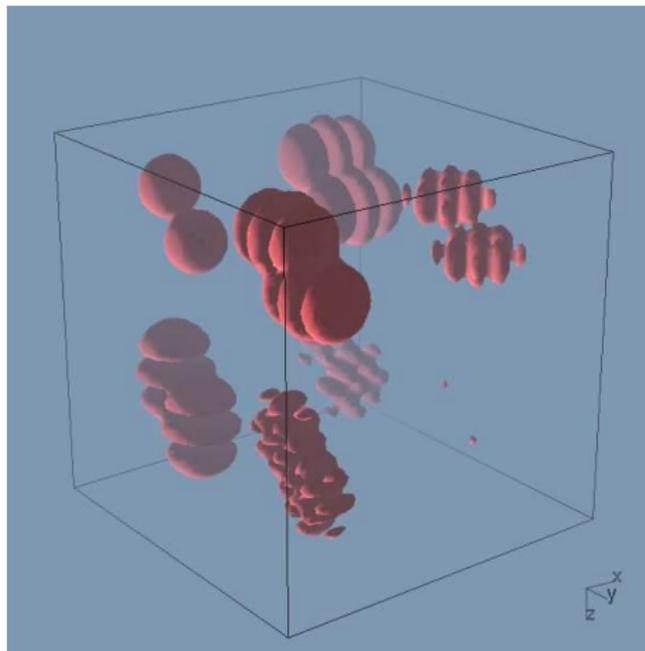


Coupe selon $z = .5$ de l'ondelette $\Psi_{5,16}^{(1,1,1)}$, et coupe $z = 0$ de sa transformée de Fourier discrète.



2. Fonctions de base

Exemple de décomposition en ondelettes



Une étape de l'analyse en ondelettes appliquée à la densité électronique du dihydrogène H_2 . Isosurface $4.810^{-2} a.u.$.

1 État fondamental d'un système atomique

- ▶ Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
- ▶ Détermination des opérateurs potentiels
- ▶ Algorithme de résolution
- ▶ Méthodes *ab initio*

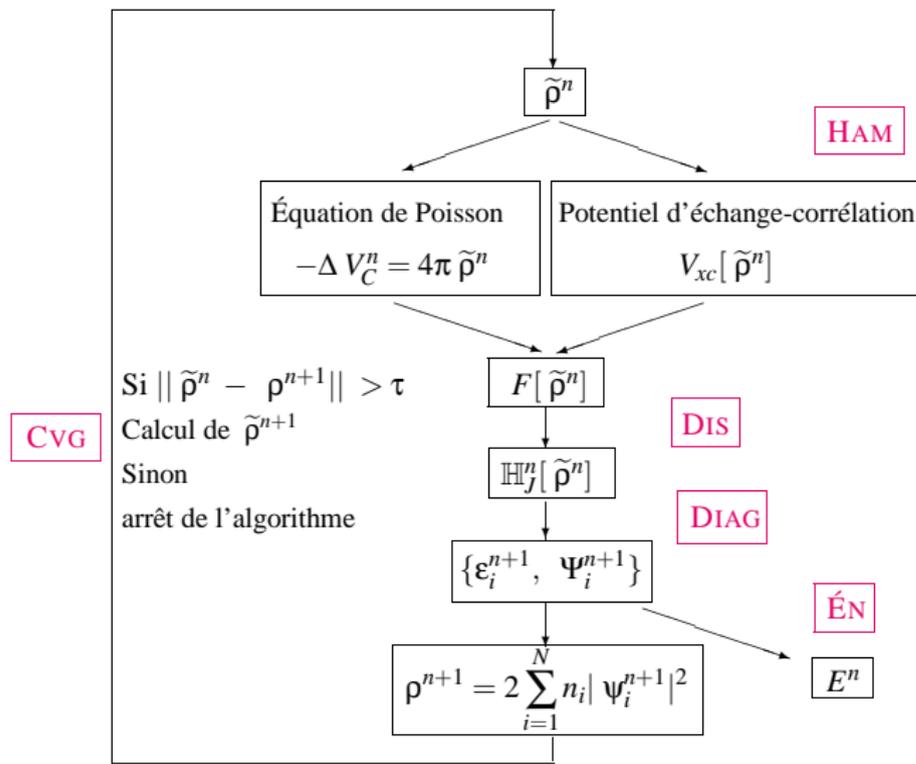
2 Mise en œuvre de la méthode

- ▶ Fonctions de base
- ▶ Méthode de construction de la matrice de rigidité
- ▶ Tests de la méthode pour des hamiltoniens linéaires

3 Tests numériques et analyse de la méthode

- ▶ Orbitales de l'atome d'hélium
- ▶ Analyse de la compressibilité des orbitales
- ▶ Convergence de l'algorithme

2. Algorithme



2. Adimensionnalisation des équations

- M noyaux $\{Z_\alpha, R_\alpha\}_{1 \leq \alpha \leq M}$ dans $\Omega =]0, 1[^3$.

$$\forall X, Y, Z \in (\mathbb{R}/L\mathbb{Z})^3, {}^L f(X, Y, Z) = f(Lx, Ly, Lz) = f(x, y, z), \quad x, y, z \in \mathbb{T}$$

\implies Résolution sur $\Omega_1 =]0, 1[^3$.

- Projection de f sur deux types d'AMR:

- ▶ Une orthogonale t_1 $\{\Phi_{J,k}\}_{k \in \Omega_J}$. L'ondelette associée $\Psi_{J,k}$ possède m_1 moments nuls $\implies \{\psi_i\}_{i=1, N}$
- ▶ L'autre biorthogonale t_2 , interpolante $\{\Theta_{J,k}, \tilde{\Theta}_{J,k}\}_{k \in \Omega_J}$. L'ondelette duale $\tilde{Z}_{J,k}$ possède m_2 moments nuls \implies potentiels

2. Adimensionnalisation des équations

- M noyaux $\{Z_\alpha, R_\alpha\}_{1 \leq \alpha \leq M}$ dans $\Omega =]0, 1[^3$.

$$\forall X, Y, Z \in (\mathbb{R}/L\mathbb{Z})^3, {}^L f(X, Y, Z) = f(Lx, Ly, Lz) = f(x, y, z), \quad x, y, z \in \mathbb{T}$$

\implies Résolution sur $\Omega_1 =]0, 1[^3$.

- Projection de f sur deux types d'AMR:

- ▶ Une orthogonale t_1 $\{\Phi_{J,k}\}_{k \in \Omega_J}$. L'ondelette associée $\Psi_{J,k}$ possède m_1 moments nuls $\implies \{\psi_i\}_{i=1, N}$

- ▶ L'autre biorthogonale t_2 , interpolante $\{\Theta_{J,k}, \tilde{\Theta}_{J,k}\}_{k \in \Omega_J}$. L'ondelette duale $\tilde{\Psi}_{J,k}$ possède m_2 moments nuls \implies potentiels

\implies Approximation de l'opérateur F en exprimant les potentiels dans $\mathbb{V}_{J+1}^{t_2}$.

\implies Construction de la matrice de rigidité de F .

2. Construction de la matrice de rigidité à l'étape n

Hamiltonien HAM

Étape n : densité connue dans $\mathbb{V}_{J+1}^{t_2}$:

$$\begin{aligned}\langle \tilde{\rho}^n, \tilde{\Theta}_{J+1} \rangle &= 2^{-3J/2} \tilde{\rho}^n(x_{J+1, \mathbf{k}}), \quad \forall \mathbf{k} \in \Omega_{J+1} \\ \tilde{\rho}^n(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+1}} \langle \tilde{\rho}^n, \tilde{\Theta}_{J+1} \rangle \Theta_{J+1, \mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad \forall \mathbf{r} \in \mathbb{T}.\end{aligned}$$

- Détermination de V_C^n dans $\mathbb{V}_{J+1}^{t_2}$ en résolvant l'équation de Poisson:

$$\begin{aligned}-\frac{1}{L^2} \Delta V_C^n &= 4\pi \tilde{\rho}^n, \\ \int_{\mathbb{T}} V_C^n &= 0.\end{aligned}$$

- ▶ Algorithme itératif avec préconditionnement diagonal en base d'ondelettes.
- ▶ Algorithme combinant ondelettes et multigrille (*Goedecker Chauvin 03*).
- Échange-corrélation $V_{xc}^n(x_{J+1, \mathbf{k}})$ pour tout $x_{J+1, \mathbf{k}}, \mathbf{k} \in \Omega_{J+1}$.
- Interaction avec les noyaux V (formule analytique, indépendante de n).

2. Construction de la matrice de rigidité

Hamiltonien **HAM**

On obtient le potentiel de Kohn et Sham aux points:

$$V_{KS}^n(x_{J+1}, \mathbf{k}) = V(x_{J+1}, \mathbf{k}) + V_C^n(x_{J+1}, \mathbf{k}) + V_{xc}^n(x_{J+1}, \mathbf{k})$$

Puis on interpole V_{KS}^n dans $\mathbb{V}_{J+1}^{\mathbf{k}}$:

$$V_{KS}^n(\mathbf{r}) = 2^{-3J/2} \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+1}} V_{KS}^n(x_{J+1}, \mathbf{k}) \Theta_{J+1, \mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad \forall \mathbf{r} \in \mathbb{T}.$$

À la fin de **HAM** :

$$F[\tilde{\rho}^n] = -\frac{1}{2L^2} \Delta + V_{KS}^n(\mathbf{r}).$$

2. Construction de la matrice de rigidité

Discretisation des équations de Kohn et Sham Dis

- On cherche $\psi_i^{n+1} = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_J} c_{J,\mathbf{k}}^i \Phi_{J,\mathbf{k}}$ pour $i = 1, \dots, N$.
- Coefficients $C^i = \{c_{J,\mathbf{k}}^i\}_{\mathbf{k} \in \Omega_J}$.
- Formulation de Galerkin :

$$\mathbb{H}^n C^i = \varepsilon_i^{n+1} C^i,$$

$$[\mathbb{A} + \mathbb{B}^n] C^i = \varepsilon_i^{n+1} C^i,$$

$$\mathbb{A}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \frac{1}{2L^2} \int_{\mathbb{T}} \nabla \Phi_{J,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \nabla \Phi_{J,\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

$$\begin{aligned} \mathbb{B}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^n &= \int_{\mathbb{T}} \Phi_{J,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) V_{KS}^n(\mathbf{r}) \Phi_{J,\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= 2^{-3J/2} \sum_{\mathbf{k}'' \in \Omega_J} V_{KS}^n(x_{J+1,\mathbf{k}''}) \underbrace{\int_{\mathbb{T}} \Phi_{J,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \Theta_{J+1,\mathbf{k}''} \Phi_{J,\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{\text{Coefficient de connection}} \end{aligned}$$

\implies (Beylkin 92, Sweldens Piessens 94, Dahmen Micchelli 93), (Fischer 97, 00, Modisette 96)

2. Construction de la matrice de rigidité

Discrétisation des équations de Kohn et Sham Dis

Définition (Opérateur de changement de base)

Soit X l'opérateur permettant de passer de $\mathbb{V}_J^{t_1}$ à $\mathbb{V}_{J+1}^{t_2}$:

$$X(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \int_{\mathbb{T}} \Phi_{J, \mathbf{k}'} \tilde{\Theta}_{J+1, \mathbf{k}}, \quad \forall \mathbf{k} \in \Omega_J, \quad \forall \mathbf{k}' \in \Omega_{J+1}.$$

Soit Z l'opérateur permettant de passer de $\mathbb{V}_{J+1}^{t_2}$ à $\mathbb{V}_J^{t_1}$:

$$Z(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \int_{\mathbb{T}} \Theta_{J+1, \mathbf{k}'} \Phi_{J, \mathbf{k}}, \quad \forall \mathbf{k} \in \Omega_J, \quad \forall \mathbf{k}' \in \Omega_{J+1}.$$

Définition (Produit)

Soit \mathbb{P}^n l'opérateur qui à un ensemble de coefficients C de taille $2^{3(J+1)}$ associe le produit point par point avec V_{KS}^n :

$$(\mathbb{P}^n C)_{\mathbf{k}} = 2^{-3J/2} V_{KS}^n(x_{J+1, \mathbf{k}}) C_{\mathbf{k}}, \quad \forall \mathbf{k} \in \Omega_{J+1}.$$

2. Construction de la matrice de rigidité

Discrétisation des équations de Kohn et Sham Dis

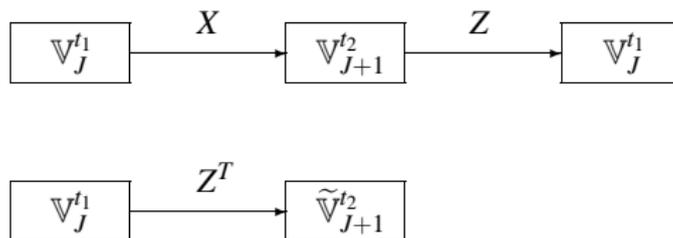
On cherche une forme approchée de la matrice de rigidité.

- Méthode 1:

$${}^1\mathbb{B}^n = Z P^n X.$$

- Méthode 2:

$${}^2\mathbb{B}^n = Z P^n Z^T.$$



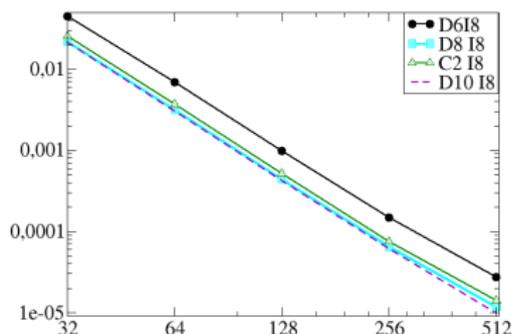
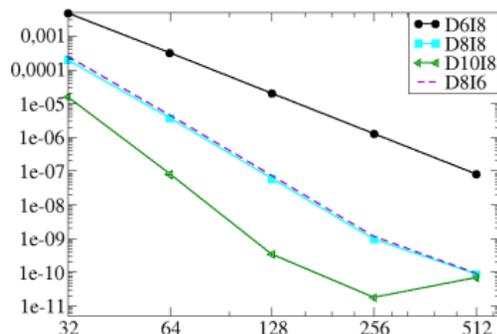
2. Tests de la méthode pour des hamiltoniens linéaires

Deux hamiltoniens pour lesquels ε_1, ψ_1 connus analytiquement:

1 L'oscillateur harmonique: $F = -\frac{1}{2}\Delta + \frac{1}{2}|\mathbf{r}|^2$,

2 L'hydrogène: $F = -\frac{1}{2}\Delta + V(\mathbf{r})$.

• Énergie cinétique: $e_{cin_1} = \frac{(C^1)^T \mathbb{A} C^1}{(C^1)^T C^1} \implies O(2^{-2J(\min(m_1, s) - 1)}).$

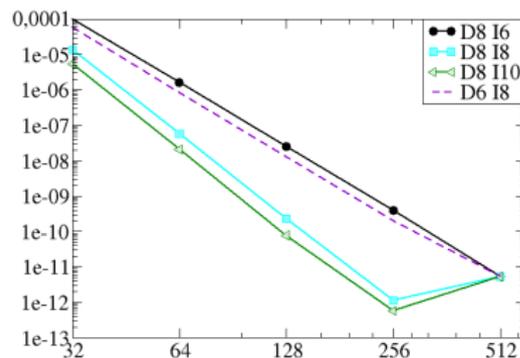
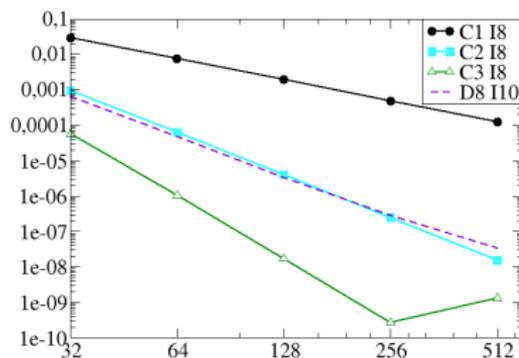


Calcul de l'erreur en 3D pour l'oscillateur harmonique et l'hydrogène.

2. Tests de la méthode pour des hamiltoniens linéaires

- Énergie potentielle: $e_{p_1} = \frac{(C^1)^T \mathbb{B}^n C^1}{(C^1)^T C^1}$
- Méthode 1 $\implies O(2^{-J} m_1)$.
- Méthode 2 $\implies O(2^{-J} \min(2m_1, m_2))$.

Oscillateur harmonique

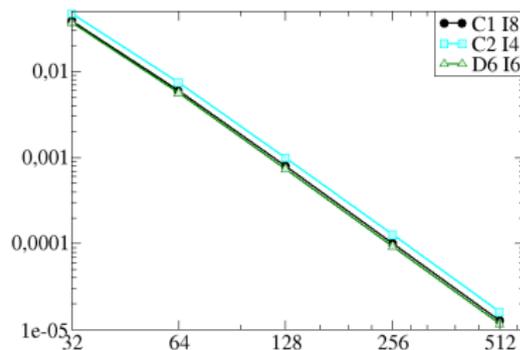
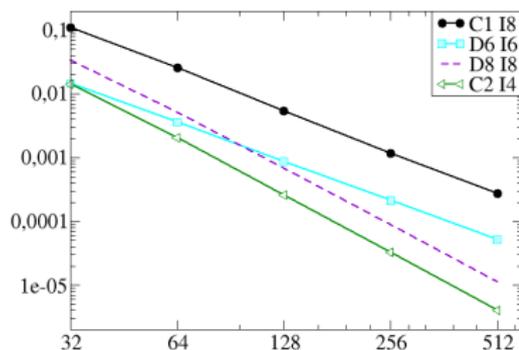


Atout: complexité linéaire par rapport à $\dim \mathbb{V}_{J+1}^{t_2}$ et par rapport aux supports de ϕ et θ .

2. Tests de la méthode pour des hamiltoniens linéaires

- Énergie potentielle: $e_{p_1} = \frac{(C^1)^T \mathbb{B}^n C^1}{(C^1)^T C^1}$
- Méthode 1 $\implies O(2^{-J} m_1)$.
- Méthode 2 $\implies O(2^{-J} \min(2m_1, m_2))$.

Hydrogène



Atout: complexité linéaire par rapport à $\dim \mathbb{V}_{J+1}^{t_2}$ et par rapport aux supports de ϕ et θ .

1 État fondamental d'un système atomique

- ▶ Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
- ▶ Détermination des opérateurs potentiels
- ▶ Algorithme de résolution
- ▶ Méthodes *ab initio*

2 Mise en œuvre de la méthode

- ▶ Fonctions de base
- ▶ Méthode de construction de la matrice de rigidité
- ▶ Tests de la méthode pour des hamiltoniens linéaires

3 Tests numériques et analyse de la méthode

- ▶ Orbitales de l'atome d'hélium
- ▶ Analyse de la compressibilité des orbitales
- ▶ Convergence de l'algorithme

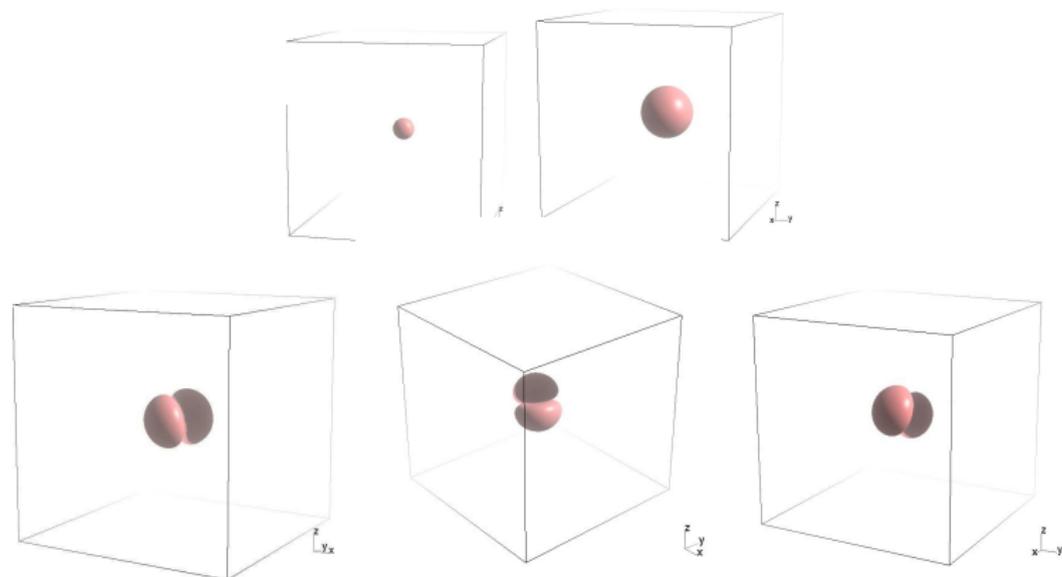
3. Exemples numériques et analyse de la méthode

Orbitales de l'atome d'hélium

- Pour $Z = 2$, $L = 30$ Bohr, $J = 7$:
 - ▶ Avec l'Aufbau: un état occupé $N_o = 1$, et $N = 30$: $n_1 = 1$.
⇒ Énergie fondamentale $E^f = -4.78 H$.
 - ▶ Sans Aufbau: deux états occupés $N_o = 2$, et $N = 30$: $n_1 = n_2 = \frac{1}{2}$.
⇒ Énergie fondamentale $E^f = -2.81 H$.

3. Exemples numériques et analyse de la méthode

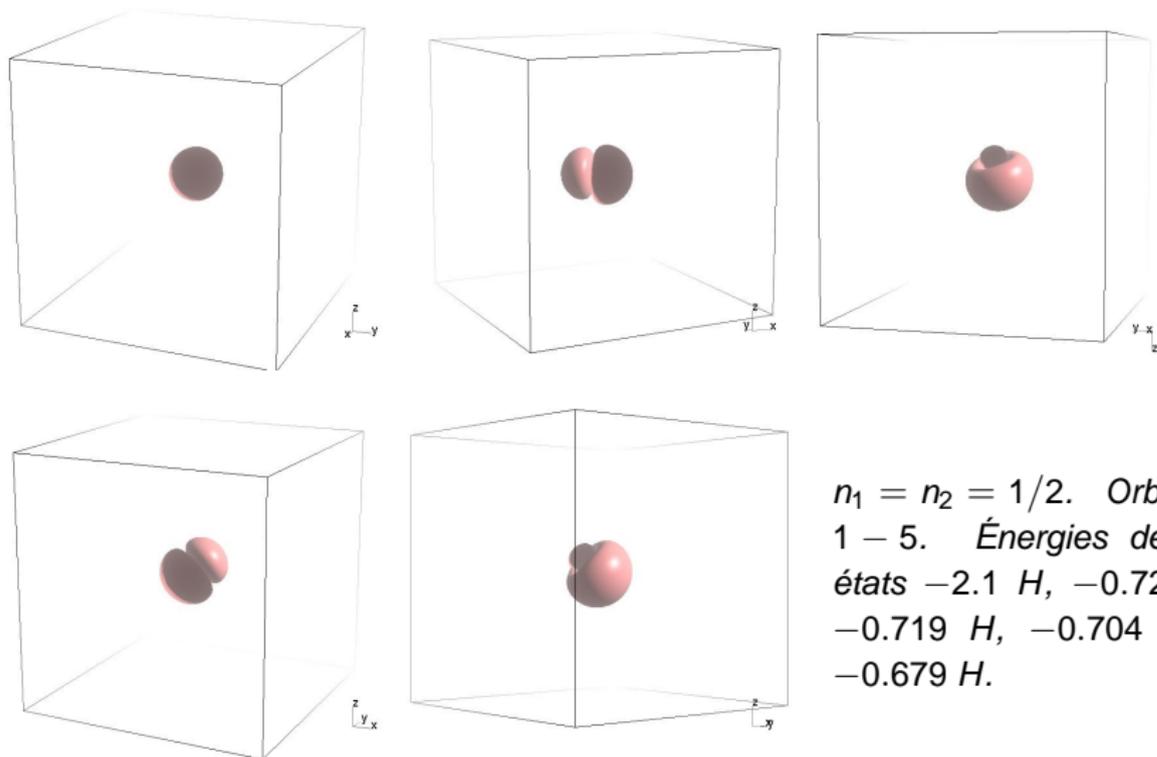
Orbitales de l'atome d'hélium



$n_1 = 1$. Apparition des premières orbitales avec les bonnes **dégénérescences et symétries**.

3. Exemples numériques et analyse de la méthode

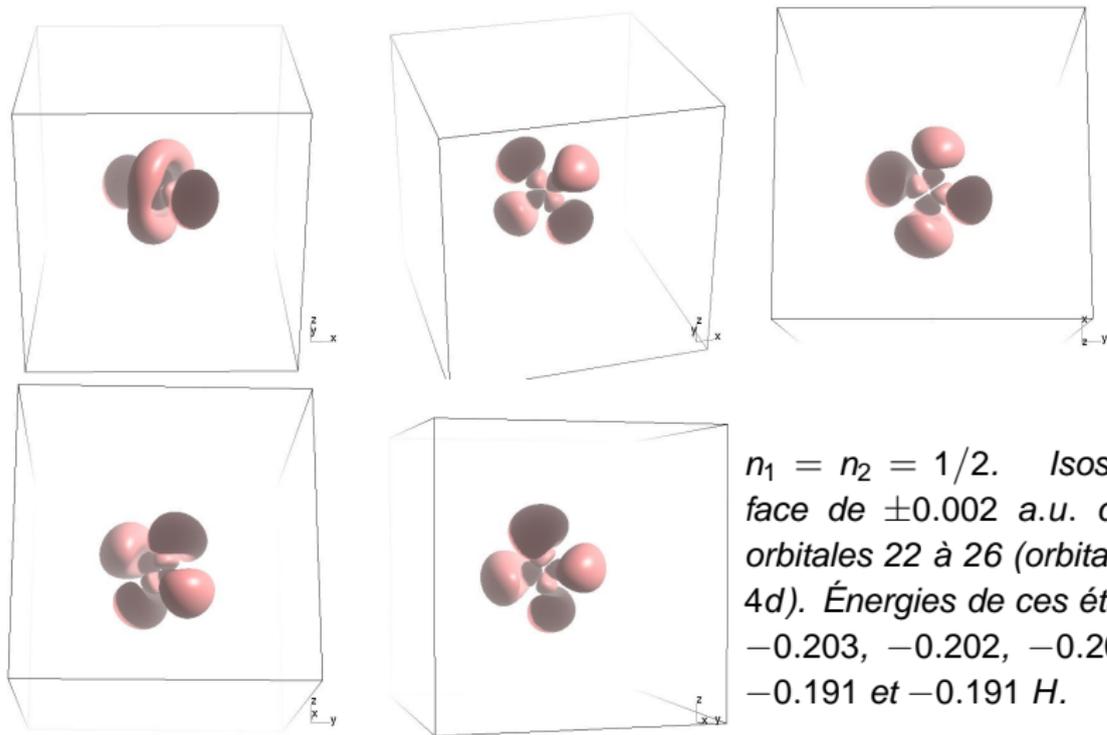
Orbitales de l'atome d'hélium



$n_1 = n_2 = 1/2$. Orbitales
1 – 5. Énergies de ces
états $-2.1 H$, $-0.728 H$,
 $-0.719 H$, $-0.704 H$ et
 $-0.679 H$.

3. Exemples numériques et analyse de la méthode

Orbitales de l'atome d'hélium



$n_1 = n_2 = 1/2$. *Isosurface de ± 0.002 a.u. des orbitales 22 à 26 (orbitales 4d). Énergies de ces états -0.203 , -0.202 , -0.200 , -0.191 et $-0.191 H$.*

3. Exemples numériques et analyse de la méthode

Compressibilité des orbitales

- À la convergence de l'algorithme: $\{ \varepsilon_i^f, \Psi_i^f \}_{i=1, \dots, N}$.
- Compression des orbitales:
 - ▶ Seuillage des coefficients d'ondelette:

$$\Psi_i^f = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_{j_0}} c_{j_0, \mathbf{k}}^i \Phi_{J, \mathbf{k}} + \sum_{\varepsilon \in \{0,1\}^3 \setminus \{(0)\}} \sum_{j=j_0}^{J-1} \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_j} d_{j, \mathbf{k}}^{i, \varepsilon} \Psi_{j, \mathbf{k}}^{(\varepsilon)}$$

- ▶ Soit $\tilde{\Omega}_j = \{ \mathbf{k} \in \Omega_j, |d_{j, \mathbf{k}}^\varepsilon| \geq \tau \}$, $j_0 \leq j < J$.
- ▶ On étudie alors $\| \Psi_i^f - \tilde{\Psi}_i^\tau \|_2 \sim CN^{-\alpha}$.

1	2	3	4	5
1.74	1.43	1.36	1.36	1.36

Coefficient α pour les 5 premières orbitales de l'atome d'hélium.

3. Exemples numériques et analyse de la méthode

Erreur sur les énergies après compression de l'orbitale

τ	$\#\psi_1$	erreur sur e_{cin}	erreur sur e_p
$1.2 \cdot 10^{-7}$	36700 (86%)	$0.2 \cdot 10^{-7}$	$0.3 \cdot 10^{-8}$
$6.62 \cdot 10^{-6}$	7864 (97%)	$0.6 \cdot 10^{-5}$	$0.8 \cdot 10^{-7}$
$1.46 \cdot 10^{-4}$	2621 (99%)	$0.6 \cdot 10^{-3}$	$0.3 \cdot 10^{-4}$

J = 6 (262144 coefficients). Compressibilité de l'orbitale occupée de l'hélium, et impact sur l'approximation des énergies cinétique et potentielle.

3. Exemples numériques et analyse de la méthode

Convergence de l'algorithme

- Complexité d'une itération, avec $N = 2^{3(J+1)}$:
 - ▶ Étape **HAM** $\implies O(N)$ itérations pour V_C , et 1 pour V_{xc} .
 - ▶ Étape **DIS** $\implies O((m_1 + m_2) N)$ opérations pour un produit matrice/vecteur.
 - ▶ Étape **DIAG** \implies quelques centaines de produits matrice/vecteur.
- Sur de petits atomes:
 - ▶ Quelques itérations autocohérentes (< 5).
 - ▶ Décroissance de l'énergie E^n au cours des itérations.
 - ▶ Énergies fondamentales plus basses que les énergies attendues: facteur 2 par rapport à d'autres simulations (*CPMD*).

- Deux méthodes pour résoudre l'équation de Poisson (*Goedecker Chauvin 03*).
- Construction de la matrice de rigidité par une méthode combinant méthode de collocation et formulation de Galerkin.
 - ▶ Pour traiter le potentiel non linéaire.
 - ▶ Méthode linéaire en fonction de la discrétisation **et du support des fonctions de base**.
 - ▶ Utilisable pour d'autres types de fonctions de base.
- Résolution des équations de la DFT dans l'approximation de la LDA.
- Mise en évidence de l'intérêt des ondelettes dans le calcul de structures électroniques.

Perspectives

- Amélioration de la méthode: approximation des potentiels, convergence de l'algorithme autocohérent.
- Comparaison avec les méthodes existantes.
- Méthode adaptative: analyse de la compressibilité des opérateurs potentiels, et mise en œuvre d'un solveur de la DFT avec les orbitales exprimées en base d'ondelettes.
- Preuve mathématique pour l'erreur d'approximation des énergies.

Problème ouvert:

- Analyse fonctionnelle de la DFT: trouver un critère sur V_{xc} pour l'existence et l'unicité d'une solution aux équations de Kohn et Sham.