

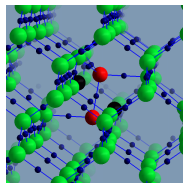
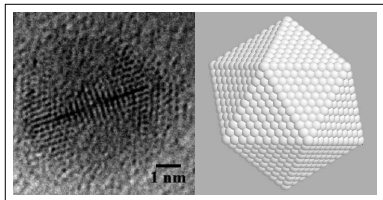
Construction de matrices de rigidité approchées pour des opérateurs non linéaires par méthode de collocation.

Claire Chauvin

Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses, CNRS Grenoble

30 mai 2006

- Math. appli.: Prof. V. Perrier (LMC/IMAG), Prof. R. Schneider (Kiel - Allemagne).
- Simulation atomistique: Prof. S. Goedecker, Dr. T. Deutsch (CEA).



1 État fondamental d'un système atomique

- ▶ Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
- ▶ Détermination des opérateurs potentiels
- ▶ Algorithme de résolution
- ▶ Références

2 Mise en œuvre de la méthode

- ▶ Fonctions de base
- ▶ 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

- M noyaux atomiques $\{Z_\alpha, R_\alpha\}_{1 \leq \alpha \leq M}$ fixés dans \mathbb{R}^3 .
- $2N$ électrons, N_o niveaux d'énergie.
 - ▶ nombre d'occupation n_i , $0 \leq n_i \leq 1$, $\sum_{i=1}^{N_o} n_i = N$.
 - ▶ orbitale $\psi_i \in H^1(\mathbb{R}^3)$, et $\langle \psi_i, \psi_j \rangle = \delta_{i,j}, \forall i, j = 1, \dots, N_o$.

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

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

1. Détermination des opérateurs potentiels

Problème

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

Trouver $D \in P$ qui minimise:

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

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

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

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

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

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

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) (Slater 51):

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

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

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

- 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

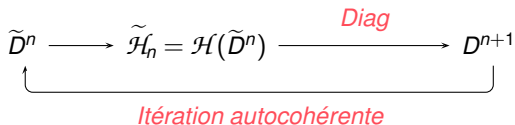
- Opérateur de Fock

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

- Équations de Kohn et Sham:

$$\mathcal{H}(D)\psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \forall i = 1, \dots, N_o.$$

- Algorithme autocohérent:



1. Références

Utilisation de bases d'ondelettes

- Fischer et Desfranceschi (1993).
- 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.
- Harrison, Fann et al. (2003-2004).
 - ▶ *Multiwavelets*, système résolu sous forme intégrale.

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
- ▶ 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

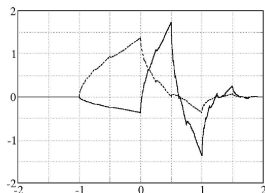
Analyses multirésolutions biorthogonale et orthogonale de $L^2(\mathbb{T})$

Orbitales $\psi_i \in \mathbb{V}_J^t$: $\psi_i = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_J} c_{J,\mathbf{k}} \Phi_{J,\mathbf{k}}$, $c_{J,\mathbf{k}} = \langle \psi_i | \Phi_{J,\mathbf{k}} \rangle$.

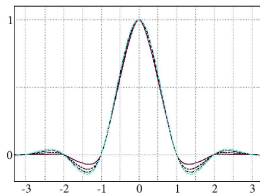
Potentiels $V \in \mathbb{V}_J^t$: $V = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_J} v_{J,\mathbf{k}} \Theta_{J,\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_J} V(\mathbf{k}/2^{3J}) \Theta_{J,\mathbf{k}}$, $v_{J,\mathbf{k}} = \langle V | \tilde{\Theta}_{J,\mathbf{k}} \rangle$.

- $\mathbb{T} = (\mathbb{R}/\mathbb{Z})^3$, $\Omega_J = [0, \dots, 2^J - 1]^3$.
- Produits tensoriels de fonctions de base 1D périodiques.
- Dilatation du domaine: de \mathbb{T} à $(\mathbb{R}/L\mathbb{Z})^3$ par adimensionnalisation.

$\phi_{0,0}$ Daubechies avec $m = 4$.



Fonction d'échelle $\theta_{0,0}$



2. Fonctions de base

Décomposition en ondelettes

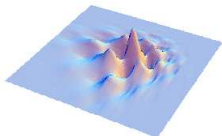
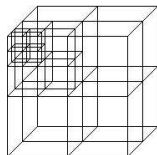
$$f = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_{J_0}} \langle f, \Phi_{J_0, \mathbf{k}} \rangle \Phi_{J_0, \mathbf{k}} + \sum_{\varepsilon=1}^7 \sum_{j=J_0}^{J-1} \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_j} \langle f, \Psi_{j, \mathbf{k}}^{(\varepsilon)} \rangle \Psi_{j, \mathbf{k}}^{(\varepsilon)}.$$

Propriété: $\Psi_{J, \mathbf{k}}$ a m_1 moments nuls:

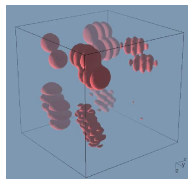
$$\int_{\mathbb{T}} x^n \Psi_{J, \mathbf{k}}(x) dx = 0, \quad n = 0, m_1 - 1.$$

m_2 moments nuls pour $\tilde{\zeta}_{j, \mathbf{k}}$.

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



Coupe d'ondelette 3D



Transformée en ondelettes de la densité électronique de H_2 .

2. Fonctions de base

Changement de base

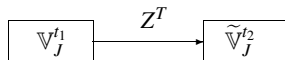
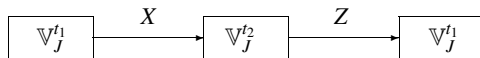
Définition (Opérateur de transfert)

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

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

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

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



2. Fonctions de base

Exemple

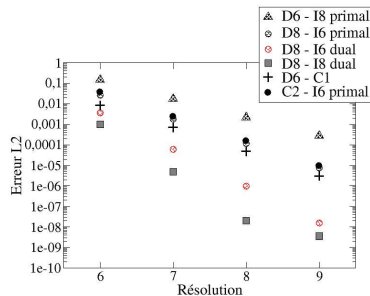
Soit $f \in \mathbb{V}_J^{t_2}$, de coefficients D :

1 Primal

- ▶ Passages successifs dans $\mathbb{V}_J^{t_1}$ et $\mathbb{V}_J^{t_2}$.
- ▶ Erreur $\|D - (ZX)^n D\|_{l_2}$.

2 Dual

- ▶ Passages successifs dans $\mathbb{V}_J^{t_1}$ et $\tilde{\mathbb{V}}_J^{t_2}$.
- ▶ Erreur $\|D - (X^T Z^T)^n D\|_{l_2}$.



1 État fondamental d'un système atomique

- ▶ Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
- ▶ Détermination des opérateurs potentiels
- ▶ Algorithme de résolution
- ▶ Références

2 Mise en œuvre de la méthode

- ▶ Fonctions de base
- ▶ 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. Construction de la matrice de rigidité

Définition (Produit)

Soit \mathbb{P} , pour $N = 2^{3J}$:

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_N(\mathbb{R}) \times \mathcal{M}_N(\mathbb{R}) &\longrightarrow \mathcal{M}_N(\mathbb{R}) \\ C, D &\longmapsto P = \mathbb{P}(C, D), \text{ avec } P_{\mathbf{k}} = C_{\mathbf{k}} D_{\mathbf{k}} \quad \forall \mathbf{k} \in \Omega_J. \end{aligned}$$

- $\Psi_i = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_J} c_{J,\mathbf{k}}^i \Phi_{J,\mathbf{k}}$ pour $i = 1, \dots, N_o$.

Coefficients $C^i = \{c_{J,\mathbf{k}}^i\}_{\mathbf{k} \in \Omega_J}$.

- Densité** ρ : $R = \sum_{i=1}^{N_o} n_i X \mathbb{P}(C^i, C^i)$, exprimée dans $\mathbb{V}_J^{t_2}$:

$$\rho = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_J} r_{J\mathbf{k}} \Theta_{J,\mathbf{k}}.$$

- Hamiltonien**:

$$\mathcal{H}[\rho] = -\frac{1}{2} \Delta + V + V_C(\rho) + V_{xc}(\rho) = -\frac{1}{2} \Delta + V_{KS}.$$

2. Construction de la matrice de rigidité

- V_C dans $\mathbb{V}_J^{\ell_2}$: équation de Poisson (*Goedecker Chauvin 03*):

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

- Échange-corrélation $V_{xc}(x_{J,\mathbf{k}})$ pour tout $x_{J,\mathbf{k}}$, $\mathbf{k} \in \Omega_J$.
- Interaction avec les noyaux V .

⇒ Potentiel de Kohn et Sham aux points:

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

Puis on interpole V_{KS} dans $\mathbb{V}_J^{\ell_2}$:

$$V_{KS} = 2^{-3J/2} \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_J} V_{KS}(x_{J,\mathbf{k}}) \Theta_{J,\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

2. Construction de la matrice de rigidité

Formulation de Galerkin

$$\begin{aligned}\mathbb{H} C^i &= \varepsilon_i C^i, \quad \mathbb{H} = \mathbb{A} + \mathbb{B} \\ \mathbb{A}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} &= \frac{1}{2L^2} \int_{\mathbb{T}} \nabla \Phi_{J, \mathbf{k}} \nabla \Phi_{J, \mathbf{k}'} \, d\mathbf{r}, \\ \mathbb{B}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} &= \int_{\mathbb{T}} \Phi_{J, \mathbf{k}} V_{KS} \Phi_{J, \mathbf{k}'} \, d\mathbf{r} \\ &= 2^{-3J/2} \sum_{\mathbf{k}'' \in \Omega_J} V_{KS}(x_{J, \mathbf{k}''}) \underbrace{\int_{\mathbb{T}} \Phi_{J, \mathbf{k}} \Theta_{J, \mathbf{k}''} \Phi_{J, \mathbf{k}'} \, d\mathbf{r}}_{\text{Coefficient de connection}}.\end{aligned}$$

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

$ \mathbf{T}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') $	$> 10^{-4}$	$> 10^{-8}$	$> 10^{-11}$	$> 10^{-16}$
#	684	9420	14980	12475

Distribution des coeff de \mathbf{T} selon leur magnitude. $t_1 = D4$ et $t_2 = I8$.

2. Construction de la matrice de rigidité

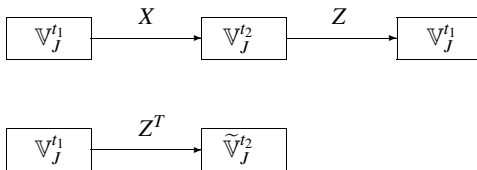
Approximation de \mathbb{B}

- Méthode 1:

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

- Méthode 2:

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

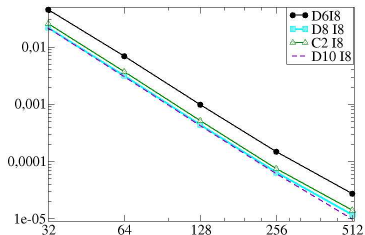
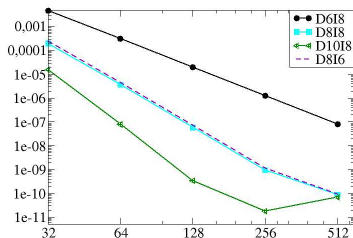


2. Tests de la méthode pour des hamiltoniens linéaires

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

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

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

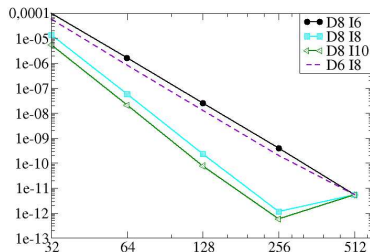
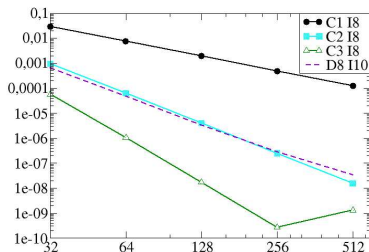


Calcul de l'erreur en 3D pour l'oscillateur harmonique et l'hydrogène.

2. Tests de la méthode pour des hamiltoniens linéaires

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

Oscillateur harmonique

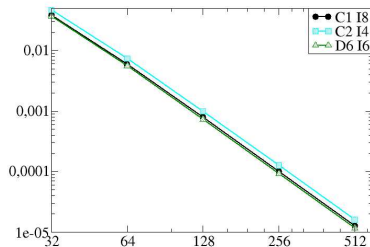
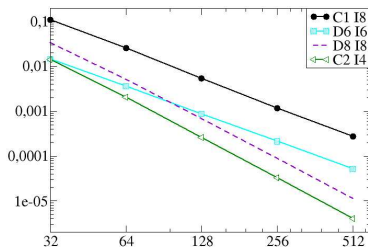


Atout: complexité linéaire par rapport à $\dim \mathbb{V}_{J+1}^{t_2}$ et par rapport aux supports de ϕ et θ .

2. Tests de la méthode pour des hamiltoniens linéaires

- Énergie potentielle: $e_{p_1} = \frac{(C^1)^T \mathbb{B} C^1}{(C^1)^T C^1}$
- 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 $\dim \mathbb{V}_J^{t_2}$ 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
- ▶ Références

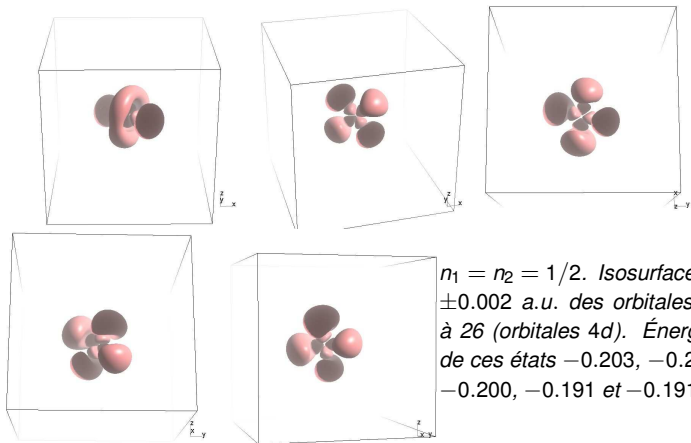
2 Mise en œuvre de la méthode

- ▶ Fonctions de base
- ▶ 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. 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. 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:

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

# Ψ_1	erreur sur e_{cin}	erreur sur e_p
36700 (86%)	$0.2 \cdot 10^{-7}$	$0.3 \cdot 10^{-8}$
7864 (97%)	$0.6 \cdot 10^{-5}$	$0.8 \cdot 10^{-7}$
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. Convergence de l'algorithme

- Complexité, avec $N = 2^{3(J+1)}$:
 - ▶ $O(N)$ itérations pour V_C , et 1 pour V_{xc} .
 - ▶ $O((m_1 + m_2) N)$ opérations pour un produit matrice/vecteur.
 - ▶ Diagonalisation: qq 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*).

Résultats

- 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.
- Mise en évidence de l'intérêt des ondelettes dans le calcul de structures électroniques.