



Méthode de récursion utilisant la formule de Trotter en calcul de structures électroniques

Stéphane Le Roux, Gilles Zérah

C.E.A.



1. Introduction : calcul de structures électroniques
2. La méthode de récursion
3. Estimation théorique des erreurs
4. Etude pratique : gaz d'électron
5. Etude pratique : CFC d'hélium
6. Conclusion



1. **Introduction : calcul de structures électroniques**
2. La méthode de récursion
3. Estimation théorique des erreurs
4. Etude pratique : gaz d'électron
5. Etude pratique : CFC d'hélium
6. Conclusion

Calcul de structure électronique



Description la plus fondamentale de la matière : système composé d'électrons et d'ions.

Calcul de structure électronique



Description la plus fondamentale de la matière : système composé d'électrons et d'ions.

Théorème de Hohenberg et Kohn : toutes les grandeurs thermodynamiques du système (pression, etc.) sont fonctions uniquement de la densité électronique $\rho(r)$.

Calcul de structure électronique



Description la plus fondamentale de la matière : système composé d'électrons et d'ions.

Théorème de Hohenberg et Kohn : toutes les grandeurs thermodynamiques du système (pression, etc.) sont fonctions uniquement de la densité électronique $\rho(r)$.

Selon le théorème de Kohn et Sham, ρ peut être calculé par résolution d'une équation aux valeurs propres de type équation de Schrödinger :

$$H\psi_i = \left(-\frac{\Delta}{2} + V(r) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

Où V est un potentiel effectif, Δ le laplacien

Calcul de structure électronique



Description la plus fondamentale de la matière : système composé d'électrons et d'ions.

Théorème de Hohenberg et Kohn : toutes les grandeurs thermodynamiques du système (pression, etc.) sont fonctions uniquement de la densité électronique $\rho(r)$.

Selon le théorème de Kohn et Sham, ρ peut être calculé par résolution d'une équation aux valeurs propres de type équation de Schrödinger :

$$H\psi_i = \left(-\frac{\Delta}{2} + V(r) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

$$\rho(r) = 2 \sum_i f(\epsilon_i) |\psi_i(r)|^2$$

Où V est un potentiel effectif, Δ le laplacien et f est la distribution de Fermi-Dirac.

Calcul de structure électronique



Problématique : cas d'une température élevée.

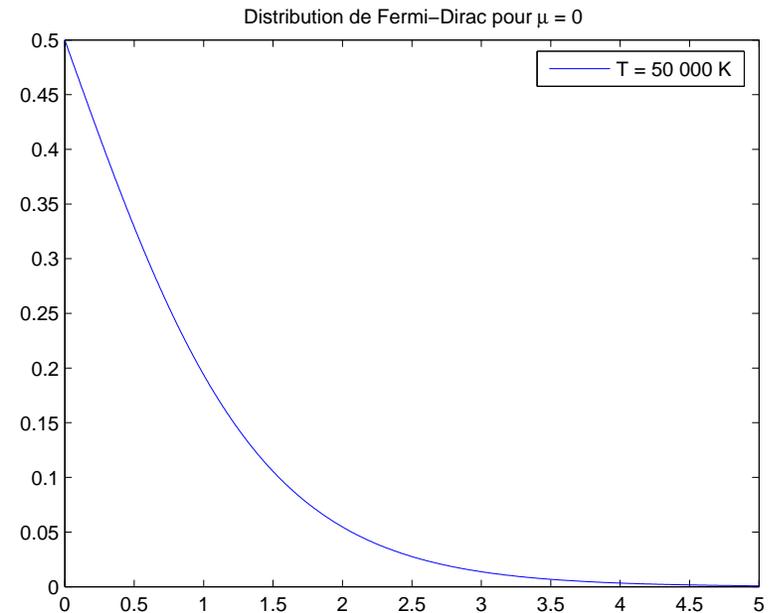
$$\left(-\frac{\Delta}{2} + V(r) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

$$\rho(r) = 2 \sum_i f(\epsilon_i) |\psi_i(r)|^2$$

f est la distribution de Fermi-Dirac :

$$f(\epsilon_i) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon_i - \mu)}}$$

Où β est l'inverse de la température et μ le potentiel chimique.



Calcul de structure électronique



Problématique : cas d'une température élevée.

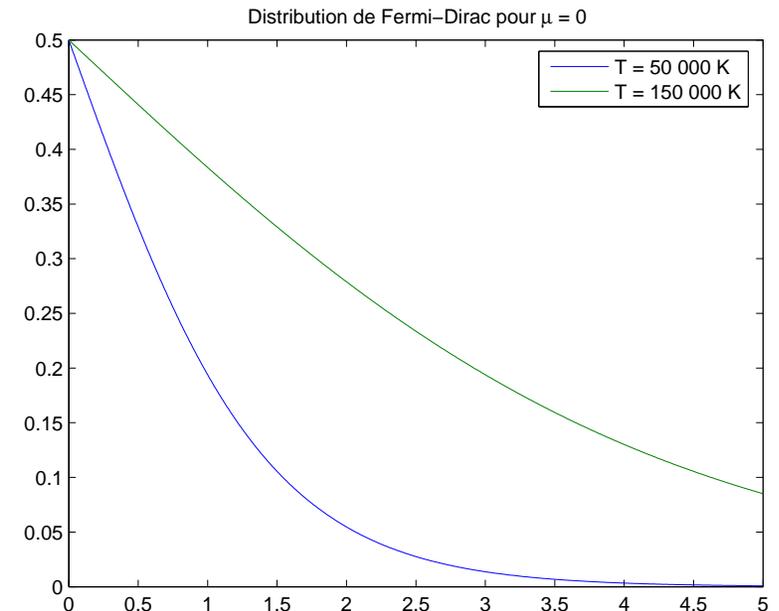
$$\left(-\frac{\Delta}{2} + V(r) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

$$\rho(r) = 2 \sum_i f(\epsilon_i) |\psi_i(r)|^2$$

f est la distribution de Fermi-Dirac :

$$f(\epsilon_i) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon_i - \mu)}}$$

Où β est l'inverse de la température et μ le potentiel chimique.



Calcul de structure électronique

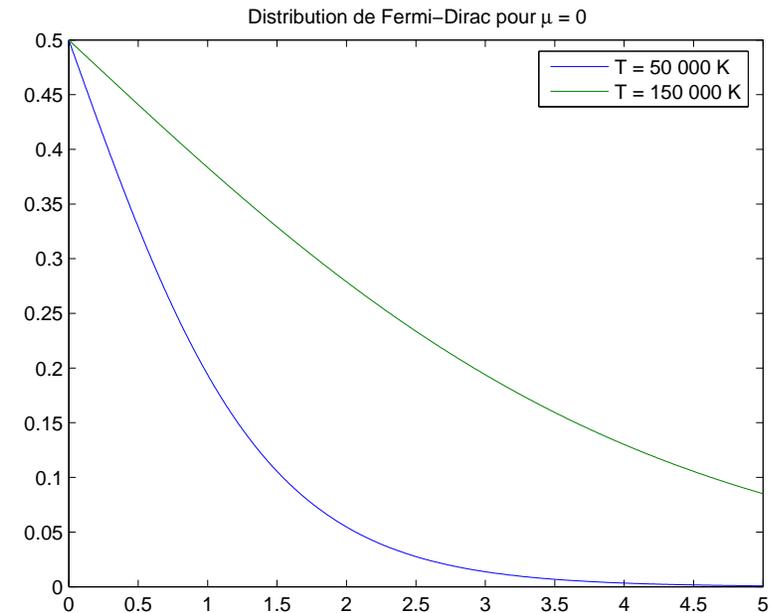


Problématique : cas d'une température élevée.

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + V(r) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

$$\rho(r) = 2 \sum_i f(\epsilon_i) |\psi_i(r)|^2$$

Difficulté à haute température : f tend lentement vers 0.



Calcul de structure électronique



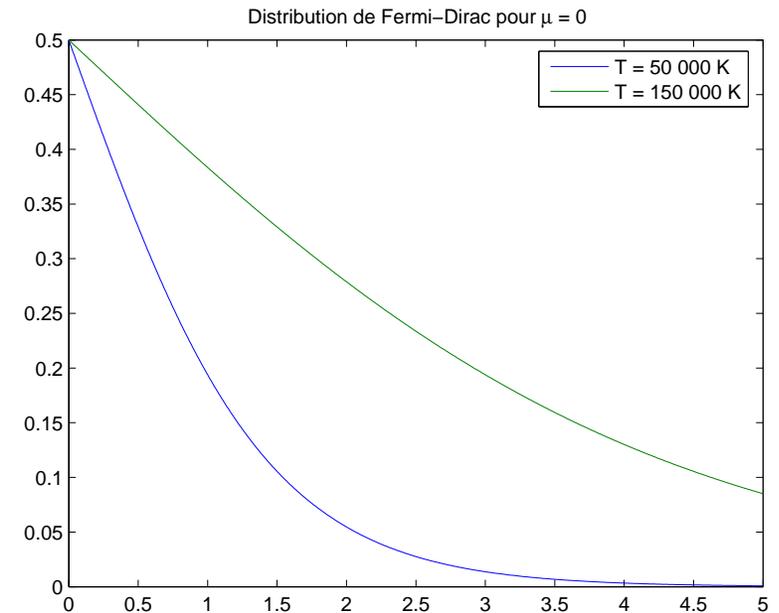
Problématique : cas d'une température élevée.

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + V(r) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

$$\rho(r) = 2 \sum_i f(\epsilon_i) |\psi_i(r)|^2$$

Difficulté à haute température : f tend lentement vers 0.

→ besoin d'un grand nombre de valeurs propres.



Calcul de structure électronique



Problématique : cas d'une température élevée.

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + V(r) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

$$\rho(r) = 2 \sum_i f(\epsilon_i) |\psi_i(r)|^2$$

→ mise au point de méthodes calculant directement la densité, sans passer par le calcul d'orbitales.



1. Introduction : calcul de structures électroniques
2. **La méthode de récursion**
3. Estimation théorique des erreurs
4. Etude pratique : gaz d'électron
5. Etude pratique : CFC d'hélium
6. Conclusion

Méthode de récursion



La densité électronique peut aussi s'écrire :

$$\rho = 2 \sum_i f(\epsilon_i) |\psi_i(r)|^2$$

Méthode de récursion



La densité électronique peut aussi s'écrire :

$$\begin{aligned}\rho &= 2 \sum_i f(\epsilon_i) |\psi_i(r)|^2 \\ &= 2 \sum_i f(\epsilon_i) \psi_i(r) \psi_i^*(r)\end{aligned}$$

Méthode de récursion



La densité électronique peut aussi s'écrire :

$$\begin{aligned}\rho &= 2 \sum_i f(\epsilon_i) |\psi_i(r)|^2 \\ &= 2 \sum_i f(\epsilon_i) \psi_i(r) \psi_i^*(r) \\ &= 2 \sum_i f(\epsilon_i) \langle \delta_r | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \delta_r \rangle\end{aligned}$$

Méthode de récursion



La densité électronique peut aussi s'écrire :

$$\begin{aligned}\rho &= 2 \sum_i f(\epsilon_i) |\psi_i(r)|^2 \\ &= 2 \sum_i f(\epsilon_i) \psi_i(r) \psi_i^*(r) \\ &= 2 \sum_i f(\epsilon_i) \langle \delta_r | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \delta_r \rangle \\ &= 2 \langle \delta_r | f(H) | \delta_r \rangle\end{aligned}$$

Méthode de récursion



La densité électronique peut aussi s'écrire :

$$\begin{aligned}\rho &= 2 \sum_i f(\epsilon_i) |\psi_i(r)|^2 \\ &= 2 \sum_i f(\epsilon_i) \psi_i(r) \psi_i^*(r) \\ &= 2 \sum_i f(\epsilon_i) \langle \delta_r | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \delta_r \rangle \\ &= 2 \langle \delta_r | f(H) | \delta_r \rangle \\ &= 2 \langle \delta_r | (1 + e^{\beta(H-\mu)})^{-1} | \delta_r \rangle\end{aligned}$$

Méthode de récursion



La densité électronique peut aussi s'écrire :

$$\begin{aligned}\rho &= 2 \sum_i f(\epsilon_i) |\psi_i(r)|^2 \\ &= 2 \sum_i f(\epsilon_i) \psi_i(r) \psi_i^*(r) \\ &= 2 \sum_i f(\epsilon_i) \langle \delta_r | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \delta_r \rangle \\ &= 2 \langle \delta_r | f(H) | \delta_r \rangle \\ &= 2 \langle \delta_r | (1 + e^{\beta(H-\mu)})^{-1} | \delta_r \rangle\end{aligned}$$

La méthode de récursion permet de calculer un élément diagonal de l'inverse d'une matrice, à partir de sa forme tridiagonale.

Méthode de récursion



Si M s'écrit dans une base (u_0, u_1, \dots) :

$$M = \begin{bmatrix} a_0 \end{bmatrix}$$

Alors $\langle u_0 | (z - M)^{-1} | u_0 \rangle$ s'exprime sous la forme d'une fraction :

$$\langle u_0 | (z - M)^{-1} | u_0 \rangle = \frac{1}{z - a_0}$$

Méthode de récursion



Si M s'écrit dans une base (u_0, u_1, \dots) :

$$M = \begin{bmatrix} a_0 & b_1 \\ b_1 & a_1 \end{bmatrix}$$

Alors $\langle u_0 | (z - M)^{-1} | u_0 \rangle$ s'exprime sous la forme d'une fraction :

$$\langle u_0 | (z - M)^{-1} | u_0 \rangle = \frac{1}{z - a_0 - \frac{b_1^2}{z - a_1}}$$

Méthode de récursion



Si M s'écrit dans une base (u_0, u_1, \dots) :

$$M = \begin{bmatrix} a_0 & b_1 & \\ b_1 & a_1 & b_2 \\ & b_2 & a_2 \end{bmatrix}$$

Alors $\langle u_0 | (z - M)^{-1} | u_0 \rangle$ s'exprime sous la forme d'une fraction :

$$\langle u_0 | (z - M)^{-1} | u_0 \rangle = \frac{1}{z - a_0 - \frac{b_1^2}{z - a_1 - \frac{b_2^2}{z - a_2}}}$$

Méthode de récursion



Si M s'écrit dans une base (u_0, u_1, \dots) :

$$M = \begin{bmatrix} a_0 & b_1 & & \\ b_1 & a_1 & b_2 & \\ & b_2 & a_2 & \ddots \\ & & \ddots & \ddots \end{bmatrix}$$

Alors $\langle u_0 | (z - M)^{-1} | u_0 \rangle$ s'exprime sous la forme d'une fraction continue :

$$\langle u_0 | (z - M)^{-1} | u_0 \rangle = \frac{1}{z - a_0 - \frac{b_1^2}{z - a_1 - \frac{b_2^2}{z - a_2 - \ddots}}}$$

Méthode de récursion



Conséquence :

$$\rho = \langle \delta_r | (1 + e^{\beta(H-\mu)})^{-1} | \delta_r \rangle$$

En mettant $e^{\beta(H-\mu)}$ sous forme tridiagonale par une méthode de Lanczos, ρ peut être exprimé sous forme d'une fraction continue.

Méthode de récursion



Conséquence :

$$\rho = \langle \delta_r | (1 + e^{\beta(H-\mu)})^{-1} | \delta_r \rangle$$

En mettant $e^{\beta(H-\mu)}$ sous forme tridiagonale par une méthode de Lanczos, ρ peut être exprimé sous forme d'une fraction continue.

Défaut : l'opérateur $e^{\beta(H-\mu)}$ utilisé dans cette méthode est non borné.

Méthode de récursion



Solution (formelle) :

$$\frac{1}{1 + e^{\beta(x-\mu)}} = 1 - \frac{1}{1 + e^{-\beta(x-\mu)}}$$

Donc :

$$\rho = \langle \delta_r | 1 | \delta_r \rangle - \langle \delta_r | (1 + e^{-\beta(H-\mu)})^{-1} | \delta_r \rangle$$

Méthode de récursion



Solution (formelle) :

$$\frac{1}{1 + e^{\beta(x-\mu)}} = 1 - \frac{1}{1 + e^{-\beta(x-\mu)}}$$

Donc :

$$\rho = \langle \delta_r | 1 | \delta_r \rangle - \langle \delta_r | (1 + e^{-\beta(H-\mu)})^{-1} | \delta_r \rangle$$

Avantage : l'opérateur $e^{-\beta(H-\mu)}$ est compact.

Méthode de récursion



Solution (formelle) :

$$\frac{1}{1 + e^{\beta(x-\mu)}} = 1 - \frac{1}{1 + e^{-\beta(x-\mu)}}$$

Donc :

$$\rho = \langle \delta_r | 1 | \delta_r \rangle - \langle \delta_r | (1 + e^{-\beta(H-\mu)})^{-1} | \delta_r \rangle$$

Avantage : l'opérateur $e^{-\beta(H-\mu)}$ est compact.

Problème : $\langle \delta_r | 1 | \delta_r \rangle$ et $\langle \delta_r | (1 + e^{-\beta(H-\mu)})^{-1} | \delta_r \rangle$ ne sont en fait pas définis.

Méthode de récursion



Solution :

$$\frac{1}{1 + e^{\beta(x-\mu)}} = 1 - \frac{1}{1 + e^{-\beta(x-\mu)}}$$

Donc :

$$\rho = \lim_{h \rightarrow 0} \langle u^h | 1 | u^h \rangle - \langle u^h | (1 + e^{-\beta(H-\mu)})^{-1} | u^h \rangle$$

Avantage : l'opérateur $e^{-\beta(H-\mu)}$ est compact.

Problème : $\langle \delta_r | 1 | \delta_r \rangle$ et $\langle \delta_r | (1 + e^{-\beta(H-\mu)})^{-1} | \delta_r \rangle$ ne sont en fait pas définis. En pratique, ce n'est pas gênant, car dans le cas discret les calculs sont faits avec une approximation u^h de δ_r .

Méthode de récursion



Calcul de :

$$\langle u^h | \left(1 + e^{-\beta(H-\mu)} \right)^{-1} | u^h \rangle$$

Pour appliquer l'algorithme de Lanczos à $e^{-\beta(H-\mu)}$, il faut à chaque itération calculer $e^{-\beta H} |u_i\rangle = e^{-\beta(\frac{\Delta}{2} + V)} |u_i\rangle$

Méthode de récursion



Calcul de :

$$\langle u^h | \left(1 + e^{-\beta(H-\mu)} \right)^{-1} | u^h \rangle$$

Pour appliquer l'algorithme de Lanczos à $e^{-\beta(H-\mu)}$, il faut à chaque itération calculer $e^{-\beta H} |u_i\rangle = e^{-\beta(\frac{\Delta}{2}+V)} |u_i\rangle$

Si la température est suffisamment élevée (c'est-à-dire β proche de 0), nous pouvons appliquer directement la formule de Trotter :

$$e^{-\beta(-\frac{\Delta}{2}+V)} = e^{-\beta\frac{V}{2}} e^{\beta\frac{\Delta}{2}} e^{-\beta\frac{V}{2}} + o\left(\beta^4 |\nabla V|^2\right)$$

Méthode de récursion



Calcul de :

$$\langle u^h | \left(1 + e^{-\beta(H-\mu)} \right)^{-1} | u^h \rangle$$

Pour appliquer l'algorithme de Lanczos à $e^{-\beta(H-\mu)}$, il faut à chaque itération calculer $e^{-\beta H} |u_i\rangle = e^{-\beta(\frac{\Delta}{2}+V)} |u_i\rangle$

Si la température est suffisamment élevée (c'est-à-dire β proche de 0), nous pouvons appliquer directement la formule de Trotter :

$$e^{-\beta(-\frac{\Delta}{2}+V)} = e^{-\beta\frac{V}{2}} e^{\beta\frac{\Delta}{2}} e^{-\beta\frac{V}{2}} + o\left(\beta^4 |\nabla V|^2\right)$$

- $e^{-\beta\frac{V}{2}} |u\rangle$ est une multiplication de deux fonctions.

Méthode de récursion



Calcul de :

$$\langle u^h | \left(1 + e^{-\beta(H-\mu)} \right)^{-1} | u^h \rangle$$

Pour appliquer l'algorithme de Lanczos à $e^{-\beta(H-\mu)}$, il faut à chaque itération calculer $e^{-\beta H} |u_i\rangle = e^{-\beta(\frac{\Delta}{2}+V)} |u_i\rangle$

Si la température est suffisamment élevée (c'est-à-dire β proche de 0), nous pouvons appliquer directement la formule de Trotter :

$$e^{-\beta(-\frac{\Delta}{2}+V)} = e^{-\beta\frac{V}{2}} e^{\beta\frac{\Delta}{2}} e^{-\beta\frac{V}{2}} + o\left(\beta^4 |\nabla V|^2\right)$$

- $e^{-\beta\frac{V}{2}} |u\rangle$ est une multiplication de deux fonctions.
- $e^{\beta\frac{\Delta}{2}} |u\rangle$ est le produit de convolution de u et du noyau de la chaleur.

Méthode de récursion



Calcul de :

$$\langle u^h | \left(1 + e^{-\beta(H-\mu)} \right)^{-1} | u^h \rangle$$

Pour appliquer l'algorithme de Lanczos à $e^{-\beta(H-\mu)}$, il faut à chaque itération calculer $e^{-\beta H} |u_i\rangle = e^{-\beta(\frac{\Delta}{2}+V)} |u_i\rangle$

Si la température est suffisamment élevée (c'est-à-dire β proche de 0), nous pouvons appliquer directement la formule de Trotter :

$$e^{-\beta(-\frac{\Delta}{2}+V)} = e^{-\beta\frac{V}{2}} e^{\beta\frac{\Delta}{2}} e^{-\beta\frac{V}{2}} + o\left(\beta^4 |\nabla V|^2\right)$$

- $e^{-\beta\frac{V}{2}} |u\rangle$ est une multiplication de deux fonctions.
- $e^{\beta\frac{\Delta}{2}} |u\rangle$ est le produit de convolution de u et du noyau de la chaleur.

Si la température n'est pas assez élevée : il faut "l'augmenter numériquement" (tout en tout en calculant la même chose bien sûr !)

Méthode de récursion



Calcul de :

$$\langle u^h | \left(1 + e^{-\beta(H-\mu)} \right)^{-1} | u^h \rangle$$

Considérons la formule :

$$\frac{1}{1 + (X^{1/2p})^{2p}} = \frac{1}{2p} \sum_j \frac{z_j}{z_j - X^{1/2p}} \quad \text{avec } z_j = e^{2i\pi \frac{2j+1}{2p}}$$

Méthode de récursion



Calcul de :

$$\langle u^h | \left(1 + e^{-\beta(H-\mu)} \right)^{-1} | u^h \rangle$$

Considérons la formule :

$$\frac{1}{1 + (X^{1/2p})^{2p}} = \frac{1}{2p} \sum_j \frac{z_j}{z_j - X^{1/2p}} \quad \text{avec } z_j = e^{2i\pi \frac{2j+1}{2p}}$$

Appliquons-la à $X = e^{-\beta(H-\mu)}$:

Méthode de récursion



Calcul de :

$$\langle u^h | \left(1 + e^{-\beta(H-\mu)}\right)^{-1} | u^h \rangle$$

Considérons la formule :

$$\frac{1}{1 + (X^{1/2p})^{2p}} = \frac{1}{2p} \sum_j \frac{z_j}{z_j - X^{1/2p}} \quad \text{avec } z_j = e^{2i\pi \frac{2j+1}{2p}}$$

Appliquons-la à $X = e^{-\beta(H-\mu)}$:

$$\left(1 + e^{-\beta(H-\mu)}\right)^{-1} = \frac{1}{2p} \sum_j \frac{z_j}{z_j - \exp\left(-\frac{\beta}{2p}(H - \mu)\right)}$$

Méthode de récursion



Calcul de :

$$\langle u^h | \left(1 + e^{-\beta(H-\mu)}\right)^{-1} | u^h \rangle$$

Considérons la formule :

$$\frac{1}{1 + (X^{1/2p})^{2p}} = \frac{1}{2p} \sum_j \frac{z_j}{z_j - X^{1/2p}} \quad \text{avec } z_j = e^{2i\pi \frac{2j+1}{2p}}$$

Appliquons-la à $X = e^{-\beta(H-\mu)}$:

$$\left(1 + e^{-\beta(H-\mu)}\right)^{-1} = \frac{1}{2p} \sum_j \frac{z_j}{z_j - \exp\left(-\frac{\beta}{2p}(H-\mu)\right)}$$

L'opérateur dont nous avons besoin est désormais $e\left(-\frac{\beta}{2p}(H-\mu)\right)$

Méthode de récursion



Calcul de :

$$\langle u^h | \left(1 + e^{-\beta(H-\mu)} \right)^{-1} | u^h \rangle$$

Considérons la formule :

$$\frac{1}{1 + (X^{1/2p})^{2p}} = \frac{1}{2p} \sum_j \frac{z_j}{z_j - X^{1/2p}} \quad \text{avec } z_j = e^{2i\pi \frac{2j+1}{2p}}$$

Appliquons-la à $X = e^{-\beta(H-\mu)}$:

$$\left(1 + e^{-\beta(H-\mu)} \right)^{-1} = \frac{1}{2p} \sum_j \frac{z_j}{z_j - \exp\left(-\frac{\beta}{2p}(H-\mu)\right)}$$

L'opérateur dont nous avons besoin est désormais $e\left(-\frac{\beta}{2p}(H-\mu)\right)$

Pour p suffisamment grand, nous pouvons utiliser la formule de Trotter.

Méthode de récursion



Calcul de :

$$\langle u^h | \left(1 + e^{-\beta(H-\mu)} \right)^{-1} | u^h \rangle$$

Considérons la formule :

$$\frac{1}{1 + (X^{1/2p})^{2p}} = \frac{1}{2p} \sum_j \frac{z_j}{z_j - X^{1/2p}} \quad \text{avec } z_j = e^{2i\pi \frac{2j+1}{2p}}$$

Appliquons-la à $X = e^{-\beta(H-\mu)}$:

$$\left(1 + e^{-\beta(H-\mu)} \right)^{-1} = \frac{1}{2p} \sum_j \frac{z_j}{z_j - \exp\left(-\frac{\beta}{2p}(H-\mu)\right)}$$

L'opérateur dont nous avons besoin est désormais $e\left(-\frac{\beta}{2p}(H-\mu)\right)$

Pour p suffisamment grand, nous pouvons utiliser la formule de Trotter.



1. Introduction : calcul de structures électroniques
2. La méthode de récursion
3. **Estimation théorique des erreurs**
4. Etude pratique : gaz d'électron
5. Etude pratique : CFC d'hélium
6. Conclusion

Estimation théorique des erreurs



Une des difficultés des méthodes de récursion est de “terminer” la fraction continue.

$$\frac{1}{z - a_0 - \frac{b_1^2}{z - a_1 - \frac{b_2^2}{\ddots}}} \sim F_n = \frac{1}{z - a_0 - \frac{b_1^2}{\ddots \frac{b_n^2}{z - a_{n-1} - T}}}$$

Estimation théorique des erreurs



Une des difficultés des méthodes de récursion est de “terminer” la fraction continue.

$$\frac{1}{z - a_0 - \frac{b_1^2}{z - a_1 - \frac{b_2^2}{\ddots}}} \sim F_n = \frac{1}{z - a_0 - \frac{b_1^2}{\ddots \frac{b_n^2}{z - a_{n-1} - \frac{b_n^2}{z - a_n + T}}}}$$

1. Que choisir comme terminateur T ?

Estimation théorique des erreurs



Une des difficultés des méthodes de récursion est de “terminer” la fraction continue.

$$\frac{1}{z - a_0 - \frac{b_1^2}{z - a_1 - \frac{b_2^2}{\ddots}}} \sim F_n = \frac{1}{z - a_0 - \frac{b_1^2}{\ddots \frac{b_n^2}{z - a_{n-1} - T}}}$$

1. Que choisir comme terminateur T ?
2. A quel rang n la stoppe-t-on ?

Estimation théorique des erreurs



Une des difficultés des méthodes de récursion est de “terminer” la fraction continue.

$$\frac{1}{z - a_0 - \frac{b_1^2}{z - a_1 - \frac{b_2^2}{\ddots}}} \sim F_n = \frac{1}{z - a_0 - \frac{b_1^2}{\ddots \frac{b_n^2}{z - a_{n-1} - T}}}$$

1. Que choisir comme terminateur T ?
2. A quel rang n la stoppe-t-on ?

Estimation théorique des erreurs



$$F_n = \frac{1}{z - a_0 - \frac{b_1^2}{z - a_1 - \frac{b_2^2}{z - a_2 - \dots - \frac{b_n^2}{z - a_n} + T}}}$$

L'opérateur $e^{-\beta(H-\mu)}$ étant compact, les coefficients a_i et b_i tendent vers 0.

Estimation théorique des erreurs



$$F_n = \frac{1}{z - a_0 - \frac{b_1^2}{z - a_1 - \frac{b_2^2}{z - a_2 - \dots - \frac{b_n^2}{z - a_n}}}}$$

L'opérateur $e^{-\beta(H-\mu)}$ étant compact, les coefficients a_i et b_i tendent vers 0.

→ Pas besoin de terminateur.

Estimation théorique des erreurs



$$F_n = \frac{1}{z - a_0 - \frac{b_1^2}{z - a_1 - \frac{b_2^2}{z - a_2 - \dots - \frac{b_n^2}{z - a_n}}}}$$

Nous pouvons trouver une majoration de l'erreur e_n au rang n :

$$e_n \leq \frac{1}{|\operatorname{Im} z|} \frac{\prod_{i=1}^{n+1} b_i}{D_n(z)}$$

Estimation théorique des erreurs



$$F_n = \frac{1}{z - a_0 - \frac{b_1^2}{z - a_1 - \frac{b_2^2}{z - a_2 - \dots - \frac{b_n^2}{z - a_n}}}}$$

Nous pouvons trouver une majoration de l'erreur e_n au rang n :

$$e_n \leq \frac{1}{|\operatorname{Im} z|} \frac{\prod_{i=1}^{n+1} b_i}{D_n(z)}$$

- b_i tend vers 0.

Estimation théorique des erreurs



$$F_n = \frac{1}{z - a_0 - \frac{b_1^2}{z - a_1 - \frac{b_2^2}{z - a_2 - \dots - \frac{b_n^2}{z - a_n}}}}$$

Nous pouvons trouver une majoration de l'erreur e_n au rang n :

$$e_n \leq \frac{1}{|\operatorname{Im} z|} \frac{\prod_{i=1}^{n+1} b_i}{D_n(z)}$$

- b_i tend vers 0.
- D_n le dénominateur de la fraction rationnelle F_n ; il vérifie :
$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{D_{n+1}(z)}{D_n(z)} = z.$$

Estimation théorique des erreurs



$$F_n = \frac{1}{z - a_0 - \frac{b_1^2}{z - a_1 - \frac{b_2^2}{z - a_2 - \dots - \frac{b_n^2}{z - a_n}}}}$$

Nous pouvons trouver une majoration de l'erreur e_n au rang n :

$$e_n \leq \frac{1}{|\operatorname{Im} z|} \frac{\prod_{i=1}^{n+1} b_i}{D_n(z)}$$

- b_i tend vers 0.
- D_n le dénominateur de la fraction rationnelle F_n ; il vérifie :
$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{D_{n+1}(z)}{D_n(z)} = z.$$

Cette majoration est loin d'être optimale : l'erreur est en réalité de l'ordre du carré du majorant.

Calcul de structure électronique



$$F_n = \frac{1}{z - a_0 - \frac{b_1^2}{z - a_1 - \frac{b_2^2}{z - a_2 - \dots - \frac{b_n^2}{z - a_n}}}}$$

Nous pouvons aussi trouver un équivalent à l'infini de l'erreur :

$$e_n = \frac{\prod_{i=1}^{n+1} b_i^2}{D_n(z)D_{n+1}(z)} (1 + O(b_{n+2}^2))$$

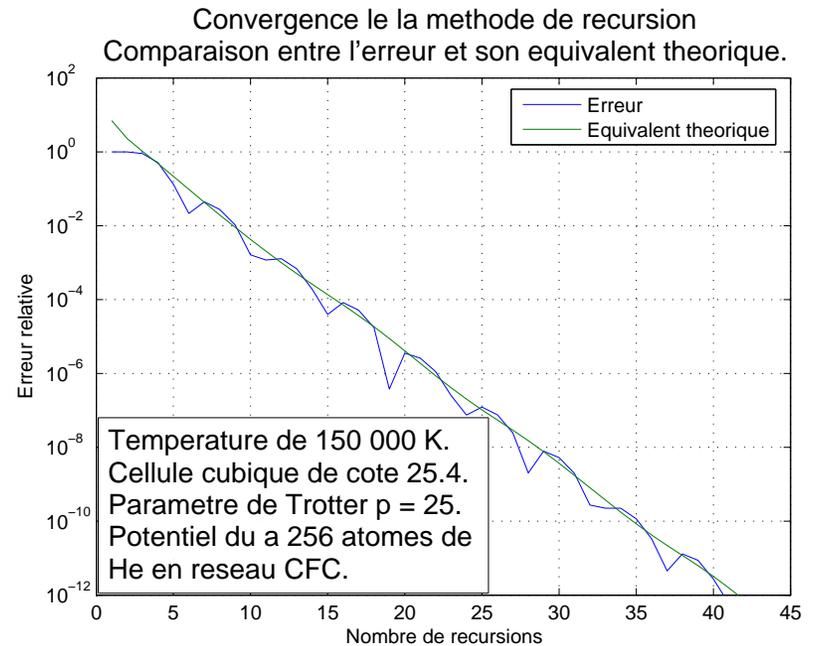
Calcul de structure électronique



$$F_n = \frac{1}{z - a_0 - \frac{b_1^2}{z - a_1 - \frac{b_2^2}{z - a_2 - \dots - \frac{b_n^2}{z - a_n}}}}$$

Nous pouvons aussi trouver un équivalent à l'infini de l'erreur :

$$e_n = \frac{\prod_{i=1}^{n+1} b_i^2}{D_n(z)D_{n+1}(z)} (1 + O(b_{n+2}^2))$$





1. Introduction : calcul de structures électroniques
2. La méthode de récursion
3. Estimation théorique des erreurs
4. **Etude pratique : gaz d'électron**
5. Etude pratique : CFC d'hélium
6. Conclusion

Cas du gaz d'électrons



On considère un gaz d'électrons dans une cellule cubique de côté L avec conditions aux limites périodiques (c'est-à-dire que les fonctions d'onde ψ_i sont périodiques).

Nous pouvons alors calculer théoriquement les fonctions d'ondes, les énergies propres et la densité électronique :

Cas du gaz d'électrons



On considère un gaz d'électrons dans une cellule cubique de côté L avec conditions aux limites périodiques (c'est-à-dire que les fonctions d'onde ψ_i sont périodiques).

Nous pouvons alors calculer théoriquement les fonction d'ondes, les énergies propres et la densité électronique :

$$\begin{aligned}\epsilon_{n_1, n_2, n_3} &= \frac{2\pi^2}{L^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \\ \psi_{n_1, n_2, n_3}(\mathbf{r}) &= e^{i\frac{2\pi}{L}(n_1x + n_2y + n_3z)} \\ \rho &= \frac{1}{L^3} \sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{1}{1 + \exp\left(\beta\left(\frac{2\pi^2}{L^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) - \mu\right)\right)}\end{aligned}$$

Cas du gaz d'électrons



On considère un gaz d'électrons dans une cellule cubique de côté L avec conditions aux limites périodiques (c'est-à-dire que les fonctions d'onde ψ_i sont périodiques).

Nous pouvons alors calculer théoriquement les fonction d'ondes, les énergies propres et la densité électronique :

$$\begin{aligned}\epsilon_{n_1, n_2, n_3} &= \frac{2\pi^2}{L^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \\ \psi_{n_1, n_2, n_3}(\mathbf{r}) &= e^{i\frac{2\pi}{L}(n_1x + n_2y + n_3z)} \\ \rho &= \frac{1}{L^3} \sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{1}{1 + \exp\left(\beta \left(\frac{2\pi^2}{L^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) - \mu\right)\right)}\end{aligned}$$

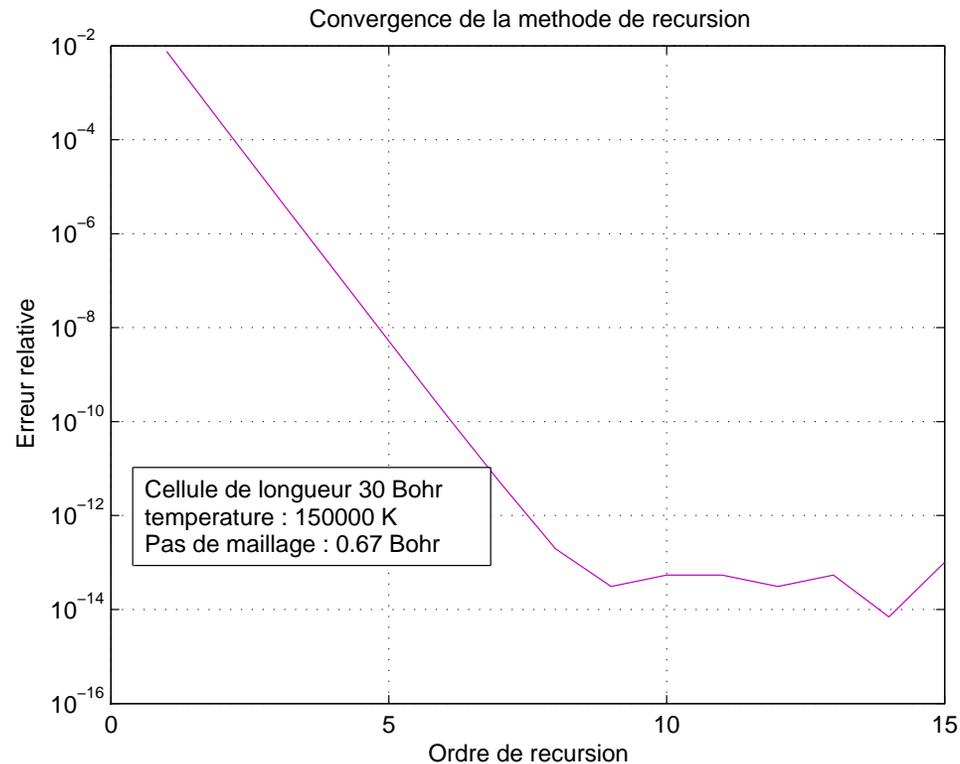
Par la suite, c'est cette formule qui est utilisée pour évaluer la convergence.

Cas du gaz d'électrons



La méthode converge vers le résultat exact, la convergence étant limitée par

1. l'erreur machine.

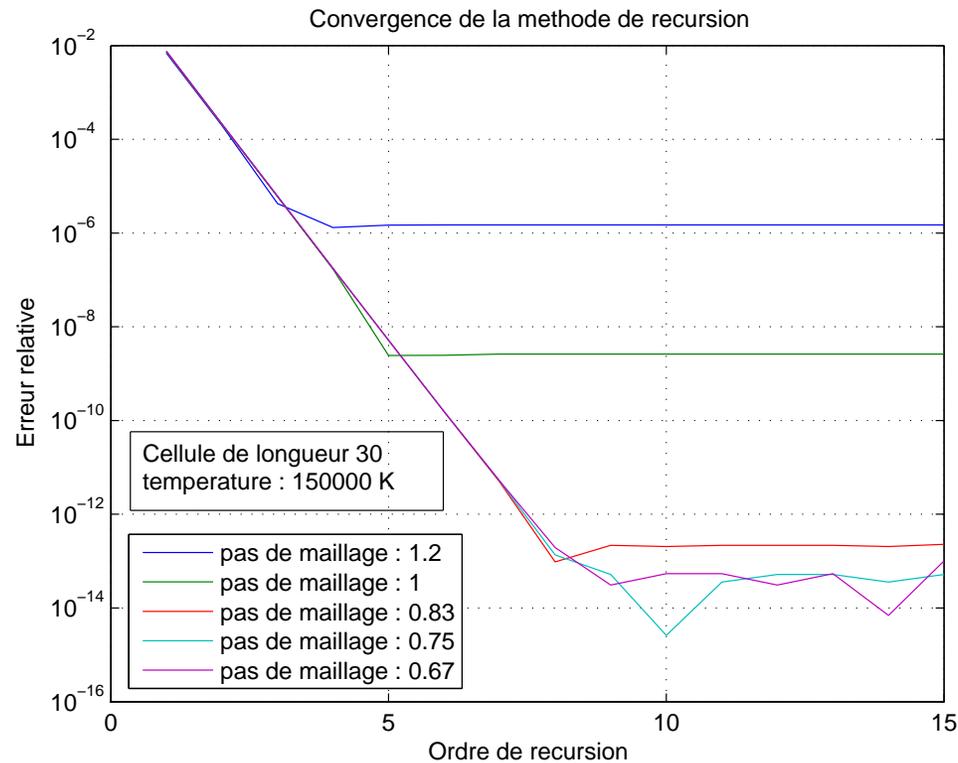


Cas du gaz d'électrons



La méthode converge vers le résultat exact, la convergence étant limitée par

1. l'erreur machine.
2. l'erreur de discrétisation.



Cas du gaz d'électrons



Défaut de la méthode : le calcul de $e^{-\beta(\frac{\Delta}{2})} |u_i\rangle$ coûte cher, en particulier s'il y a un grand nombre de points de discrétisation (c'est un produit de convolution).

Cas du gaz d'électrons



Défaut de la méthode : le calcul de $e^{-\beta(\frac{\Delta}{2})} |u_i\rangle$ coûte cher, en particulier s'il y a un grand nombre de points de discrétisation (c'est un produit de convolution).

Solution : physiquement, la densité en un point ne dépend que du voisinage de ce point.

Cas du gaz d'électrons



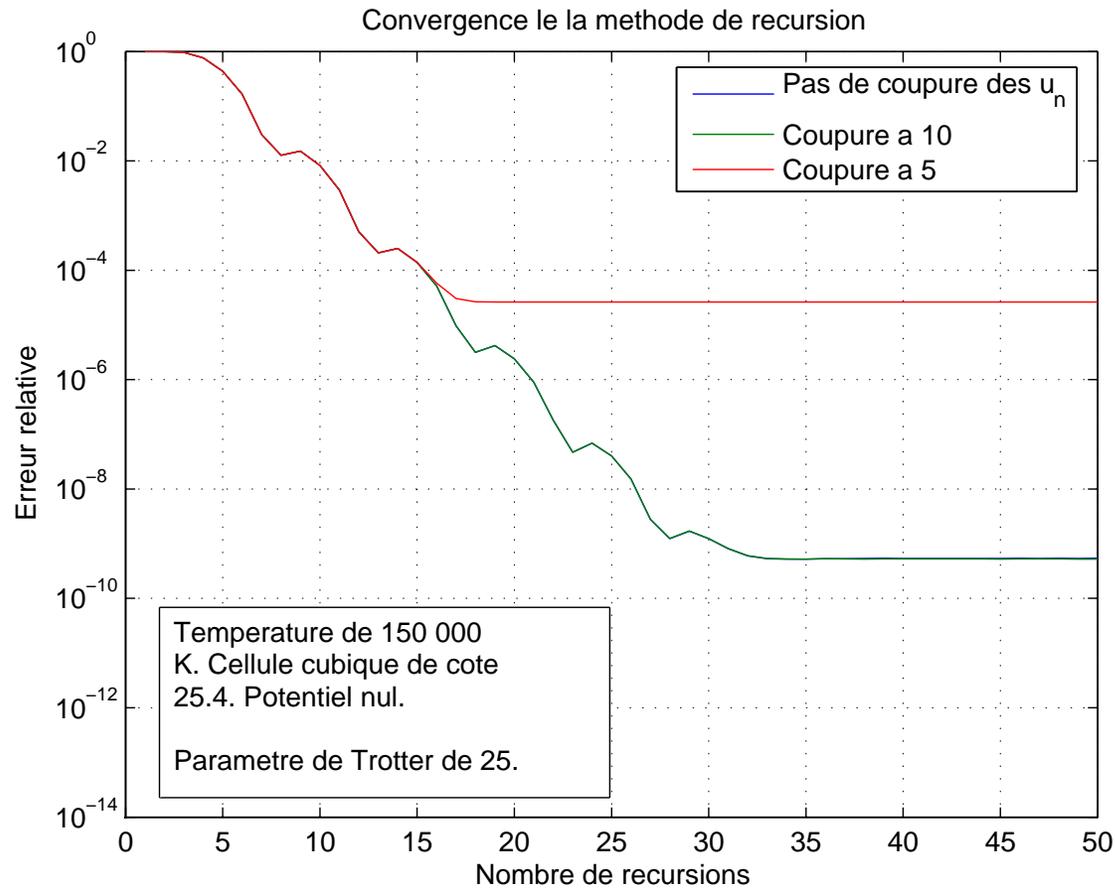
Défaut de la méthode : le calcul de $e^{-\beta(\frac{\Delta}{2})} |u_i\rangle$ coûte cher, en particulier s'il y a un grand nombre de points de discrétisation (c'est un produit de convolution).

Solution : physiquement, la densité en un point ne dépend que du voisinage de ce point. Que ce passe-t-il si on tronque simplement les $|u_i\rangle$ à un voisinage du point considéré ?

Cas du gaz d'électrons



Tronquer la récursion dans un voisinage du point considéré ne réduit que la précision maximale, mais pas la vitesse de convergence.





1. Introduction : calcul de structures électroniques
2. La méthode de récursion
3. Estimation théorique des erreurs
4. Etude pratique : gaz d'électron
5. Etude pratique : CFC d'hélium
6. Conclusion

CFC d'hélium



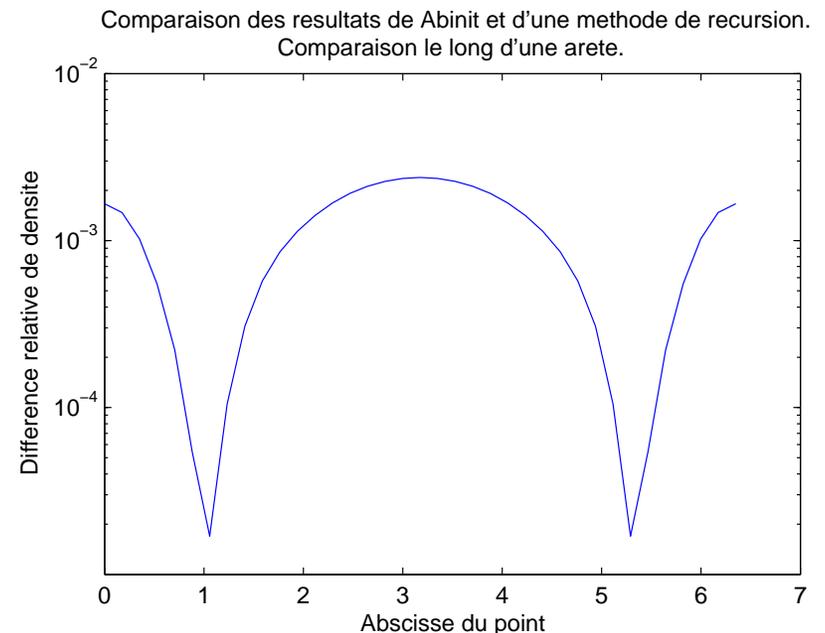
Les tests suivants ont été réalisés sur une cellule cubique de côté 25.4 et contenant 256 atomes d'hélium en réseau cubique face centrée.

CFC d'hélium



Les tests suivants ont été réalisés sur une cellule cubique de côté 25.4 et contenant 256 atomes d'hélium en réseau cubique face centrée.

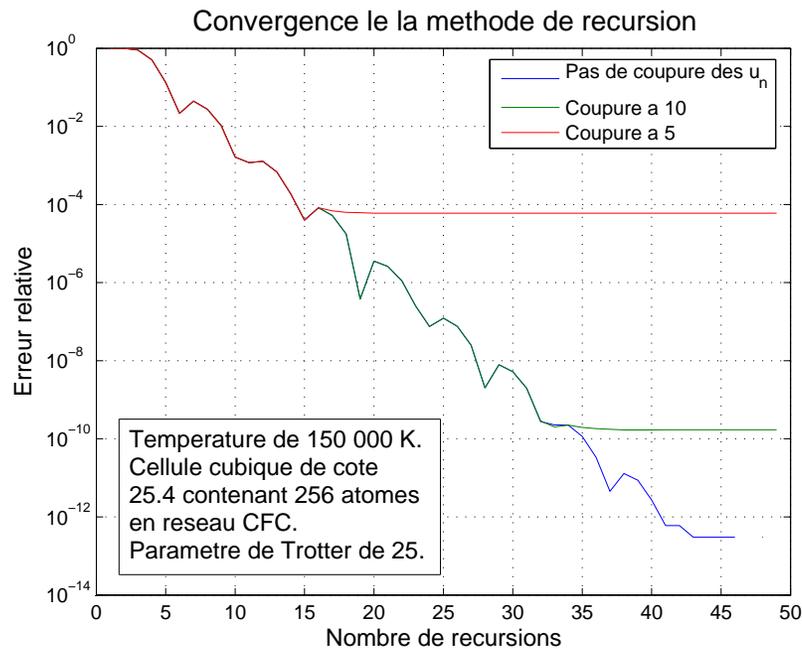
Les résultats ont été comparés avec un logiciel de structures électroniques par une méthode classique (le logiciel abinit). La méthode de récursion avec un paramètre de Trotter $p = 25$, donne les mêmes résultats, à la précision du calcul près.



CFC d'hélium



Encore une fois, tronquer la récursion au voisinage du point considéré ne fait que limiter la précision maximale sans influencer sur la vitesse de convergence.

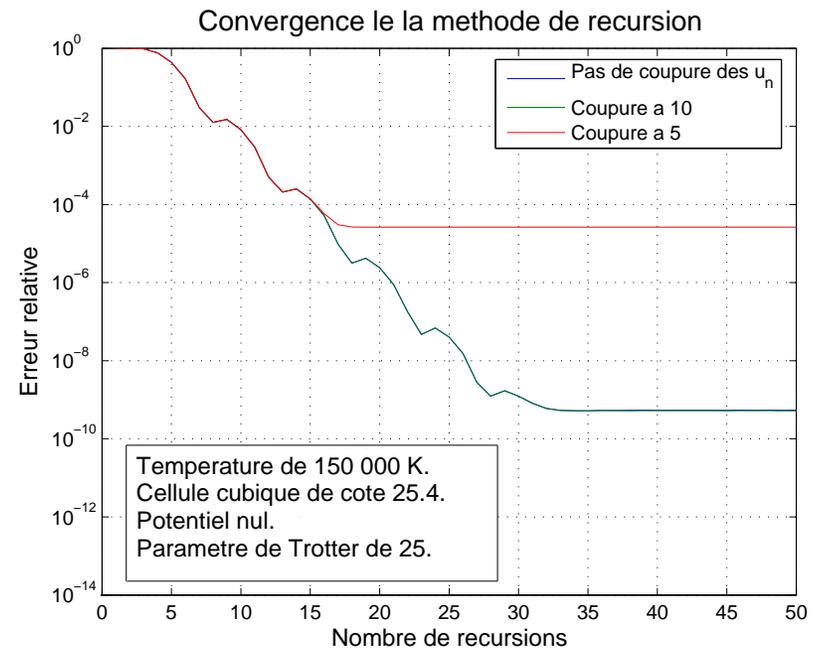
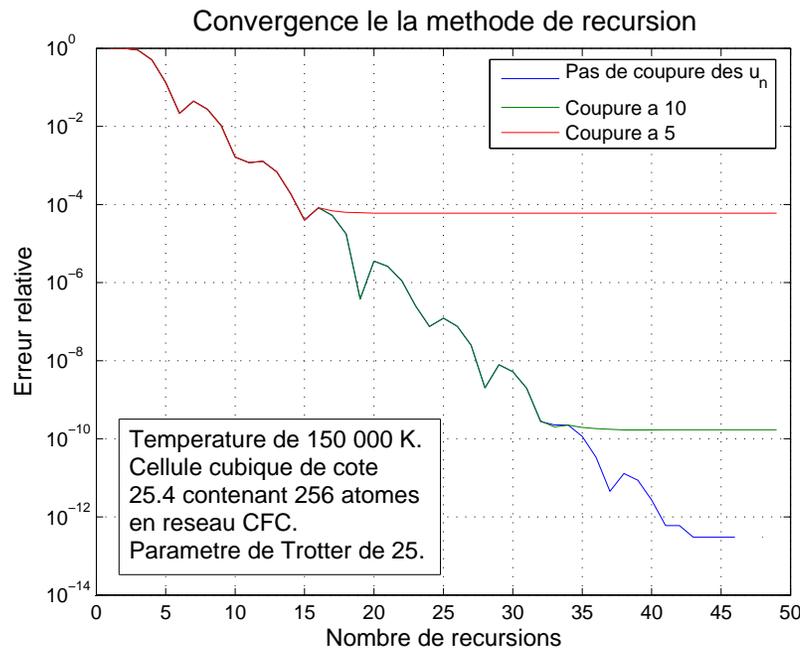


CFC d'hélium



Encore une fois, tronquer la récursion au voisinage du point considéré ne fait que limiter la précision maximale sans influencer sur la vitesse de convergence.

La précision est en fait la même que pour le cas du gaz d'électron.





1. Introduction : calcul de structures électroniques
2. La méthode de récursion
3. Estimation théorique des erreurs
4. Etude pratique : gaz d'électron
5. Etude pratique : CFC d'hélium
6. **Conclusion**

Conclusion



La méthode fonctionne.

- Elle est précise.

Conclusion



La méthode fonctionne.

- Elle est précise.
- Elle est d'ordre N : son coût est proportionnel au volume de la cellule.

Conclusion



La méthode fonctionne.

- Elle est précise.
- Elle est d'ordre N : son coût est proportionnel au volume de la cellule.
- Elle est fortement parallélisable.

Conclusion



La méthode fonctionne.

- Elle est précise.
- Elle est d'ordre N : son coût est proportionnel au volume de la cellule.
- Elle est fortement parallélisable.

perspective :

- Tester la méthode sur des cas réels.

Conclusion



La méthode fonctionne.

- Elle est précise.
- Elle est d'ordre N : son coût est proportionnel au volume de la cellule.
- Elle est fortement parallélisable.

perspective :

- Tester la méthode sur des cas réels.

Remerciements :

- A François Alouges pour des discussions sur l'estimateur.

Bibliographie :

- R. Haydock, in Solid State Physics, AP 1980, V36, p251
- E. Lorin, G Zérah, Comp. Phys. Comm. 158 p 39, 2004