



HAL
open science

Méthode de Galerkin en base mixte ondelettes/gaussiennes pour le calcul de structures électroniques en chimie quantique

Dinh Huong Pham, Valérie Perrier, Quang Huy Tran, Luigi Genovese,
Laurent Duval

► **To cite this version:**

Dinh Huong Pham, Valérie Perrier, Quang Huy Tran, Luigi Genovese, Laurent Duval. Méthode de Galerkin en base mixte ondelettes/gaussiennes pour le calcul de structures électroniques en chimie quantique. SMAI 2015, Jun 2015, Les Karellis, Savoie, France. hal-01901968

HAL Id: hal-01901968

<https://hal.science/hal-01901968>

Submitted on 23 Oct 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

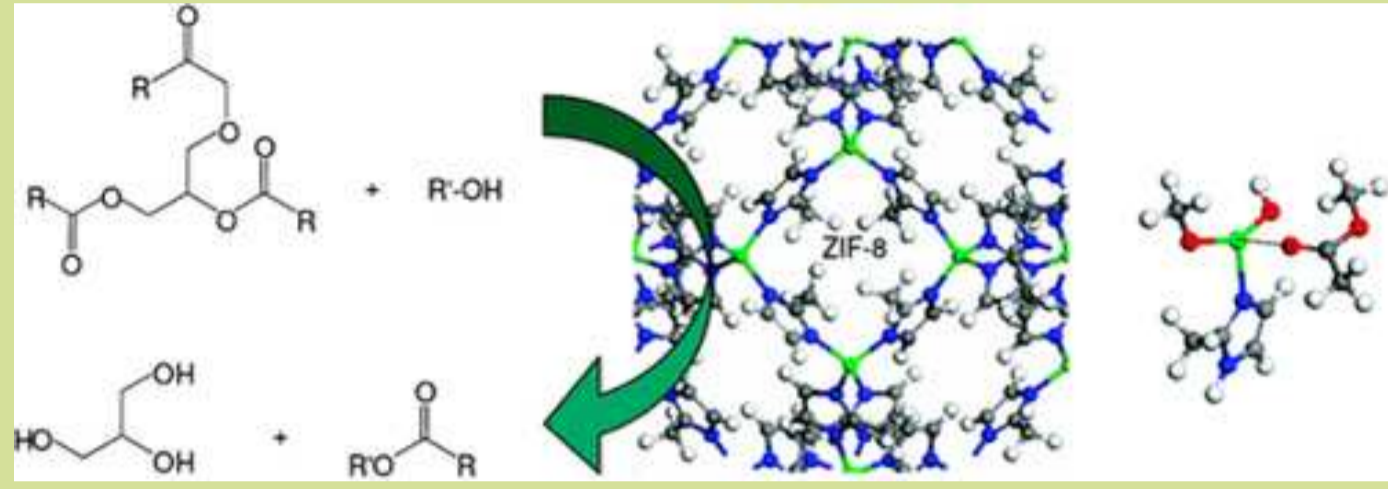
Méthode de Galerkin en base mixte ondelettes/gaussiennes pour le calcul de structures électroniques en chimie quantique

Dinh Huong Pham^{1,2} Valérie Perrier² Quang Huy Tran¹ Luigi Genovese³ Laurent Duval¹

Contexte scientifique

Motivations

- Simulation moléculaire *ab-initio*
- Formulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique [1]
- Big DFT : code ondelettes massivement parallèle 3D [2]



Exemple : structures électroniques dans une catalyse hétérogène à l'IFPEN

Problèmes modèles en 1-D

- Équations de Schrödinger à un électron et un noyau

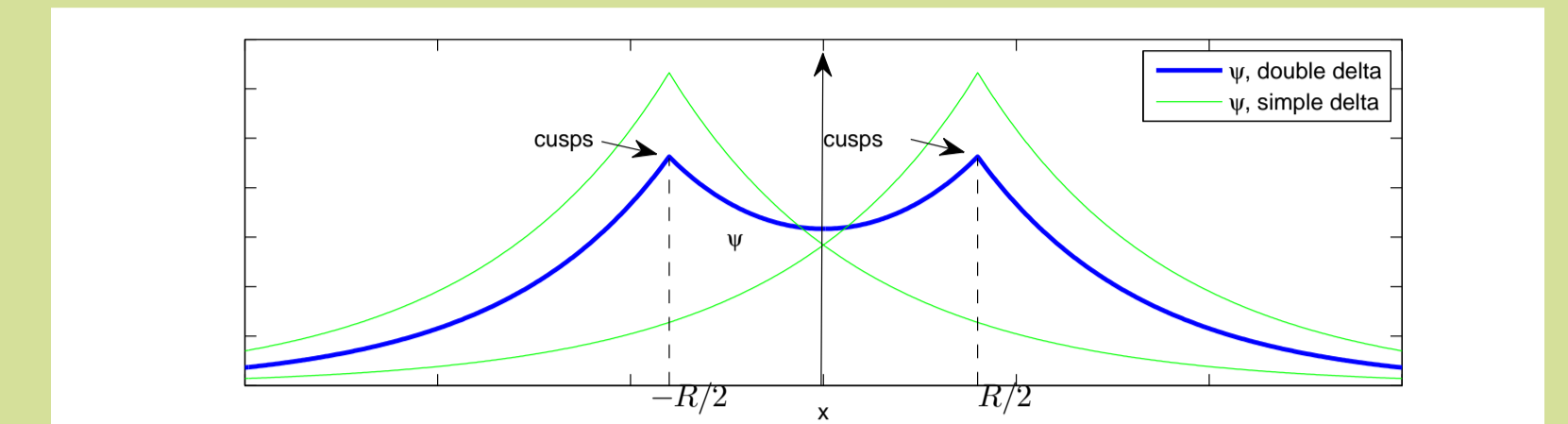
$$-\frac{1}{2}\psi(x)'' + \left(-\frac{1}{\Lambda}\delta_X\right)\psi(x) = E\psi(x)$$

- Équations à un électron et plusieurs noyaux

$$-\frac{1}{2}\psi(x)'' + \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{\Lambda_i}\delta_{X_i}\right)\psi(x) = E\psi(x)$$

- Inconnues : $\psi(x)$ la fonction d'onde, E le niveau d'énergie. On cherche la plus petite valeur propre E possible, qui représente l'état fondamental du système

Solution et cusps



Solution exacte à deux noyaux en $x = -R/2$ et $x = R/2$

Objectifs

- Améliorer la précision de la solution fournie par BigDFT près des noyaux
- Sans augmentation de la complexité

Méthode de résolution (un noyau)

Approximation de Galerkin

- Formulation variationnelle : chercher $(\psi_*, E_*) \in H^1(\mathbb{R}) \times \mathbb{R}$ tels que $\forall \phi \in H^1(\mathbb{R})$

$$\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}} \psi_*'(x) \phi'(x) dx - \frac{1}{\Lambda} \psi_*(X) \phi(X) = E_* \int_{\mathbb{R}} \psi_*(x) \phi(x) dx$$

- Discrétisation : chercher $(\psi_M, E_M) \in V_M \times \mathbb{R}$ tels que $\forall \phi \in V_M$

$$\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}} \psi_M'(x) \phi'(x) dx - \frac{1}{\Lambda} \psi_M(X) \phi(X) = E_M \int_{\mathbb{R}} \psi_M(x) \phi(x) dx$$

- L'énergie E est un critère naturel pour comparer les solutions approchées

$$C_b \|\psi_M - \psi_*\|_{H^1(\mathbb{R})}^2 \leq |E_M - E_*| \leq C_\mu \|\psi_M - \psi_*\|_{H^1(\mathbb{R})}^2$$

Choix des sous-espaces V_M

- Espace de fonctions d'échelles

$$V_M = \text{Vec}\{\chi_i\}_{i=0}^{N-1}$$

où χ_i sont des fonctions d'échelles de Daubechies adaptées sur le maillage

- Espace enrichi

$$V_M = \text{Vec}\{\chi_i\}_{i=0}^{N-1} \oplus \text{Vec}\{CG_X\}$$

où CG_X est une gaussienne contractée centrée en $x = X$

- Équation matricielle

$$\frac{1}{2} \mathbf{A} \Psi_M = E_M \mathbf{B} \Psi_M \quad (1)$$

- Calcul des termes matriciels : analytique ou à précision arbitraire

Gaussiennes contractées

- Gaussienne L^2 -normalisée, centrée en $x = X$ et d'écart-type σ_q

$$g_{\sigma_q, X}(x) = \frac{1}{\sqrt{\sigma_q} \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(x-X)^2}{2\sigma_q^2}\right)$$

- Gaussienne contractée Q-G est une combinaison linéaire de Q gaussiennes centrées au même point

$$CG_{\sigma, X}(x) = \sum_{q=1}^Q d_q g_{\sigma_q, X}(x)$$

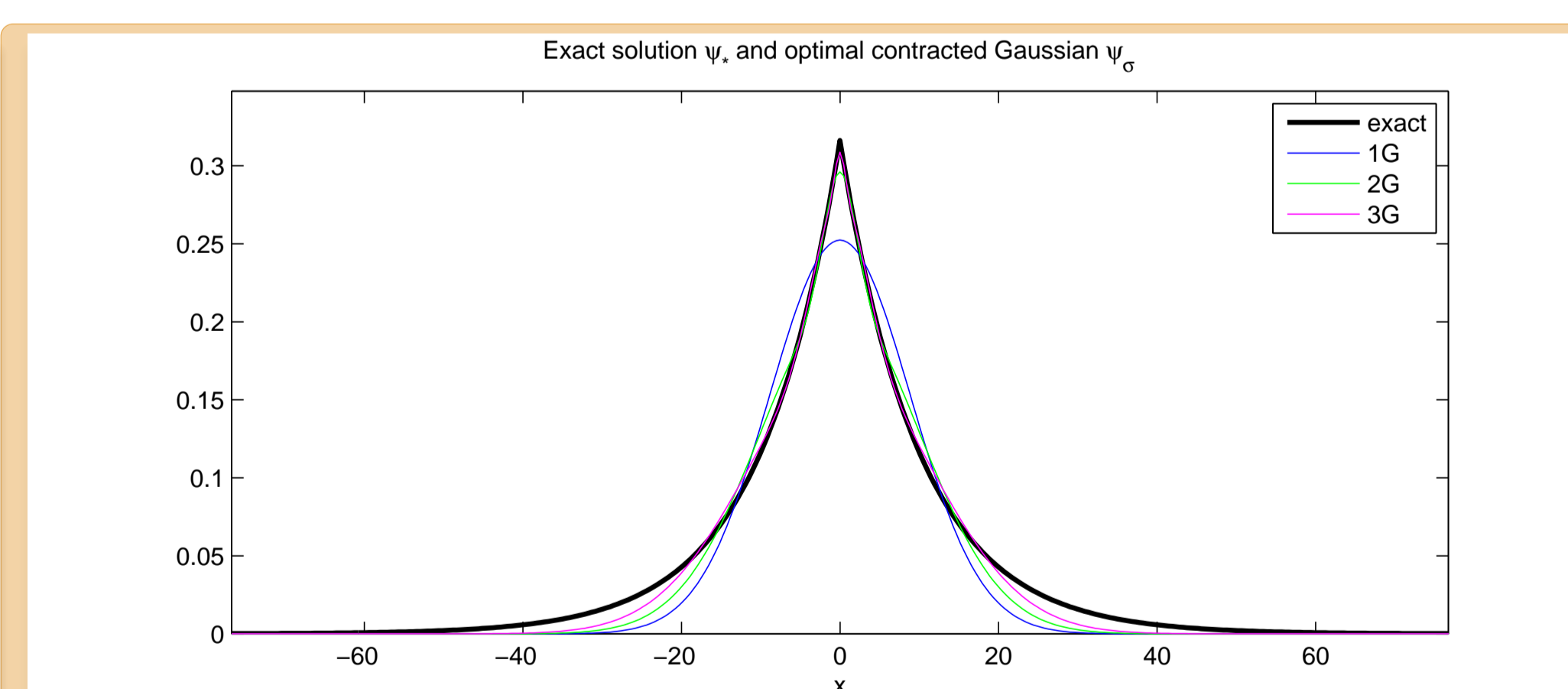
où $\sigma = (\sigma_1, \dots, \sigma_Q) \in (\mathbb{R}^+)^Q$

- Choisir la gaussienne contractée optimale pour une base mixte : par critère d'énergie E

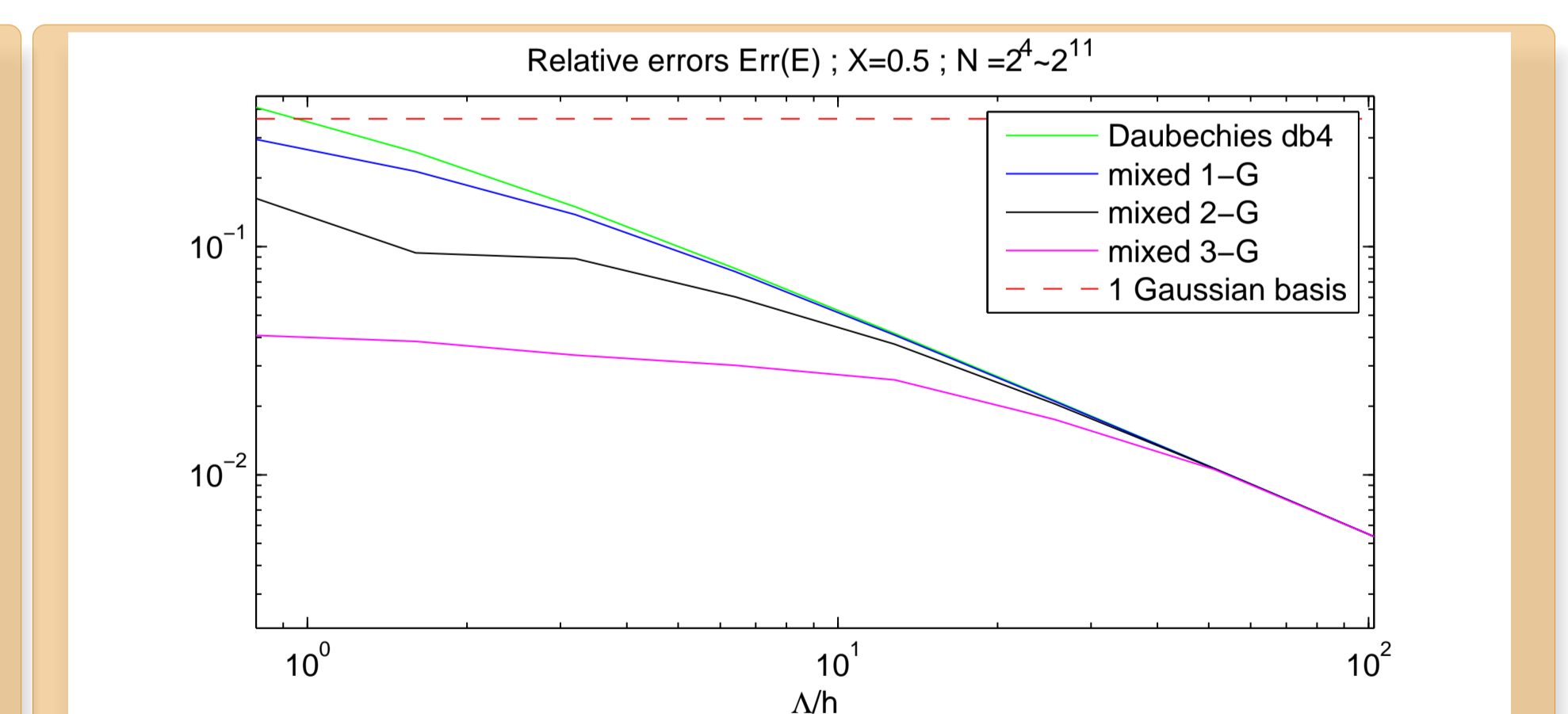
Résultats numériques

- Pour chaque Q -uplet σ , la gaussienne contractée $CG_{\sigma, X}$ est construite comme la solution (ψ_σ, E_σ) de l'équation (1) sur la base gaussienne $\{g_{\sigma_q, X}\}_{q=1}^Q$
- On cherche σ qui minimise l'erreur sur l'énergie E_σ
- Valeurs trouvées dans le cas de 1-G, 2-G, 3-G :

Q	$(\sigma_1, \dots, \sigma_Q)/\Lambda$	(d_1, \dots, d_Q)	Err(E)
1	$\sqrt{\pi}/2$	1	0.3634
2	(0.2020, 1.0140)	(0.8915, 0.1621)	0.1240
3	(0.0639, 0.3238, 1.1567)	(0.0305, 0.2537, 0.7880)	0.0473



Solution exacte et gaussiennes contractées optimales 1-G, 2-G, 3-G



Erreur sur l'énergie en base mixte db4 et $CG_{\sigma, X}$

Perspectives

- Résolution de l'équations de Schrödinger non-linéaires

$$-\frac{1}{2}\psi'' + \left(-\frac{1}{\Lambda}\delta_0\right)\psi + \beta|\psi|^2\psi = \mu\psi$$

- Résolution de l'équations de Kohn-Sham en 3-D

Références

- [1] E. C. , M. D. , W. K. , C. L. B. , Y. M. , *Computational quantum chemistry : A primer*, in Special Volume Computational Chemistry, P. G. Ciarlet and C. Le Bris, eds., vol. X of Handbook of Numerical Analysis, North-Holland, Elsevier, Amsterdam (2003), pp. 3-270.
- [2] L. G. , A. N. , S. G. , T. D. , S. A. G. , A. W. , D. C. , O. Z. , M. R. , A. B. , R. S. , *Daubechies wavelets as a basis set for density functional pseudopotential calculations*, J. Chem. Phys., 129 (2008), p. 014109.

¹ IFP Energies nouvelles
DTIMA (R11)
1 & 4, avenue de Bois-Préau
92852 Reuil-Malmaison

Contact :
dinh-huong.pham@ifpen.fr

² Université Grenoble-Alpes
Laboratoire Jean Kuntzmann
F-38000 Grenoble

³ Institut Nanosciences et Cryogénie
SP2M/L-Sim, CEA cedex 9
38054 Grenoble