

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

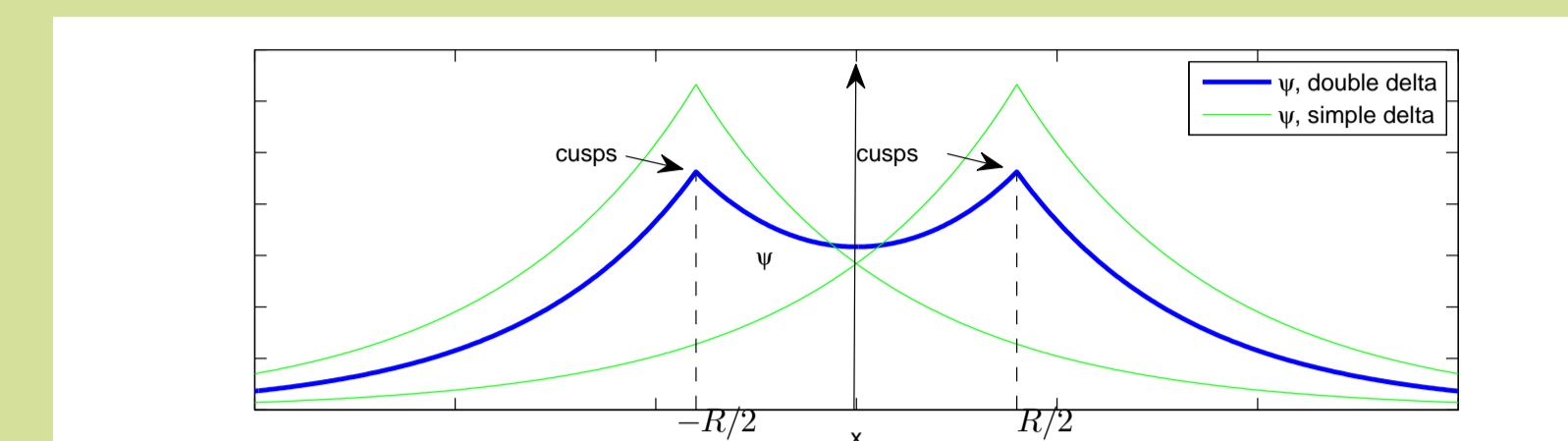
$$-\frac{1}{2}\psi(x)'' + \left(-\frac{1}{\Lambda}\delta_X\right)\psi(x) = E\psi(x)$$

- 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

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

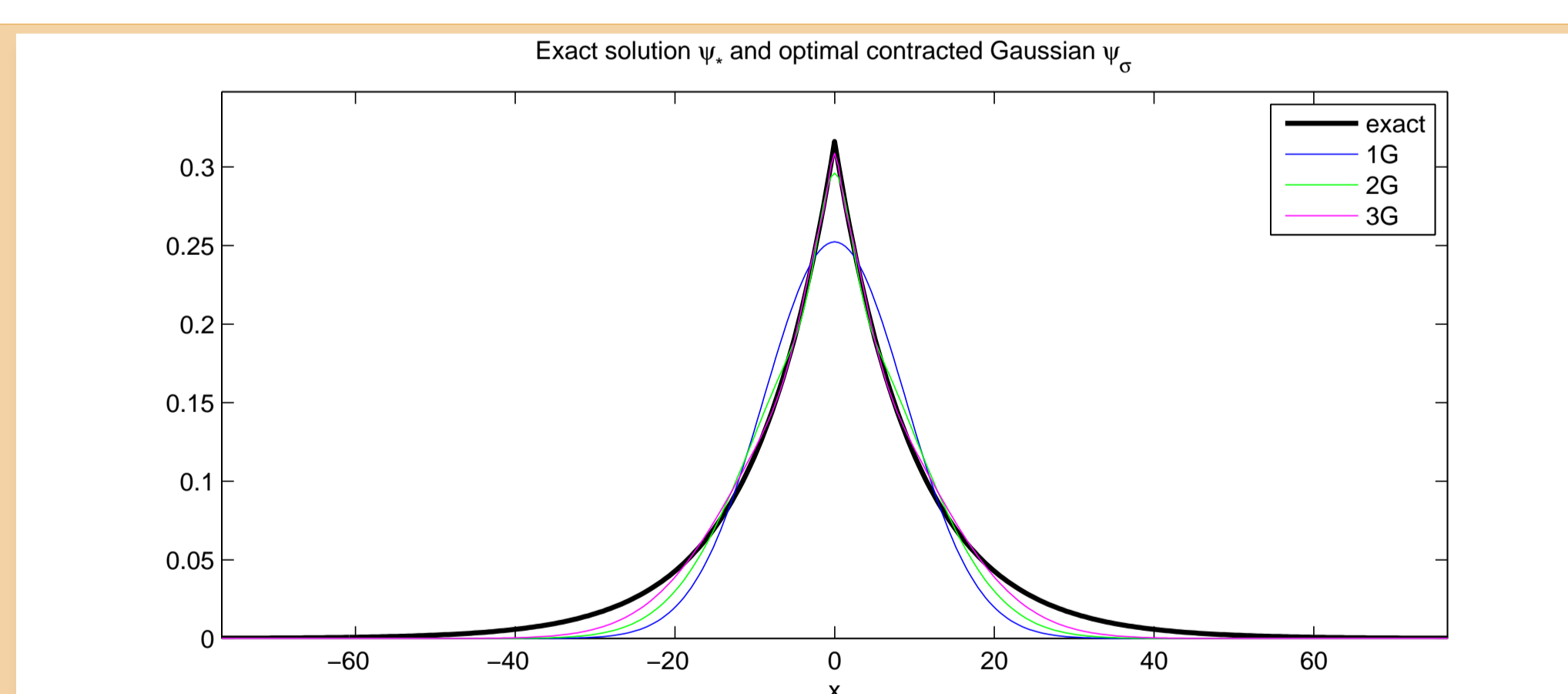
où $\sigma = (\sigma_1, \dots, \sigma_Q) \in (\mathbb{R}^+)^Q$

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

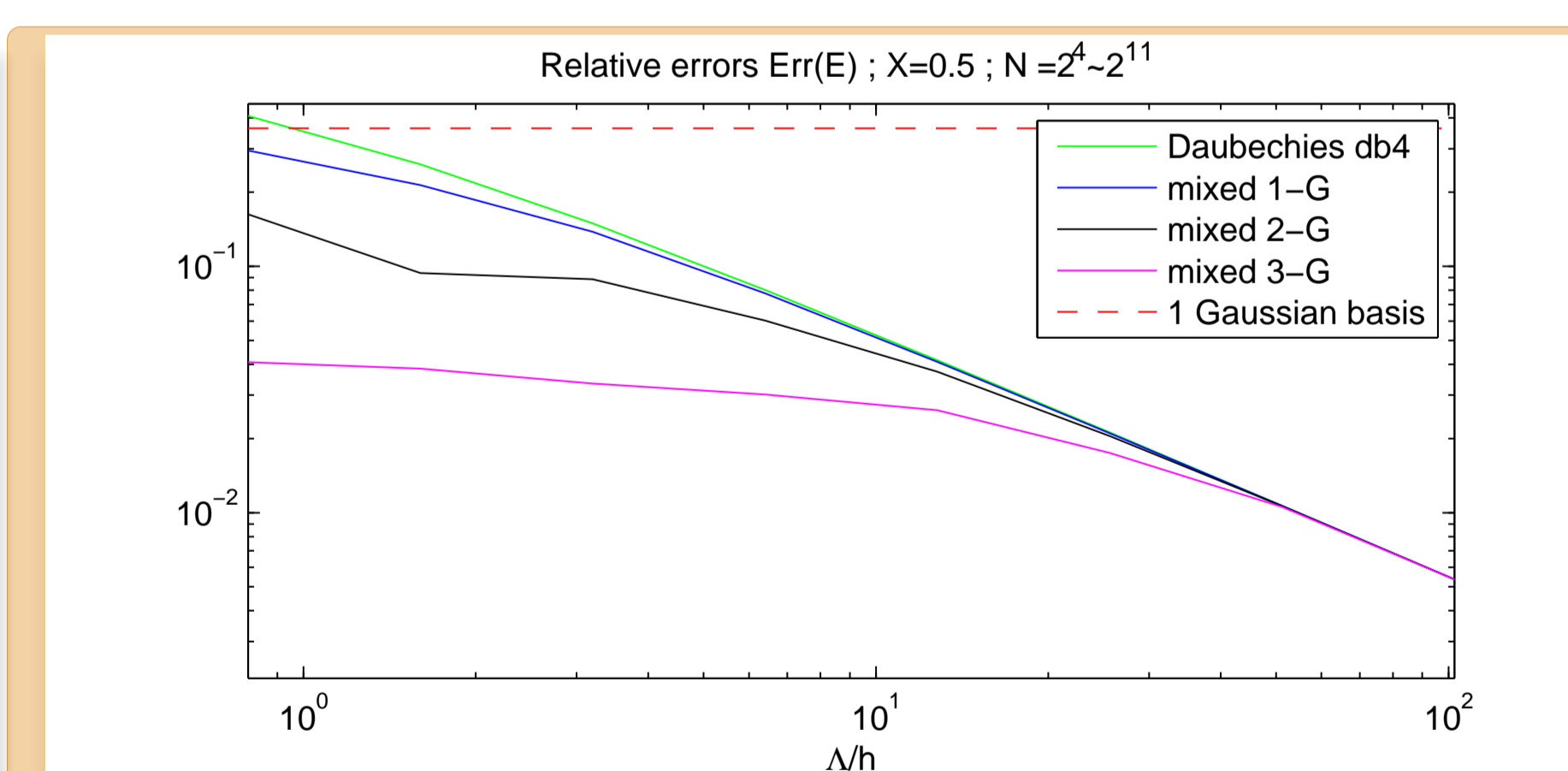
Résultats numériques

- 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