



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

Claire Chauvin

► **To cite this version:**

Claire Chauvin. Les ondelettes comme fonctions de base dans le calcul de structures électroniques. Modélisation et simulation. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2005. Français. <tel-00139349>

HAL Id: tel-00139349

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00139349>

Submitted on 30 Mar 2007

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.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INPG

Spécialité: Mathématiques Appliquées

préparée au Laboratoire de Modélisation et Calcul (LMC / IMAG)

dans le cadre de l'École Doctorale

Mathématiques, Sciences et Technologies de l'Information, Informatique

présentée et soutenue publiquement

par

Claire CHAUVIN

le 14 novembre 2005

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

Directeurs de thèse : Valérie PERRIER et Frédéric LANÇON

JURY

M. Éric Bonnetier , Président
Mme Silvia Bertoluzza , Rapporteur
M. Michel Devel , Rapporteur
M. Patrick Fischer , Examineur
M. Thierry Deutsch , Examineur
Mme Valérie Perrier , Directrice de thèse
M. Frédéric Lançon , Co-encadrant

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance à Silvia Bertoluzza et Michel Devel pour avoir rapporté sur cette thèse, et Éric Bonnetier pour avoir accepté de présider le jury.

Je remercie mes deux directeurs de thèse Valérie Perrier et Frédéric Lançon, qui m'ont donné l'opportunité de travailler à la jonction de deux domaines, les mathématiques appliquées et la physique atomistique. Cette collaboration ne s'est pas réalisée sans difficultés, puisque les points de vue et les enjeux inhérents à ces deux disciplines sont bien souvent disjoints. En particulier, je tiens à remercier Valérie Perrier pour avoir su me donner confiance en moi, et pour ses conseils pertinents, notamment lors de la rédaction de ce manuscrit.

Ma reconnaissance va également à Thierry Deutsch pour avoir partagé son expérience des calculs *ab initio*, ainsi qu'à Yann-Michel Niquet, dont les nombreuses discussions m'ont permis de mieux cerner les subtilités dans la modélisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Merci à Brigitte Bidegaray pour le temps qu'elle a consacré à la lecture du manuscrit, et pour ses remarques très utiles.

De plus, cette thèse n'aurait pas abouti sans le soutien de Hélène Ulmer, qui m'a permis de la terminer dans des conditions favorables.

Je remercie également les services informatiques du DRFMC et du LMC. Les calculs *ab initio* étant particulièrement gourmands en ressources, j'ai pu mener à bien mes expérimentations dans les meilleures conditions.

Un grand merci à Claudine Meyrieux pour son aide et son efficacité dans les tâches administratives, et les autres !

La thèse s'étant déroulée au CEA, j'ai pu m'ouvrir à la physique expérimentale et m'enrichir par de nombreuses discussions avec les collègues physiciens du Service de Physique des Matériaux et des Microstructures du CEA.

Enfin, la thèse est une épreuve qui se partage avec les autres doctorants. Céline, Anthony, Aude, Basile, merci de votre présence et de votre écoute journalière. Une pensée également pour Claire, Clément, Laurent, Sandra et les autres.

Je ne remercierai jamais assez, ni assez bien, mes parents, et je ne montrerai jamais assez combien je tiens à toi, Pierre, et combien je m'enorgueillis d'un pareil frère.

Enfin, un dernier hommage à celui qui m'accompagne, et qui m'a porté à bout de bras lors de la rédaction...

NOTATIONS

Système physique

On note en caractère gras \mathbf{r} le vecteur dans \mathbb{R}^3 , et r est réservé au scalaire. Nous désigne par $|\mathbf{r}|$ la norme du vecteur \mathbf{r} de coordonnées cartésiennes (x, y, z) .

Le système physique est composé de noyaux et d'électrons. Nous présentons ici les notations pour chaque type de particule.

- Les noyaux sont indexés par des lettres grecques : leur position dans \mathbb{R}^3 est décrite par \mathbf{R}_α , leur masse par \mathbf{M}_α , et leur charge par \mathbf{Z}_α .
- Les électrons sont indexés par des lettres minuscules : leur position dans \mathbb{R}^3 est décrite par \mathbf{r}_j , leur masse par m_j , et leur charge par \mathbf{z}_j .

Pour simplifier, les positions de K noyaux $\{\mathbf{R}_\alpha\}_{\alpha=1,\dots,K}$ sont exprimées par $\{\mathbf{R}_\alpha\}$.

De plus, nous introduisons dans le premier chapitre la notation Ψ pour désigner la fonction d'onde à N corps, indépendante du temps. Nous l'exprimons dans les approximations de Hartree et Hartree-Fock en fonction de N orbitales ψ_i , et nous utiliserons également cette notation ψ_i dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, pour désigner la fonction dépendant d'une coordonnée spatiale \mathbf{r} .

Espaces fonctionnels

Soit Ω un domaine ouvert inclus dans \mathbb{R}^n , $n \geq 1$.

On note, pour $r \geq 1$, $L^r(\Omega)$ l'espace des fonctions telles que $\int_\Omega |f|^r < \infty$. La norme associée est définie par $\|f\|_r = (\int_\Omega |f|^r)^{1/r}$.

Soit $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_n) \in \mathbb{N}^n$ avec $|\alpha| = \alpha_1 + \dots + \alpha_n$, alors une dérivée de f au sens des distributions s'écrit :

$$D^\alpha f(x) = \frac{\partial^{|\alpha|} f(x)}{\partial x_1^{\alpha_1} \dots \partial x_n^{\alpha_n}}.$$

Pour m entier, l'espace de Sobolev $H^m(\Omega)$ est l'espace des fonctions dont les dérivées partielles jusqu'à l'ordre m sont de carré sommable :

$$\{f \in L^2(\Omega), D^\alpha f \in L^2(\Omega), \forall |\alpha| \leq m\}.$$

Nous introduisons également lors de l'analyse par ondelettes les espaces $C^p(\mathbb{R})$ des fonctions continues et p fois continûment dérivables, et les espaces C^s , avec $s \in \mathbb{R}^{+*} \setminus \mathbb{N}$, appelés

espaces de Hölder, qui sont les fonctions $f \in C^p(\mathbb{R})$, $p < s < p + 1$, et telles que la dérivée p -ième de f est dans $L^\infty(\mathbb{R})$ et vérifie :

$$\sup_{x \in \mathbb{R}, h > 0} \frac{\left| \frac{d^p}{dx^p} f(x+h) - \frac{d^p}{dx^p} f(x) \right|}{|h|^{s-p}} < +\infty.$$

Pour l'analyse *locale* de la régularité de fonctions, nous utilisons des espaces de Hölder ponctuels $C^s(\{x_0\})$, $s \notin \mathbb{N}$:

$f \in C^s(\{x_0\})$ pour $p < s < p + 1$ si f est p fois continûment dérivable au point $\{x_0\}$, et si la dérivée p -ième au point $\{x_0\}$ vérifie :

$$\sup_{h > 0} \frac{\left| \frac{d^p}{dx^p} f(x_0+h) - \frac{d^p}{dx^p} f(x_0) \right|}{|h|^{s-p}} < +\infty.$$

Nous notons le produit scalaire de deux fonctions de carré sommable \langle, \rangle . Dans le chapitre II, on utilise le produit scalaire de deux fonctions u et v de $L^2(\Omega)$, $\Omega \subset \mathbb{C}^3$ défini par :

$$\langle u, v \rangle = \int_{\Omega} u \bar{v} dx,$$

avec \bar{v} le conjugué de v . Cette notation mathématique correspond à celle de mécanique quantique $\langle | \rangle$ dans le sens où :

$$\langle u, v \rangle = \langle v | u \rangle.$$

Nous n'utilisons dans cette thèse que la notation mathématique \langle, \rangle . Elle est équivalente à la notation physique lorsqu'on se place sur des espaces de réels.

Transformée de Fourier

On adopte la convention suivante pour définir la transformée de Fourier d'une fonction de $L^1(\mathbb{R})$:

$$\hat{f}(\omega) = \int_{\mathbb{R}} f(x) e^{-i \omega x} dx.$$

Analyses multirésolutions

On notera les fonctions de base en une dimension par des minuscules ($\phi, \tilde{\phi}, \psi, \tilde{\psi} \dots$), et les espaces par des majuscules simples (V_J, \tilde{V}_J).

Les fonctions périodisées sur $\mathcal{T} = \mathbb{R} \setminus \mathbb{Z}$ et les espaces associés sont distingués de leurs homologues sur \mathbb{R} par un \checkmark ($\check{\phi}, \check{\tilde{\phi}}, \check{\theta}, \check{\tilde{\theta}}, \check{V}_J \dots$).

Certains passages de ce manuscrit sont dédiés à une étude utilisant à la fois une AMR orthogonale, et une AMR biorthogonale. Nous distinguons donc dès qu'il est nécessaire les espaces de l'une et de l'autre par des indices, respectivement t_1 et t_2 ($\mathbb{V}_J^{t_1}$ et $\mathbb{V}_J^{t_2}$, $\tilde{\mathbb{V}}_J^{t_2}$). Les fonctions de base sont notées, dans le cas orthogonal $\phi_{J,k}$, et dans le cas biorthogonal $\theta_{J,k}$, $\tilde{\theta}_{J,k}$.

Dans le cas interpolant, $\theta_{J,k}$ désigne la fonction d'échelle normalisée dans L^2 , i.e. $\theta_{J,k} = 2^{J/2} \theta(2^J \cdot - k)$, et la fonction d'échelle non normalisée est notée $\theta_{J,k}^\sharp = \theta(2^J \cdot - k)$.

Les fonctions de base en majuscules sont réservées aux analyses multirésolutions de dimension trois. Ainsi, on note :

- $\{\mathbb{V}_J^{t_1}\}_{J \in \mathbb{N}}$ une AMR orthogonale de $L^2(\mathbb{T})$, avec $\mathbb{T} = \mathcal{T}^3$; chaque espace $\mathbb{V}_J^{t_1}$ est engendré par les 2^{3J} fonctions de base $\Phi_J = \{\Phi_{J,\mathbf{k}}\}_{\mathbf{k} \in \Omega_J}$, avec $\Omega_J = [0, 1, \dots, 2^J - 1]^3$.
- L'AMR biorthogonale est notée $\{\mathbb{V}_J^{t_2}, \tilde{\mathbb{V}}_J^{t_2}\}_{J \in \mathbb{N}}$, et les fonctions d'échelle de $\mathbb{V}_J^{t_2}$ (resp. $\tilde{\mathbb{V}}_J^{t_2}$) sont notées $\Theta_J = \{\Theta_{J,\mathbf{k}}\}_{\mathbf{k} \in \Omega_J}$ (resp. $\tilde{\Theta}_J = \{\tilde{\Theta}_{J,\mathbf{k}}\}_{\mathbf{k} \in \Omega_J}$).

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	13
Préambule	17
I Approximations de l'équation de Schrödinger	21
I.1 Quelques principes de mécanique quantique	21
I.1.1) De l'équation d'onde à l'équation de Schrödinger	21
I.1.2) Spectre de l'opérateur hamiltonien \mathcal{H}	23
I.1.3) Approximation de Born-Oppenheimer	24
I.1.4) Indiscernabilité des particules	25
I.2 Modèles de détermination de l'état fondamental	26
I.2.1) Modèles de Hartree et Hartree-Fock	27
I.2.2) Modèles de type Thomas-Fermi	32
I.2.3) Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT)	33
II Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	39
II.1 Approximation des potentiels de la DFT	40
II.1.1) Potentiel d'échange-corrélation selon l'approximation de la densité locale (LDA)	40
II.1.2) Pseudo-potentiels	42
II.2 Bases de projection	43
II.2.1) Orbitales de type Slater ou Gaussienne (STO et GTO)	45
II.2.2) Les ondes planes	47
II.3 Prise en compte des conditions aux limites	49
II.3.1) Méthode en ondes planes	50
II.3.2) Alternative pour une méthode à base d'ondelettes	51
III Approximation dans des bases d'ondelettes	53
III.1 Sur les analyses multirésolutions	54
III.1.1) Construction des ondelettes	56
III.1.2) Régularité et ordre d'une AMR	58
III.1.3) Caractérisation locale des coefficients d'ondelettes	59
III.1.4) Propriétés d'approximation	60
III.2 Des ondelettes orthogonales aux ondelettes interpolantes	62

III.2.1) Ondelettes de Daubechies et Coiflets	62
III.2.2) Construction de familles d'ondelettes interpolantes	66
III.2.3) Schéma d'interpolation de Deslauriers et Dubuc	69
III.2.4) Lifting d'ondelettes	72
III.2.5) Résumé sur les ondelettes utilisées	75
III.3 Ondelettes périodisées en trois dimensions	77
III.3.1) Analyse en ondelettes sur un intervalle borné	77
III.3.2) Ondelettes multidimensionnelles	80
IV Détermination du potentiel électrostatique 3D	85
IV.1 Discrétisations du problème	87
IV.1.1) Méthodes de Galerkin et Petrov-Galerkin	89
IV.1.2) Étude du laplacien en base d'ondelettes	90
IV.1.3) Étude du préconditionnement en 1D	93
IV.1.4) Résolution de l'équation de Poisson en une dimension - extension au 3D	97
IV.2 Principes du multigrille	100
IV.2.1) Procédure de lissage	103
IV.2.2) Opérateurs de transfert	104
IV.2.3) Discrétisation de l'opérateur différentiel	105
IV.3 Du multigrille à l'ondelette-multigrille	105
IV.3.1) Algorithme standard	105
IV.3.2) Analyse multirésolution et multigrille	106
IV.3.3) Comparaison entre le V-cycle et la méthode Halfway	107
V Résolution autocohérente des équations de Kohn et Sham	111
V.1 Équations de Kohn et Sham sur le tore \mathbb{T}	112
V.1.1) Adimensionnalisation du système	113
V.1.2) Algorithme de résolution	115
V.2 Étapes de l'algorithme autocohérent	123
V.2.1) Construction de l'opérateur hamiltonien	123
V.2.2) Matrice de rigidité de l'hamiltonien	125
V.2.3) Détermination des plus petites énergies propres	131
V.2.4) Calcul de l'énergie totale	136
V.2.5) Arrêt de l'algorithme	137
VI De l'hamiltonien linéaire au modèle de la DFT-LDA	139
VI.1 Évaluation de la méthode sur des opérateurs linéaires	139
VI.1.1) L'oscillateur harmonique	140
VI.1.2) L'atome d'hydrogène	150
VI.1.3) Résolution de l'équation de Schrödinger pour l'hydrogène	155
VI.2 Résolution du système autocohérent	156
VI.2.1) Comportement au cours des itérations	156
VI.2.2) Analyse de la compressibilité des orbitales	159
VI.2.3) Simulation d'atomes	164
Conclusion	171

A Opérateurs de changements de base	173
B Filtres d'ondelette 1d	181
C Implémentation de la transformée en ondelettes 3D	185

INTRODUCTION

En mathématiques appliquées, la résolution d'équations aux dérivées partielles occupe une place importante dans les enjeux de la recherche actuelle : celles-ci permettent de modéliser des phénomènes, tant en mécanique, en biologie, en chimie, que dans les sciences géophysiques, et les sciences humaines. L'objectif est autant de prédire, que de comparer les observations et les simulations, permettant ainsi une forte interaction entre théorie et expérience. D'autre part, cela ne peut se faire sans une efficacité dans la programmation, car les systèmes réels sont très complexes, et nécessitent l'alliance de codes et de machines performants. L'efficacité de la simulation provient du choix de l'algorithme et des outils de représentation du problème, de la programmation en séquentiel dans un langage donné, et enfin de la capacité à paralléliser ce code.

En mécanique quantique, les phénomènes sont décrits par la *fonction d'onde*. Celle-ci contient toute l'information sur les particules du système, soumises à leurs interactions, et éventuellement à des champs extérieurs. Le comportement de ces particules suit une équation déterministe, dite équation de Schrödinger. L'action sur le système est modélisée par l'opérateur hamiltonien et les fonctions d'onde forment un sous-espace invariant par cet hamiltonien : nous aurons à résoudre un problème aux valeurs propres. La valeur propre associée à une fonction d'onde décrit l'énergie de cet état. Cependant, lorsque l'on s'intéresse à des systèmes physiques plus gros (plusieurs millions d'atomes), la limitation des ressources et le changement d'échelle des phénomènes observés nous amènent à utiliser d'autres modèles, issus de l'élasticité par exemple, ou de méthodes Monte Carlo.

L'hamiltonien décrit les interactions auxquelles est soumis un système composé de K noyaux et de N électrons. Dans le cas général, ces interactions peuvent être de nature électrostatique et magnétique. Mais nous ne considérerons ici que des interactions purement électrostatiques, et ne prendrons pas en compte le spin, moment magnétique intrinsèque de chaque électron. Déjà, le système est difficile à décrire : il est en effet composé de $N + K$ corps. Nous pouvons définir une fonction d'onde décrivant les $N + K$ particules, mais nous verrons dans le premier chapitre qu'il devient nécessaire de découpler les variables pour aboutir à un modèle soluble numériquement. Nous aboutirons alors à des descriptions avec une interaction moyenne sur chaque électron (ces modèles sont dits de champ moyen). Nous allons donc être confrontés à des choix dans la modélisation du problème, choix qui ne seront pas gratuits du point de vue numérique : d'un système linéaire à N électrons, on aboutit à des modèles non linéaires à un électron, et la complexité de l'algorithme de résolution sera directement liée à

ces formulations.

Du point de vue numérique, beaucoup d'efforts ont été faits depuis plus de cinquante ans sur le choix des espaces de solutions et de fonctions tests dans le calcul de structures électroniques. Les différents types d'implémentation sont présentés dans l'article de Marx et Hutter [114]. En particulier, deux grandes familles, décrites dans le chapitre II, ont fait leur apparition : la première provient de la volonté de décrire le problème par des fonctions d'origine physique ; on y développe la solution comme une combinaison linéaire d'*orbitales de type Slater ou gaussiennes* [57, 132]. La deuxième méthode est une analyse purement fréquentielle du système, à l'aide d'une base d'ondes planes [121]. Ces fonctions parfaitement localisées dans l'espace fréquentiel ne permettent pas de par leur délocalisation spatiale d'adopter de stratégie adaptative, ce qui est problématique pour ces systèmes dans lesquels le vide est omniprésent. Des méthodes mixtes, avec des gaussiennes autour des noyaux, et des ondes planes dans les régions intersticielles ont tenté de résoudre ce problème, mais se sont heurtées aux problèmes inhérents à la décomposition de domaine. Il existe également des méthodes superposant deux types de bases, mais elles s'avèrent difficiles à étudier. L'existence d'une famille de bases possédant les avantages des deux méthodes se pose alors : une bonne localisation spatiale et fréquentielle, une expression simple et creuse de l'opérateur hamiltonien, et des stratégies adaptatives efficaces.

Parallèlement à cela est née, dans les années 80, une famille de décomposition dans des bases d'*ondelettes*. La terminologie *ondelette* a été utilisée par Morlet en 1975, bien que la première base d'ondelettes connue date de 1910, créée par Haar. Il est intéressant de remarquer que les premiers travaux sur les ondelettes ont été réalisés dans le formalisme de la physique théorique par Morlet et Grossman [83], ou par des personnes issues de cette discipline, comme I. Daubechies [53]. La transformée en ondelettes permet d'exprimer sans perte d'information un signal dans une base dans laquelle on obtient la contribution locale de chaque fréquence au signal. Mallat et Meyer [117], [112] créèrent un environnement, appelé *analyse multirésolution (AMR)*, permettant une construction systématique de bases d'ondelettes, associées à une transformée discrète rapide.

Différentes mises en œuvre des ondelettes dans le calcul de structures électroniques ont déjà été réalisées. Les premiers articles à notre connaissance apparaissent en 1993, par deux groupes différents. Le premier, formé par P. Fischer et M. Desfranceschi réalise d'abord des études pour une équation monodimensionnelle (équation de Schrödinger radiale pour l'hydrogène). Ils étudient par une transformée en ondelettes continue [70] ou une transformée discrète [69] le comportement de l'orbitale de l'électron dans l'espace temps/fréquence. Ils mettent ainsi en évidence l'amélioration par rapport aux bases localisées, de type Slater ou gaussienne II.2.1). Puis ils implémentent toujours pour le même modèle une résolution à base de transformée en ondelettes discrète, en utilisant les fonctions de Daubechies [71].

Le deuxième groupe provient du Massachusetts Institute of Technology, et est composé de Cho, Arias, Joannopoulos et collaborateurs. La première résolution [40] se fait dans une base de chapeaux mexicains. Ils expriment la densité électronique à l'aide de quelques fonctions de base localisées dans des sphères S_α centrées sur les noyaux. Ils arrivent alors à évaluer l'énergie fondamentale de l'atome d'hydrogène avec une erreur de 3%, en utilisant 85 fonctions de base réparties sur deux échelles. Ils peuvent par cette méthode évaluer l'état de l'électron le

plus près du noyau ($1s$) de tous les éléments de la classification périodique avec une erreur de 3%. Ils étendent ensuite cette analyse dans le cadre de l'approximation locale de la densité (LDA II.1.1) [7], en choisissant une base interpolante [6, 63].

La propriété d'interpolation des ondelettes s'avère cruciale pour traiter une partie du potentiel [72], et une méthode a été développée récemment dans la formulation de Hartree-Fock, avec des ondelettes interpolantes liftées hyperboliques [60].

En 1996, Wei et Chou [153] se placent dans le même formalisme de la LDA, et utilisent des ondelettes de Daubechies. Tymczak et Wang [145] utilisent une méthode issue de la dynamique moléculaire : la formulation de Car et Parrinello [37] se ramène à la minimisation d'un lagrangien à partir du système d'équations de Kohn et Sham [100] et de contraintes d'orthogonalité des orbitales. Ils déterminent les orbitales en résolvant le système, à partir d'une base grossière, jusqu'à la résolution fine, en compressant à chaque étape le signal. Pour ce faire, ils utilisent une base d'ondelettes de Daubechies, et effectuent leurs premiers tests sur l'hydrogène, l'hélium, et le dihydrogène H_2 . La convergence et le taux de compression dans leur implémentation augmentent en fonction de la résolution. La propriété de compressibilité dans des bases d'ondelettes de Daubechies dans ce type de problème est de plus montrée dans [78]. Ces articles mettent en évidence, dans certains cas précis, pour des modèles physiques particuliers, les avantages de l'approximation non-linéaire en bases d'ondelettes dans des systèmes de chimie quantique. En utilisant entre autres les propriétés d'interpolation et de compression des ondelettes, on peut envisager la perspective d'un algorithme systématique, adapté à un large ensemble de configurations atomiques. Simuler des molécules complexes, possédant plusieurs milliers d'atomes, ou des cristaux possédant des défauts locaux requiert énormément d'efforts du point de vue de la mise en œuvre. C'est dans ce contexte de recherche que s'inscrit cette thèse.

Un des potentiels appliqué au système d'électrons est coulombien, et nous le calculons en résolvant l'équation de Poisson. Dans le cadre du calcul de structures électroniques, cette équation a été résolue en utilisant une classe particulière d'ondelettes interpolantes [159, 111]. Nous présentons dans cette thèse un solveur combinant ondelettes et multigrille [75].

Enfin, les récents travaux de Harrison, Fann, Yanai, Beylkin et collaborateurs [90, 158, 64, 89] présentent la détermination de l'état fondamental par la résolution d'une équation avec opérateur intégral. Les bases d'ondelettes utilisées, appelées *multiwavelets*, sont formées à partir de polynômes de Legendre [5]. Ils expriment à l'aide d'une méthode présentée dans [26] les opérateurs intégraux sous forme séparable.

La méthode que nous proposons de mettre en œuvre dans ce travail de thèse est différente et basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. La décomposition de la densité s'effectue sur bases d'ondelettes ou bases de fonctions d'échelle. Contrairement aux récents travaux de Harrison et al., la méthode développée est une méthode itérative comprenant à chaque itération un problème de calcul de valeurs propres et la résolution du problème de Poisson. L'objectif ici est d'une part d'utiliser les bonnes propriétés des ondelettes dans le préconditionnement du Laplacien, d'autre part d'exploiter l'interpolation des bases biorthogonales pour former le potentiel, et une base orthogonale pour diagonaliser l'hamiltonien.

La première partie de la thèse est consacrée à l'étude des APPROXIMATIONS DE L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER. Les différents modèles possèdent chacun leurs avantages et leurs

inconvenients, autant dans leur mise en œuvre, que dans leur description des phénomènes électroniques. Nous y introduirons en particulier le modèle auquel nous nous sommes intéressés, introduit par Kohn et Sham, et nommé Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

Dans le deuxième chapitre, THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ, on explicite les différents termes présents dans l'hamiltonien de Kohn et Sham, et notamment l'Approximation Locale de la Densité (LDA) pour exprimer un des termes du potentiel. De plus nous présentons les bases les plus répandues dans les codes de structures électroniques. L'analyse de leurs forces et faiblesses nous conduira alors à nous intéresser aux bases d'ondelettes.

Le troisième chapitre APPROXIMATION DANS DES BASES D'ONDELETTES ORTHOGONALES ET BIORTHOGONALES est composé d'une description des familles utilisées, et de leurs propriétés (régularité, compression). L'hamiltonien contenant une partie potentielle déterminée sur le maillage réel, nous détaillerons la construction d'ondelettes interpolantes, et introduirons le schéma de lifting. Après avoir introduit les ondelettes périodiques sur un intervalle, nous construisons des ondelettes tridimensionnelles, et des techniques d'optimisation du code séquentiel seront présentées en annexe, pour mettre en place l'algorithme rapide.

Nous utilisons ensuite ces différentes familles pour la DÉTERMINATION DU POTENTIEL ÉLECTROSTATIQUE 3D. Après une étude en une dimension sur le préconditionnement du laplacien dans des bases orthogonales et biorthogonales, selon des formulations de Galerkin et Petrov-Galerkin, nous présentons deux solveurs 3D de l'équation de Poisson. Nous introduisons en particulier une méthode de résolution combinant ondelettes et multigrille, qui a fait l'objet d'une publication en collaboration avec S. Goedecker, dans le *Journal of Theoretical and Computational Theory* [75].

Le cinquième chapitre RÉOLUTION AUTOCOHÉRENTE DES ÉQUATIONS DE KOHN ET SHAM est consacré à la résolution des équations de Kohn et Sham en trois dimensions. Après avoir présenté les différentes étapes de l'algorithme, on y détaillera les différents points techniques délicats de l'implémentation, en particulier le calcul des potentiels dépendant de la densité.

Les tests permettant de valider notre méthode feront l'objet de la dernière partie DE L'HAMILTONIEN LINÉAIRE AU MODÈLE DE LA DFT-LDA. Nous y présenterons d'abord les modèles de l'oscillateur harmonique, et de l'hydrogène, dont nous connaissons les solutions analytiques. Puis nous donnons les évaluations de l'énergie fondamentale pour des atomes plus grands. Nous calculons également les états inoccupés de l'hamiltonien, et montrons des formes d'orbitales obtenues. Enfin, nous analysons la compressibilité des orbitales, densité et potentiel, en évaluant l'impact sur les différentes énergies.

Ce travail résulte d'une collaboration entre la Fédération d'Informatique et de Mathématiques Appliquées de Grenoble (IMAG) et le Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA). L'essentiel de la thèse s'est déroulé dans le Laboratoire de Simulation Atomistique (*L_Sim*), appartenant au Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée (DRFMC) du CEA Grenoble. Ce manuscrit rend compte de cette interaction entre mathématiques appliquées et simulation atomistique.

PRÉAMBULE

Ces quelques pages sont destinées au lecteur non physicien, afin de l'éclairer sur les notions et le vocabulaire associés au système physique que nous allons étudier. La brique de base étant l'atome, nous présenterons ici sa structure électronique, et ses propriétés physiques.

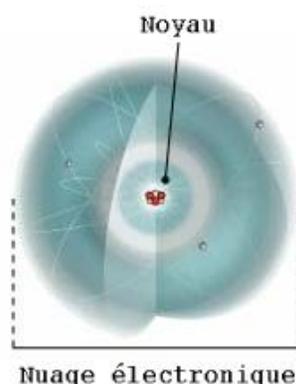


FIG. 1 – Représentation de l'atome de lithium, composé de 3 protons, 4 neutrons et 3 électrons. Image provenant du site <http://www.cea.fr/fr/pedagogie/Atome/atomes.html>.

Un atome est composé

- d'un noyau central qui est un assemblage de protons et de neutrons.
- d'un nuage périphérique composé d'un cortège d'électrons pour lequel nous ne pouvons établir que des probabilités de présence des électrons autour du noyau. Cela définit des zones (nuage) où les électrons ont le plus de chance de se trouver.

La figure (FIG. 1) est une illustration de l'atome de lithium.

Le noyau occupe une sphère d'un diamètre de 10^{-15} mètre en moyenne, tandis que le diamètre du nuage électronique sphérique de l'atome est de l'ordre de 10^{-10} mètre. L'espace entre le noyau et le nuage d'électrons est vide.

Dans l'atome, la masse n'est pas répartie de façon homogène. Les protons et les neutrons ont à peu près la même masse, mais ils sont environ 2 000 fois plus lourds qu'un électron : un noyau est si dense, que si tous les noyaux de la Terre venaient à se toucher, notre planète aurait à peine plus de cent mètres de diamètre et un grain de sable pèserait plus d'une tonne. La masse d'un nucléon (un proton+ un neutron) est de $1,67.10^{-27}$ kg.

Un proton est chargé positivement, et un électron, négativement. Un atome est électriquement neutre, mais il peut perdre ou gagner des électrons : il devient alors un ion.

À chaque électron on associe une *orbitale atomique*, qui donne la probabilité de présence de l'électron dans l'espace, et détermine en fait le volume dans lequel l'électron se situe. Ces orbitales ont différentes symétries, comme le montre la figure (FIG. 3).

Si l'on veut arracher un électron à l'atome, il faut lui fournir de l'énergie. L'expérience montre que les électrons d'un atome ne sont pas tous liés de la même manière au noyau : certains sont plus faciles à arracher que d'autres. On peut donc répartir les électrons d'un atome en plusieurs **couches**, selon la facilité avec laquelle on peut les arracher à cet atome.

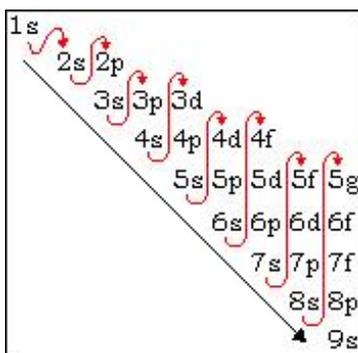


FIG. 2 – *Ordre de remplissage des couches électroniques.*

Ces couches, encore appelées **niveaux**, sont caractérisées par un entier naturel $n > 0$. Le nombre d'électrons par couche est limité, et vérifie les règles suivantes :

- L'ordre de remplissage d'une couche $n > 0$ est caractérisé par le *nombre quantique secondaire ou azimutal* $\ell \in [0, \dots, n - 1]$. Ce nombre donne des informations sur la forme et la symétrie de l'orbitale : à chaque ℓ on associe une lettre qui désigne la sous-couche : s, p, d, f, g, \dots . La règle de Klechkowsky classe l'énergie d'une couche en fonction de $n + \ell$: l'énergie associée à cette couche est une fonction croissante de $n + \ell$, et pour une valeur de $n + \ell$, une fonction croissante de n .
- L'orientation spatiale de la fonction d'onde est donnée par le *nombre quantique magnétique* $m \in [-\ell, \ell]$. Pour chaque couple (n, ℓ) , on détermine les symétries selon les différents axes (FIG. 3) : ainsi, une sous-couche s possède au plus un électron, une sous-couche p trois électrons, etc. Le remplissage de ces sous-couches s'effectue en suivant la règle de Hund, c'est-à-dire en maximisant le moment magnétique : pour un atome non excité, on remplit en maximisant le moment magnétique, c'est-à-dire que l'on commence par mettre 1 e- dans toutes les cases avant de faire des paires.
- Il existe un quatrième nombre quantique dit de spin, s , qui vaut $\pm 1/2$. Selon le principe d'exclusion de Pauli, il ne peut y avoir que deux électrons de spin opposés sur un même niveau d'énergie (d'où le 2 présent devant n^2 du principe de Pauli).

Le nombre maximal d'électrons pouvant appartenir à une couche caractérisée par le nombre quantique n est $2n^2$. Si l'on définit l'état d'un électron par la donnée de ses nombres quantiques n, ℓ, m, s , alors le principe de Pauli assure que deux électrons ne peuvent être simultanément

dans le même état. L'ordre de remplissage des couches/sous-couches est indiqué sur la figure (FIG. 2).

Exemple .0.1 *Considérons l'atome de carbone isolé ${}^6\text{C}$, qui possède 6 électrons. On remplit successivement les différentes couches : $n = 1$, 2 électrons sur la couche s : $1s^2$, $n = 2$, 2 électrons sur la couche s : $2s^2$, 2 électrons sur la couche p : $2p^2$. La configuration électronique s'écrit alors $1s^2 2s^2 2p^2$.*

Selon la distance de l'électron par rapport au noyau, il va plus ou moins être lié à l'atome. Les électrons les plus proches du noyau sont appelés les **électrons de coeur**. Les électrons dont les orbitales sont susceptibles d'être modifiées en présence d'autres atomes sont appelés **électrons de valence**.

Dans un matériau, les principes restent les mêmes, mais la répartition du nuage électronique n'est plus celui des atomes isolés. Elle dépend des positions relatives des atomes, et donc des configurations atomiques. Comme la plupart des propriétés des matériaux dérive de leur structure électronique, celle-ci nécessite l'élaboration de méthodes numériques précises.

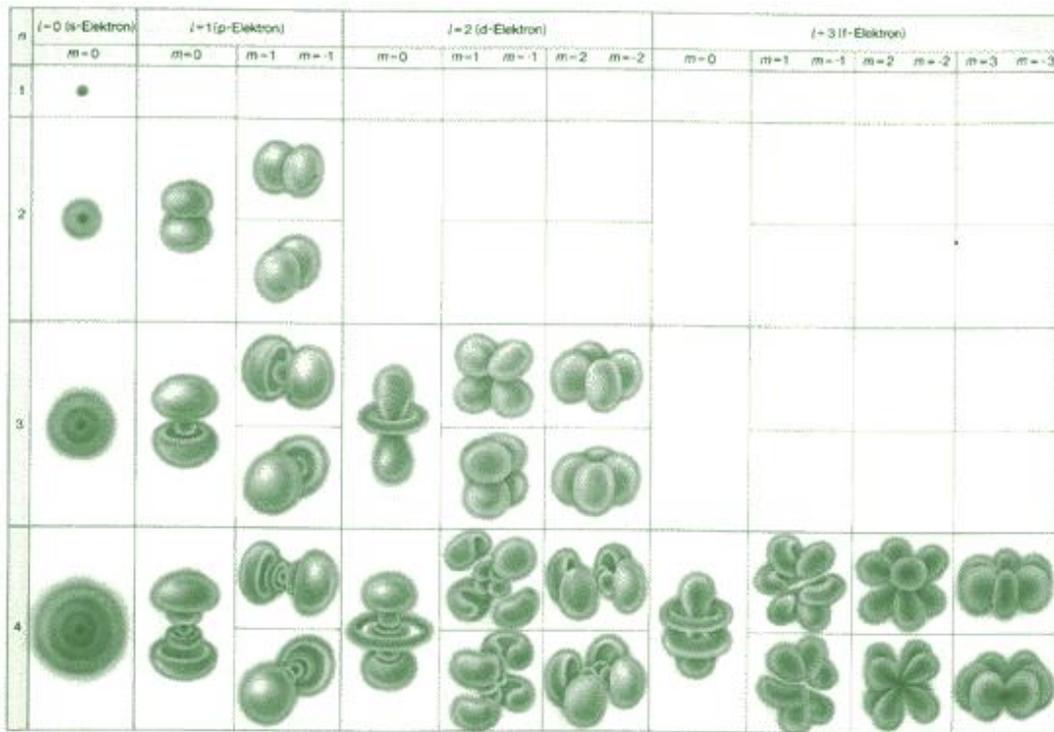


Abb. 20-39: Übersicht über die Knotenflächen zu den verschiedenen Tripels der Quantenzahlen n , l und m bis $n = 4$.

FIG. 3 – *Forme des orbitales en fonction de n , l et m ; provient du site <http://rosa.physik.tu-berlin.de/dschm/lect/schrdlek/q-zahlen.html>*

I

APPROXIMATIONS DE L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER

Le but de ce chapitre est de présenter la modélisation du problème physique qui nous est posé. Après avoir expliqué les différents termes de l'équation de Schrödinger, nous introduirons des approximations et différents moyens pour la résoudre. Tout d'abord nous rechercherons la solution dans deux espaces particuliers, puis nous introduirons la densité électronique, et montrerons un modèle de résolution dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.1 Quelques principes de mécanique quantique

I.1.1) De l'équation d'onde à l'équation de Schrödinger

Dans cette partie, on se place dans $\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^+$, c'est-à-dire les trois coordonnées de l'espace, et le temps. On désigne par \mathbf{q} les coordonnées d'un système quantique. \mathbf{q} appartient à un espace appelé *espace des configurations*, composé dans cette partie introductive des coordonnées spatiales et temporelle des K noyaux et N électrons du système, c'est-à-dire $\mathbb{R}^{3(K+N)} \times \mathbb{R}^+$. L'état de ce système est complètement déterminé par sa fonction d'onde $\bar{\Psi}$, à valeurs dans \mathbb{C} . Le carré du module de cette fonction définit la distribution des probabilités des valeurs des coordonnées à un instant donné ; par définition, la fonction d'onde doit dès lors vérifier la *condition de normalisation* pour tous les instants :

$$\int |\bar{\Psi}|^2 d\mathbf{q} = 1. \quad (\text{I.1})$$

Par définition, la donnée de cette fonction, à un instant donné, non seulement décrit toutes les propriétés du système à cet instant, mais encore détermine son comportement dans tous les états ultérieurs. Mathématiquement, cela se traduit par le fait que la valeur de la dérivée $\frac{\partial}{\partial t} \bar{\Psi}$ de la fonction d'onde par rapport au temps doit, à chaque instant, être déterminée par la valeur de la fonction d'onde $\bar{\Psi}$ elle-même à cet instant [101]. Sous la forme la plus générale, on a l'équation d'onde :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \bar{\Psi} = \mathcal{H} \bar{\Psi}.$$

L'hamiltonien \mathcal{H} est un opérateur **linéaire hermitien**, indépendant du temps, la fonction d'onde est à valeurs dans \mathbb{C} ; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h étant la constante de Planck ($= 6.626068 \times 10^{-34} m^2 kg/s$). On associe à une fonction d'onde son énergie ε selon le produit hermitien défini par \mathcal{H} :

$$\varepsilon[\bar{\Psi}] = \frac{\langle \bar{\Psi}, \mathcal{H}\bar{\Psi} \rangle}{\langle \bar{\Psi}, \bar{\Psi} \rangle}. \quad (\text{I.2})$$

On recherche pour un système ses *états stationnaires*, c'est à dire ceux pour lesquels l'énergie est **constante au cours du temps**. En utilisant le fait que les fonctions d'onde vérifient (I.1), et que l'opérateur est hermitien, on trouve que les états stationnaires correspondent à des états propres de l'hamiltonien :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \bar{\Psi}_n = \mathcal{H}\bar{\Psi}_n = \varepsilon_n \bar{\Psi}_n,$$

ε_n étant la valeur propre ou énergie associée à l'état stationnaire $\bar{\Psi}_n$. La dépendance en temps de la fonction d'onde stationnaire étant en $e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_n t}$, on mettra donc les solutions sous forme séparable $\bar{\Psi}(\mathbf{q}) = e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_n t} \Psi_n(q)$, $\mathbf{q} = (q, t)$ étant une variable de l'espace des configurations. On aboutit alors à l'équation indépendante du temps :

$$\mathcal{H}\Psi_n = \varepsilon_n \Psi_n.$$

Nous verrons dans la suite de ce chapitre différentes étapes permettant de simplifier et réduire ce problème, qui sous cette forme est compliqué à résoudre, dans la mesure où la fonction d'onde Ψ_n contient l'information de toutes les particules.

Définition I.1.1 (État fondamental d'un système) *L'état fondamental d'un système est l'état de plus petite énergie : nous désignerons par la suite l'énergie de l'état fondamental par ε_0 . Dès lors, quelque soit l'état d'un système, la valeur moyenne de son énergie est supérieure ou égale à l'énergie propre de l'état fondamental :*

$$\varepsilon[\Psi] \geq \varepsilon_0.$$

Le spectre se sépare en deux parties [101] : une partie discrète, et une partie continue. L'exemple suivant nous montre un cas simple de spectre continu :

Exemple I.1.2 *Dans le cas d'une particule libre de masse m en trois dimensions, le mouvement de celle-ci est uniquement conditionnée par son énergie cinétique, et l'hamiltonien s'écrit alors :*

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta.$$

On écrit l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour déterminer les états stationnaires du système :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi = E \Psi.$$

Pour toute valeur positive de l'énergie E , ce système admet des solutions qui sont des **ondes planes** : $\Psi(\mathbf{r}) = Ce^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, avec \mathbf{k} vecteur d'onde de module $|\mathbf{k}| = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$. Dans ce cas le spectre de l'hamiltonien est continu, et les fonctions propres ne sont pas de carré intégrable.

Physiquement, cet exemple illustre le fait qu'un vecteur propre associé à une valeur propre du spectre continu *se trouve à l'infini*. A contrario, le spectre discret met en évidence les mouvements du système qui ne s'éloignent pas à l'infini : on respecte la condition de normalisation (I.1).

Complexifions le système : en reprenant Landau et Lifchitz [101], nous allons exprimer l'hamiltonien \mathcal{H} en fonction des coordonnées $\{\mathbf{r}_a\}_{a=1,\dots,N} \in \mathbb{R}^{3N}$ des N particules du système. Soit a une particule de masse m_a . On note le laplacien appliqué à la position a :

$$\Delta_a = \sum_{v=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial r_{a,v}^2}. \quad (\text{I.3})$$

Si on suppose que les particules n'interagissent pas entre elles, alors l'hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^N \frac{\Delta_a}{m_a}. \quad (\text{I.4})$$

En mécanique quantique non relativiste, l'interaction des particules est décrite par un terme additif, le potentiel $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^N \frac{\Delta_a}{m_a} + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (\text{I.5})$$

Ce potentiel U dépendra des charges, masses et positions des particules, et nous verrons dans la partie suivante différentes approximations de U , certaines pouvant amener à l'étude d'un opérateur *non linéaire*.

Exemple I.1.3 *Écrivons l'équation déterminant les états stationnaires d'un système composé d'une particule de masse m soumise à un champ extérieur :*

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + U(x, y, z) \Psi = E \Psi.$$

Cette équation et l'équation d'onde dépendante du temps de laquelle elle a été déduite sont les deux équations que Schrödinger a écrites en 1926 [131].

I.1.2) Spectre de l'opérateur hamiltonien \mathcal{H}

Landau et Lifchitz [101] nous amènent par des considérations physiques, que nous ne développerons pas totalement, à conjecturer la forme du spectre de l'hamiltonien \mathcal{H} , lorsque l'on considère une particule soumise à un potentiel U , comme dans l'exemple I.1.3.

Hypothèse 1

Considérons que la particule soit soumise à un champ de force s'évanouissant à l'infini,

$$\lim_{x,y,z \rightarrow +\infty} U(x, y, z) = 0.$$

Nous venons de voir qu'un état stationnaire du spectre continu se situe à l'infini, or c'est précisément là que le potentiel est nul : on peut alors considérer que la particule est libre, ce qui d'après l'exemple *Ex*[I.1.2] nous dit que son énergie est strictement positive. Dès lors, un état dont la fonction d'onde vérifie (I.1), et qui décroît suffisamment vite à l'infini, est associé à une valeur propre discrète, qui sera négative.

De plus, l'énergie associée à l'opérateur cinétique (I.4), que l'on définit de la manière suivante pour une particule de masse m :

$$\mathcal{E}_c[\Psi] = \langle \Psi, -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi \rangle$$

sera toujours positive, et si l'on note $U_{min} = \min_{(x,y,z) \in \mathbb{R}^3} U$, alors on a l'inégalité pour tous les états stationnaires (ε_n, Ψ_n) :

$$\varepsilon_n \geq U_{min}.$$

Dès lors, si l'on suppose que $U(x,y,z) > 0, \forall (x,y,z) \in \mathbb{R}^3$, alors l'énergie de l'hamiltonien est la somme de deux énergies positives, une cinétique, l'autre potentielle : on obtient $\varepsilon_n > 0$. Cela signifie que la fonction d'onde solution est délocalisée, et ne vérifie pas la condition de normalisation (I.1) : le spectre est donc continu, il n'y a pas de spectre discret.

Hypothèse 2

Supposons maintenant que le potentiel U s'écrive sous la forme :

$$U(x,y,z) = U(\mathbf{r}) = -\frac{\alpha}{|\mathbf{r}|^s}, \quad \alpha > 0.$$

Comme nous le verrons par la suite, lorsque nous expliciterons les différents termes qui composent le potentiel, le cas qui nous intéresse sera celui où $s = 1$. C'est pourquoi nous n'explicitons pas les autres possibilités. Dans ce cas, alors Landau et Lifchitz démontrent que le spectre discret commence à partir d'une énergie négative finie, et qu'il existe des états stationnaires à énergie négative, et en particulier le spectre discret contient *une infinité de niveaux d'énergie négative s'accumulant vers le niveau d'énergie nulle*.

Remarque I.1.4 *En fonction de la forme de U , il se peut qu'il faille retirer du spectre continu un ensemble de valeurs discret : on peut en effet dans certains cas trouver des états d'énergie positive tels que la condition (I.1) soit vérifiée [101].*

I.1.3) Approximation de Born-Oppenheimer

Nous allons maintenant effectuer une distinction entre les deux types de particules de notre problème, les noyaux et les électrons. Nous considérerons K noyaux et N électrons dont les principales caractéristiques (masse, charge, position) ont été introduites dans la partie Notations. L'hamiltonien dépend de ces $K + N$ particules :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(\{\alpha = 1, \dots, K\}, \{j = 1, \dots, N\}).$$

Supposons que l'opérateur se décompose en la somme

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^K \frac{\Delta_{\alpha}}{M_{\alpha}} + V_{nn}(\{\mathbf{R}_{\alpha}\}) + \mathcal{H}_{el}(\{\mathbf{r}_j\} | \{\mathbf{R}_{\alpha}\}), \quad (\text{I.6})$$

avec Δ_{α} défini selon (I.3), V_{nn} potentiel d'interaction entre tous les noyaux :

$$V_{nn}(\{\mathbf{R}_{\alpha}\}) = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^K \sum_{\beta \neq \alpha}^K \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|}. \quad (\text{I.7})$$

et $\mathcal{H}_{el}(\{\mathbf{r}_j\} | \{\mathbf{R}_{\alpha}\})$ l'hamiltonien associé aux N électrons pour une géométrie nucléaire fixée. Cette dépendance paramétrique de \mathcal{H}_{el} en fonction des noyaux empêche celui-ci de commuter avec les opérateurs purement nucléaires ; on ne peut alors pas exprimer la fonction d'onde du système de manière séparable, c'est-à-dire sous forme d'un produit de fonctions propres associées l'une aux noyaux, l'autre aux électrons.

Cependant, du fait qu'un nucléon est deux mille fois plus lourd qu'un électron, on supposera les noyaux *fixes* par rapport au mouvement des électrons. Cette approximation s'appelle *approximation de Born-Oppenheimer*, et l'on sépare alors les coordonnées des noyaux et des électrons dans la fonction d'onde :

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_{\alpha}\}) = \zeta(\{\mathbf{R}_{\alpha}\}) \psi(\{\mathbf{r}_i\} | \{\mathbf{R}_{\alpha}\}).$$

La fonction $\zeta(\{\mathbf{R}_{\alpha}\})$ est appelée fonction d'onde nucléaire. *On considère dès lors que les noyaux sont fixes, et on s'intéresse désormais à la fonction d'onde électronique, que nous appellerons encore Ψ .*

On a donc réduit la complexité du problème, pour aboutir à un modèle dont la fonction d'onde Ψ décrit le comportement de N électrons. Nous allons voir dans la section suivante différents modèles, dans lesquels on se ramènera à l'étude de N fonctions à un corps $\psi(\mathbf{r}_i)$. Ces fonctions seront nommées orbitales, la dénomination "fonction d'onde" étant réservée aux fonctions possédant une vraisemblance physique.

I.1.4) Indiscernabilité des particules

En mécanique quantique, on ne peut distinguer le comportement de deux particules identiques : elles sont *indiscernables*. Il faut donc s'assurer que la permutation de ces deux particules identiques dans le système donne deux états équivalents du point de vue physique. Cette équivalence entre états se traduit, avec la condition de normalisation de la fonction d'onde (I.1), par le fait qu'elle est soit symétrique, soit antisymétrique [101]. Si $P_{i,j}$ est la permutation des coordonnées spatiales de l'électron \mathbf{r}_i et de celui placé en \mathbf{r}_j , alors

$$P_{i,j} \Psi = \pm \Psi.$$

Les particules associées à une fonction d'onde symétrique sont appelées *bosons*. Les électrons sont des *fermions*, leur fonction d'onde est antisymétrique.

Par la suite, nous introduirons l'ensemble des fonctions antisymétriques de carré intégrable en trois dimensions :

$$\mathcal{A}_N = \left\{ \Psi \in L^2(\mathbb{R}^{3N}), \int_{\mathbb{R}^{3N}} |\Psi(\{\mathbf{r}\})|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = 1 \text{ t.q. } \forall (i, j) \in [1, \dots, N], i < j, \right. \\ \left. P_{i,j} \Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots) \right\}.$$

En se ramenant à l'étude d'un système à noyaux fixes, la recherche de l'état fondamental s'écrit sous la forme :

Trouver ε_0 telle que

$$\varepsilon_0 = \inf \{ \langle \Psi, \mathcal{H}_e \Psi \rangle, \Psi \in \mathcal{A}_N \}. \quad (\text{I.8})$$

Les autres états du système possèdent des énergies plus élevées, et correspondent aux états excités du système.

Nous décrivons ici les N électrons par une fonction d'onde. L'énergie de l'état fondamental ε_0 est la somme des énergies de chaque électron. Ces états d'énergie possèdent une certaine symétrie, et l'on remplit les différentes couches d'énergie en suivant le principe de Pauli (voir préambule). Cependant, nous ne pouvons découpler ce problème selon chaque électron, du fait de leur interaction, et dans les sections suivantes nous verrons comment le décomposer en N problèmes sur des "quasi-particules".

I.2 Modèles de détermination de l'état fondamental

Le problème de minimisation de l'énergie (I.8) ne peut être résolu efficacement sous cette forme, la fonction inconnue dépendant de N particules ; nous présentons dans cette section différentes approximations qui expriment le problème non plus selon la fonction d'onde électronique $\Psi(\{\mathbf{r}_i\})$ à N électrons, mais plutôt avec des fonctions à un corps $\psi(\mathbf{r}_i)$ que nous appellerons des *orbitales*, la dénomination de fonction d'onde étant réservée à la fonction physique.

Dans les deux premières méthodes (Hartree et Hartree-Fock), nous verrons comment transformer le problème en exprimant $\Psi(\{\mathbf{r}_i\})$ dans deux espaces appropriés. P.-L. Lions [110] donne des résultats d'existence de solutions de ces deux problèmes, avec une condition sur le nombre de charges positives et négatives du système.

Les troisième et dernière méthodes (Thomas-Fermi, Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)) expriment l'hamiltonien en fonction de la densité électronique. Cette dernière correspond à la densité de probabilité de présence d'un électron en chaque point de l'espace \mathbb{R}^3 . Dans le cas général, la densité associée à la fonction d'onde de N électrons s'écrit :

$$\Upsilon(\mathbf{r}) = N \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (\text{I.9})$$

Mais nous serons amenés également à la définir à partir de N orbitales $\psi_i(\mathbf{r})$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (\text{I.10})$$

Dans le cas général, ces différentes approximations conduiront à une expression **non linéaire** de l'hamiltonien, avec les difficultés numériques que cela engendre. Nous verrons dans le chapitre **V** comment les contourner dans le cadre de la DFT.

Convention

On utilise les unités atomiques (*a.u.*) dans la suite de l'étude : la charge unité est la charge de l'électron $e = 1.602210^{-19}C$, la masse unité celle de l'électron $m = 9.109510^{-31}kg$, et la distance unité est le rayon de Bohr $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529\text{\AA}$, c'est-à-dire le rayon de l'orbitale sphérique $1s$ de l'hydrogène. L'unité d'énergie sera notée H , pour *Hartree*. À titre de référence, l'énergie de l'état fondamental de l'hydrogène vaut $-1/2 H$. Les grandeurs physiques utilisées dans cette thèse sont toutes issues de ces quatre constantes fondamentales.

Cette partie est dédiée à la comparaison de différents modèles énergétiques, associés à certains ensembles de solutions. À chaque fois, il existe un lien étroit entre la forme du potentiel, le type de solutions recherchées et les équations d'Euler-Lagrange. Ces dernières formeront un système de N équations ; nous verrons que dans le cas de Hartree, chaque équation sera associée à un opérateur hamiltonien particulier \mathcal{H}_j ; par contre, dans les autres cas, nous nous placerons dans une configuration dite de **champ moyen** : l'opérateur sera le même pour toutes les équations ; il n'y a plus d'**interaction** entre les électrons.

I.2.1) Modèles de Hartree et Hartree-Fock

Dans ces modèles, nous considérons l'opérateur \mathcal{H}_{el} composé des trois opérateurs suivants :

- L'opérateur **cinétique** pour les électrons $-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i$, avec Δ_i étant le laplacien appliqué à la coordonnée spatiale \mathbf{r}_i (défini selon (I.3)). L'énergie cinétique s'écrit :

$$\mathcal{E}_c[\Psi] = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \langle \Psi, \Delta_i \Psi \rangle .$$

- L'interaction d'un électron i avec les K noyaux est de la forme :

$$V(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|}. \quad (\text{I.11})$$

- L'interaction entre tous les électrons est de la forme :

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j, i, j=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|}.$$

On fait interagir un électron i avec un autre j deux fois dans cette double somme, on divise donc le total par deux.

Dès lors, on veut trouver une fonction d'onde $\Psi \in \mathcal{A}_N \cap H^1(\mathbb{R}^{3N})$, qui minimise l'énergie $\langle \Psi, \mathcal{H}_{el} \Psi \rangle$, avec l'hamiltonien \mathcal{H}_{el} de la forme :

$$\mathcal{H}_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j, i, j=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (\text{I.12})$$

Les modèles de Hartree et Hartree-Fock se basent sur une expression particulière des solutions ; en effet, on va décomposer la fonction d'onde $\Psi \in H^1(\mathbb{R}^{3N})$ à l'aide de N fonctions orthonormées $\psi_i(\mathbf{r}_i) \in H^1(\mathbb{R}^3)$. Dans l'expression de l'énergie totale va alors figurer le terme potentiel suivant :

Définition I.2.1 (Potentiel de Hartree) *On définit le potentiel de Hartree ou potentiel coulombien V_C par :*

$$V_C(\mathbf{r}) = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (\text{I.13})$$

qui décrit l'interaction d'un électron de coordonnée \mathbf{r} avec le nuage électronique ρ . Les équations à résoudre dans ces deux approximations différeront d'un terme :

- **Approximation de Hartree** [91] : ignorant l'antisymétrie de la fonction d'onde, on cherche des solutions de la forme

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}_i), \quad (\text{I.14})$$

où les $\{\psi_i\}_{i=1, N}$ sont orthonormées dans $L^2(\mathbb{R}^3)$. On obtient alors pour l'énergie \mathcal{E}^H l'expression suivante :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^H(\psi_1, \dots, \psi_N) &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla_i \psi_i(\mathbf{r}_i)|^2 d\mathbf{r}_i + \int_{\mathbb{R}^3} V(\mathbf{r}_i) |\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2 d\mathbf{r}_i \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j, i, j=1}^N \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{|\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2 |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j. \end{aligned}$$

Démonstration : considérons l'énergie cinétique pour $\Psi \in H^1(\mathbb{R}^{3N})$ quelconque, alors en appliquant la formule de Green :

$$\begin{aligned} E_c &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^{3N}} |\nabla_i \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^{3N}} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \Delta_i \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N. \end{aligned}$$

Si l'on remplace Ψ par l'expression (I.14), il vient :

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} |\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2 d\mathbf{r}_i \dots \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla_i \psi_i(\mathbf{r}_i)|^2 d\mathbf{r}_i \dots \int_{\mathbb{R}^3} |\psi_N(\mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_N.$$

Or nous avons fait l'hypothèse que les ψ_i sont orthonormées dans $L^2(\mathbb{R}^3)$. On obtient alors :

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla_i \psi_i(\mathbf{r}_i)|^2 d\mathbf{r}_i.$$

Par un calcul similaire, on trouve le premier terme potentiel. Nous allons maintenant étudier le deuxième :

$$\begin{aligned}
 E_p &= \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \sum_{i \neq j, i, j=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j, i, j=1}^N \int_{\mathbb{R}^{3N}} \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} \prod_{k=1}^N |\psi_k(\mathbf{r}_k)|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{i, j=1, \\ i \neq j}}^N \prod_{\substack{k=1, \\ k \neq i, j}}^N \int_{\mathbb{R}^3} |\psi_k(\mathbf{r}_k)|^2 d\mathbf{r}_k \int_{\mathbb{R}^6} \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} |\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2 |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2 d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{i, j=1, \\ i \neq j}}^N \int_{\mathbb{R}^6} \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} |\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2 |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2 d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j.
 \end{aligned}$$

car les ψ_i sont orthonormés. On obtient donc cette forme caractéristique de l'interaction entre les orbitales. \square

Il s'agit de minimiser la fonctionnelle \mathcal{E}^H selon les variables $\{\psi_i\}_{i=1, N}$. En utilisant les multiplicateurs de Lagrange $\{-\varepsilon_i\}_{i=1, N}$, $\varepsilon_i > 0$, on cherche le minimum de la fonctionnelle $\mathcal{E}^H(\{\psi_i\}) - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \left(\int_{\mathbb{R}^3} |\psi_i|^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - 1 \right)$, qui conduit au système suivant :

Trouver N fonctions (ψ_1, \dots, ψ_N) , chacune dans $H^1(\mathbb{R}^3)$, orthonormées, telles que

$$-\frac{1}{2} \Delta_i \psi_i + V(\mathbf{r}_i) \psi_i + \sum_{j \neq i, j=1}^N \psi_j \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} d\mathbf{r}_j = \varepsilon_i \psi_i, \quad i = 1, \dots, N. \quad (\text{I.15})$$

Pour i fixé, le dernier opérateur revient à effectuer $N - 1$ intégrations sur \mathbb{R}^3 , et on peut l'exprimer en fonction du potentiel de Hartree V_C :

$$\sum_{j \neq i} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} d\mathbf{r}_j = \int_{\mathbb{R}^3} \sum_{j \neq i} \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i|} d\mathbf{r}' = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i|} d\mathbf{r}' - \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\psi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i|} d\mathbf{r}'.$$

On interprète cet opérateur par l'interaction du nuage électronique (terme où apparaît ρ) moins l'interaction de l'électron avec lui même, et l'équation de Hartree peut encore s'écrire :

$$-\frac{1}{2} \Delta_i \psi_i + V(\mathbf{r}_i) \psi_i + V_C(\mathbf{r}_i) \psi_i - \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\psi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i|} d\mathbf{r}' \psi_i = \varepsilon_i \psi_i.$$

Cependant, les solutions de ce problème ne sont pas antisymétriques, et ne vérifient pas le principe de Pauli. De plus, l'opérateur à gauche de l'égalité (I.15) dépend de l'orbitale ψ_i calculée : c'est un problème **auto-cohérent**. Dans l'approximation de Hartree on a en fait un opérateur par orbitale. Peu de systèmes sont simulés à partir de cette approximation, et l'on préfère, notamment en chimie, utiliser l'approximation de Hartree Fock.

- **Hartree, Fock et Slater** [135] ont proposé une autre classe de solutions qui vérifient le principe de Pauli, sous forme de déterminants de Slater :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix},$$

toujours avec des fonctions $\psi_i \in H^1(\mathbb{R}^3)$ orthonormées. Dans la formulation de Hartree, on a fait apparaître distinctement la variable d'espace \mathbf{r}_i attachée à l'orbitale ψ_i , car on distingue chaque \mathbf{r}_i dans l'énergie potentielle. Dans cette formulation la sommation selon des i et j distincts n'apparaît plus. Dans l'expression de l'énergie à minimiser vont alors apparaître la **densité** (I.10) et la **matrice densité** :

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \sum_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}'), \\ \rho(\mathbf{r}) &= \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}). \end{aligned} \quad (\text{I.16})$$

Et l'on a :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^{HF}(\psi_1, \dots, \psi_N) &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} + \int_{\mathbb{R}^3} V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &+ \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} V_C(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &- \frac{1}{2} \int \int_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \end{aligned}$$

Démonstration : on effectue le même genre de calcul que dans l'approximation de Hartree ; le fait de prendre un déterminant de Slater alourdit la notation, mais le raisonnement est le même, c'est pour cela que je ne le développerai pas. On devra en plus utiliser l'orthogonalité des orbitales pour annuler les termes croisés. \square

L'hypothèse d'antisymétrie de la fonction d'onde Ψ permet donc de faire apparaître un terme **d'échange** entre l'électron situé en \mathbf{r} et celui situé en \mathbf{r}' .

On obtient le système d'équations d'Euler-Lagrange associé :

Trouver N fonctions (ψ_1, \dots, ψ_N) , chacune dans $H^1(\mathbb{R}^3)$, orthonormées, telles que

$$-\frac{1}{2} \Delta \psi_i + V(\mathbf{r}) \psi_i + V_C(\mathbf{r}) \psi_i - \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \varepsilon_i \psi_i \quad (\text{I.17})$$

En particulier, on observe que la différence entre la méthode de Hartree (système (I.15)) et celle de Hartree-Fock (I.17) réside dans le dernier terme : dans la méthode de Hartree-Fock, chaque orbitale est soumise à un champ moyen électrostatique.

La méthode de Hartree-Fock donne de bons résultats numériques ; cependant, l'erreur entre l'énergie exacte et l'énergie fondamentale de Hartree Fock peut devenir très grande si l'on augmente la distance entre les noyaux. Un cas classique de mise en évidence de

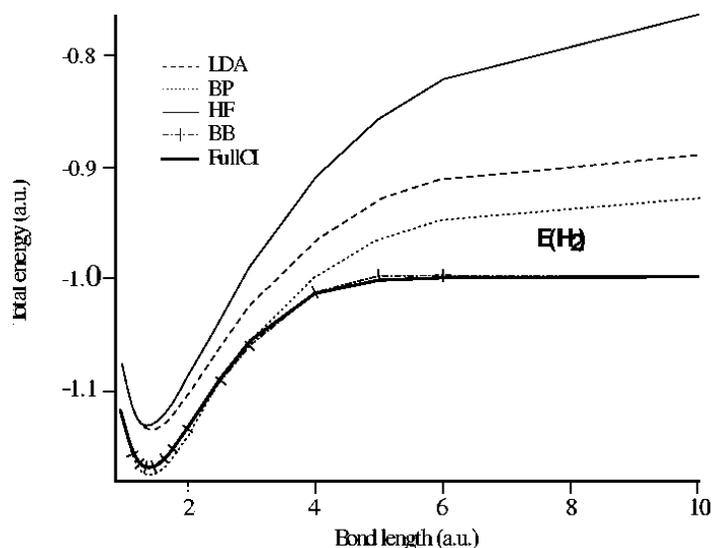


FIG. I.1 – Figure provenant de l'article de Grüning et al. [85]. Énergie totale du système composé de deux atomes d'hydrogène, en fonction de leur distance. La courbe exacte n'est pas affichée ici ; lorsque la distance augmente, l'énergie tend vers -1 . L'approximation de Hartree-Fock (HF) surestime largement l'énergie pour une grande distance inter-atomique ; cependant, une combinaison linéaire de déterminants de Slater (Full-CI pour Full Configuration Interaction) au lieu d'un déterminant permet d'obtenir une courbe très proche de la courbe réelle dans le cas de la molécule H_2 . Les courbes LDA, BP, BB sont différents avatars de la DFT. L'approximation LDA est présentée dans le chapitre suivant. Les autres approximations BB et BP proviennent des articles de Becke et Perdew [18, 122], et Baerends et Buijse [11, 30].

cette erreur est la molécule de dihydrogène H_2 (figure I.1) ; lorsque l'on étudie l'énergie totale en fonction de la distance entre les deux noyaux, celle-ci tend théoriquement vers la somme des deux énergies pour chaque atome, i.e. $E_{tot} = -1H$. De manière générale, choisir des fonctions de ce type surévalue très fortement les énergies de liaisons.

En utilisant en particulier les travaux effectués dans ce domaine par Lieb et Simon [108], P.-L. Lions [110] montre des résultats d'existence pour les différentes approximations. Dans les deux cas, on voit que la forme des solutions fait apparaître des termes mettant en jeu des potentiels non localisés. Pour l'équation de Hartree, si le nombre total de charges des noyaux est plus grand que le nombre d'électrons, alors il existe une séquence d'orbitales vérifiant les équations (I.15) normalisées à 1 et à décroissance exponentielle. Pour Hartree-Fock, si le nombre total de charges des noyaux est plus grand ou égal au nombre d'électrons, alors il existe une famille orthonormée solution de (I.17).

I.2.2) Modèles de type Thomas-Fermi

Avant la démonstration de Hohenberg et Kohn dans le cadre de la DFT présentée dans la partie suivante, Thomas [143] et Fermi [65, 66] ont indépendamment démontré dans les années vingt que l'on pouvait utiliser la densité électronique Υ (I.9) comme variable centrale pour résoudre l'équation de Schrödinger.

Par rapport aux expressions précédentes de l'énergie, on change le calcul de l'énergie cinétique : elle sera, elle aussi, une fonctionnelle de la densité.

L'énergie de l'état fondamental \mathcal{E}^{TF} s'obtient en minimisant selon Υ (I.9) :

$$\mathcal{E}^{TF}[\Upsilon] = A_0 \int_{\mathbb{R}^3} \Upsilon(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} + \int_{\mathbb{R}^3} V(\mathbf{r})\Upsilon(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{\Upsilon(\mathbf{r})\Upsilon(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}',$$

Υ appartenant à $L^{5/3}(\mathbb{R}^3) \cap L^1(\mathbb{R}^3)$, telle que $\int_{\mathbb{R}^3} \Upsilon(r)dr = \lambda$, $\lambda \in \mathbb{R}^{+*}$, A_0 est une constante.

Intéressons nous à la signification physique des différents termes de cette énergie :

- Le premier terme serait l'énergie exacte d'un gaz uniforme d'électrons non interagissants. Lorsque l'on considère un système avec noyaux, il devient alors nécessaire d'introduire une correction, ce que fit von Weizsäcker en 1935, permettant ainsi la stabilité des molécules :

$$\mathcal{E}^{TFW}[\Upsilon] = \mathcal{E}^{TF}[\Upsilon] + A_2 \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\sqrt{\Upsilon}|^2 d\mathbf{r}.$$

Dès lors on suppose ici que $\sqrt{\Upsilon} \in H^1(\mathbb{R}^3)$.

- Comparons les termes potentiels avec ceux dans les cas de Hartree \mathcal{E}^H et Hartree-Fock \mathcal{E}^{HF} . Ne figure ici qu'une interaction électronique de type Hartree (I.13). Afin de corriger cela, Dirac ajouta en 1930 un terme dit **d'échange** pour mieux décrire l'interaction entre électrons :

$$\mathcal{E}^{TFD}[\Upsilon] = \mathcal{E}^{TF}[\Upsilon] - A_1 \int_{\mathbb{R}^3} \Upsilon^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

avec ici l'hypothèse que $\Upsilon \in L^{4/3}(\mathbb{R}^3)$.

Le modèle incluant les deux corrections de Dirac et Von Weizsäcker est appelé *TFDW*. E. Lieb [107] étudie en détail ces différents systèmes, et P.-L. Lions démontre l'existence et l'unicité d'une distribution électronique pour une molécule neutre ou un ion chargé positivement [110]. L'avantage de cette méthode est qu'elle est linéaire par rapport au nombre d'électrons N . Dans la mesure où elle a tendance à lisser les couches électroniques, on l'utilise plutôt pour calculer des propriétés moyennes, la DFT permettant d'affiner ces calculs.

I.2.3) Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT)

Les détails de la théorie de la fonctionnelle de la densité sont expliqués dans le livre de R.G. Parr et W. Yang [120]. Elle a été présentée pour la première fois dans un article de Hohenberg et Kohn en 1964 [93]. Cet article explique que l'état fondamental est totalement déterminé par la densité électronique. Puis Kohn et Sham [100] explicitent la forme de l'énergie, et déterminent le système d'équations à résoudre.

Hohenberg et Kohn en 1964 démontrent d'abord que l'on peut établir un principe variationnel à partir de la densité Υ définie par (I.9), positive ou nulle et dont la norme L^1 soit N , le nombre d'électrons. Ceci nous autorise à chercher une fonctionnelle de la densité $\mathcal{E}[\Upsilon]$ à minimiser dans le but de déterminer l'état fondamental.

La théorie permettant d'aboutir à la formulation du problème est relativement complexe. Notamment, on aura besoin de définir des concepts de V -représentabilité et N -représentabilité que je ne présenterai pas ici, ce n'est pas le sujet. Le lecteur intéressé pourra se référer au livre de Parr et Yang [120] et ses références, puis aux travaux de Levy [105]. Ces discussions soulèvent le délicat problème de "la poule et l'œuf" : on définit la densité à partir de la fonction d'onde de l'état fondamental, à condition que celle-ci existe pour l'hamiltonien donné. Cet hamiltonien dépendant lui aussi de la densité...

Pour formuler simplement le problème, on veut minimiser une énergie \mathcal{E}^{HK} dite de Hohenberg et Kohn qui dépend de la densité, laquelle est obtenue en déterminant une fonction d'onde :

$$\inf \{ \mathcal{E}^{HK}[\Upsilon] = \langle \Psi, \mathcal{H}_{KS} \Psi \rangle, \Psi \mapsto \Upsilon \}. \quad (\text{I.18})$$

L'hamiltonien \mathcal{H}_{KS} n'a plus la forme générale introduite dans les approximations de Hartree et Hartree-Fock (I.12). On caractérise ici l'état fondamental par la densité Υ . Cependant, en se ramenant à l'étude de particules non interagissantes, l'hamiltonien \mathcal{H}_{KS} s'exprime en fonction de la densité ρ .

Nous allons dans un premier temps reprendre la densité ρ définie par (I.10). Si l'on suit le principe que l'on peut décrire le système par la seule densité électronique, alors en particulier on devra exprimer l'énergie cinétique à l'aide de la densité, comme dans les modèles de type Thomas-Fermi. Cependant ce calcul est complexe, et l'on supposera plutôt que l'on peut trouver N orbitales ψ_i telles que l'énergie cinétique s'écrive [100] :

$$\mathcal{E}_c[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i, \Delta \psi_i \rangle, \quad (\text{I.19})$$

et nous voulons minimiser cette énergie, sous la contrainte d'orthogonalité des ψ_i . Je n'entrerai pas dans les détails techniques, qui sont disponibles dans [120]. J'énoncerai uniquement le résultat : minimiser l'énergie cinétique (I.19) sous ces contraintes est équivalent à trouver les N états de plus basse énergie de l'opérateur suivant :

$$-\frac{1}{2}\Delta + V_{KS}(\mathbf{r}).$$

Ce potentiel V_{KS} décrit le potentiel agissant sur N électrons **non interagissants** : l'opérateur est dans ce cas linéaire, et on calcule les N plus petites valeurs propres et les fonctions propres associées. Cependant, nous allons dans la pratique décomposer ce potentiel en des termes qui dépendront de la densité électronique :

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}),$$

où V est le potentiel extérieur de la formule (I.11), V_C le potentiel coulombien d'interaction entre les orbitales (I.13), et V_{xc} un potentiel additif permettant de corriger l'approximation de l'énergie cinétique par (I.19), et celle de l'interaction électronique par V_C . On appelle V_{xc} le potentiel d'échange-corrélation.

On résout alors N équations d'Euler pour minimiser l'énergie cinétique (I.19) de ce système de particules non interagissantes :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta + [V(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})] \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (\text{I.20})$$

L'énergie totale d'un tel système est définie par :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_c[\rho] + \int_{\mathbb{R}^3} V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} V_C(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \mathcal{E}_{xc}[\rho].$$

Dans la DFT, l'énergie d'échange-corrélation \mathcal{E}_{xc} n'est pas égale à l'énergie associée au potentiel d'échange-corrélation V_{xc} . En résolvant le système (I.20), on détermine les ε_i , pour tout $i = 1, \dots, N$, sous la forme :

$$\varepsilon_i = \langle \psi_i, -\frac{1}{2}\Delta \psi_i \rangle + \int_{\mathbb{R}^3} V(\mathbf{r}) |\psi_i|^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int_{\mathbb{R}^3} V_C(\mathbf{r}) |\psi_i|^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int_{\mathbb{R}^3} V_{xc}(\mathbf{r}) |\psi_i|^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

On remarque le facteur 1 devant l'énergie associée au potentiel de Hartree V_C . Si on exprime \mathcal{E} en fonction des ε_i , il va donc falloir retrancher 1/2 de l'énergie de V_C de la somme des ε_i . On obtient alors :

$$\mathcal{E} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} V_C(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \mathcal{E}_{xc}[\rho] - \int_{\mathbb{R}^3} V_{xc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Nous verrons dans le chapitre suivant le lien entre énergie d'échange-corrélation et potentiel d'échange-corrélation, qui n'est pas direct : on doit retrancher l'énergie associée à V_{xc} , et ajouter \mathcal{E}_{xc} pour obtenir l'énergie totale.

À propos du spin

Nous n'avons pas pris en considération jusqu'à maintenant le spin (introduit dans le préambule) : en effet, un état électronique non dégénéré (1s par exemple) peut être rempli par deux électrons, un de chaque spin.

- Lorsque le nombre d'électrons N recherché est pair, alors on a autant d'électrons de spin \uparrow que d'électrons de spin \downarrow , et une orbitale ψ_i correspond à la partie spatiale de deux états de spin différents. La densité s'écrit alors :

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

- Par contre, lorsque le nombre d'électrons N est impair, la densité s'écrit :

$$\begin{aligned} \rho &= \sum_{i=1}^{(N-1)/2} 2|\psi_i|^2 + |\psi_{(N+1)/2}|^2 = 2 \sum_{i=1}^{(N+1)/2} n_i |\psi_i|^2, \\ n_1 &= \dots = n_{(N-1)/2} = 1, \quad n_{(N+1)/2} = 1/2. \end{aligned}$$

Les N électrons sont séparés en couches, totalement ou partiellement occupées. Si on note occ le nombre de couches occupées, alors dans le cas N impair, $N = 2occ - 1$, la densité est de la forme :

$$\rho = 2 \sum_{i=1}^{occ} n_i |\psi_i|^2, \quad n_1 = \dots = n_{occ-1} = 1, \quad n_{occ} = 1/2.$$

Remarque I.2.2 Dans notre cas la distinction entre les spins n'a pas lieu ; en revanche, lorsque l'on considère un système soumis à un champ magnétique, nous devons distinguer les deux parties de la densité, qui ne vont pas réagir de la même manière à ce champ. Il faudrait alors inclure dans le potentiel V_{KS} un terme dépendant du spin.

Une discussion physique au sujet des formalismes prenant en compte le spin ou non, ou traitant qualitativement des questions du prochain paragraphe peut se trouver dans le livre de W. Koch et al. [99], notamment des pages 52 à 59.

Remplissage des couches

L'écriture se complexifie lorsque l'on a affaire à des états dégénérés, comme il a été évoqué dans le préambule. Ainsi, un état p est dégénéré à l'ordre 3, un état d est dégénéré à l'ordre 5.

Dans le cas où le nombre d'électrons permet de remplir totalement les couches, on n'a pas de problème. Par contre, dans le cas où la dernière couche n'est pas remplie totalement, alors l'électron peut être dans n'importe lequel de ses états dégénérés. Pour une couche de type p par exemple, les trois états seront indexés par trois indices n_1^p, n_2^p, n_3^p , et chaque état correspond à une symétrie de l'orbitale. Comment remplir ces couches ? Physiquement, l'électron est dans un des états, et pas dans les autres : par exemple, $n_1^p = 1, n_2^p = 0, n_3^p = 0$, mais nous n'avons aucun moyen de prédire lequel. Nous pouvons également pondérer ces états par des nombres d'occupation fractionnaires ($n_1^p = 1/3, n_2^p = 1/3, n_3^p = 1/3$), de manière à préserver la symétrie de la densité. Le point crucial dans le choix du remplissage est que nous obtiendrons à chaque fois une densité différente, comme le montre la figure (FIG. I.2) dans le cas d'une couche de type d , de dégénérescence 5, et présentant donc 5 types de symétrie, mais que l'énergie doit être la même quelque soit le remplissage des couches.

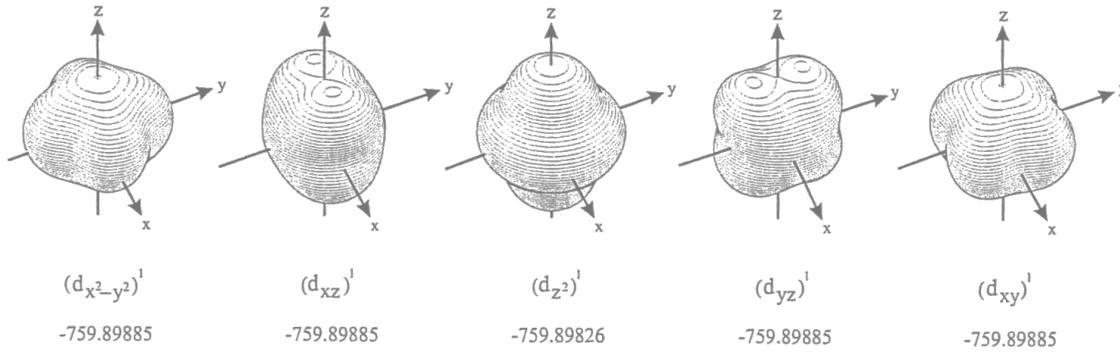


FIG. I.2 – Surfaces d'isodensité (.001 a.u.) d'orbitales de type d pour l'atome de Scandium, et énergie totale correspondante, par un calcul de DFT. L'énergie et la densité de l'orbitale d_{z^2} diffère des autres, qui sont identiques à une rotation près. Issu du livre [99].

Nous allons donc redéfinir la densité de telle sorte que l'on garde la liberté de remplir les couches dégénérées :

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{occ} n_i |\psi_i|^2, \quad (\text{I.21})$$

avec $0 \leq n_i \leq 1$, $\forall i = 1, \dots, occ$, et $2 \sum_{i=1}^{occ} n_i = N$. Le nombre de couches occupées occ correspond alors au nombre d' ϵ_i qu'il faut calculer. Cette forme de la densité est connue dans la littérature par la dénomination *closed shell*. L'énergie cinétique du système composé des occ orbitales s'écrit :

$$\tilde{\mathcal{E}}_c[\tilde{\rho}] = - \sum_{i=1}^{occ} n_i \langle \psi_i, \Delta \psi_i \rangle.$$

La minimisation de l'énergie totale nous amène alors au système suivant :

$$\{-n_i \Delta + 2 n_i [V(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})]\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon'_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (\text{I.22})$$

Dès lors, en posant $\epsilon_i = \epsilon'_i / (2 n_i)$, on retrouve alors l'équation (I.20). L'énergie totale s'exprime en fonction des ϵ_i :

$$\tilde{\mathcal{E}} = 2 \sum_{i=1}^{occ} n_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^6} \frac{\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \tilde{\rho}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \mathcal{E}_{xc}[\tilde{\rho}] - \int_{\mathbb{R}^3} V_{xc}(\mathbf{r}) \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{I.23})$$

Remarque I.2.3 L'entier occ désigne le nombre d'orbitales occupées. On peut également écrire la densité sous la forme :

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{occ+N_u} n_i |\psi_i|^2,$$

où les $N_u n_i, i = occ + 1, \dots, occ + N_u$ sont nuls. La résolution de l'équation (I.20) pour $i > occ$ donne les orbitales non occupées, ou virtuelles de l'hamiltonien.

Signification physique des énergies ϵ_i

Dans la DFT, on se place dans l'hypothèse d'électrons non interagissants soumis à un potentiel V_{KS} , et dès lors les ϵ_i ne correspondent pas *exactement* aux énergies de chaque couche réelle. La symétrie des orbitales est préservée, et dans la pratique les énergies de Kohn et Sham correspondent à des états de même dégénérescence que les vrais états électroniques.

Cependant, il est possible de déduire certaines propriétés physiques du système à partir de valeurs propres particulières :

- L'énergie ϵ_{occ+1} , notée ϵ_{LUMO} ¹, est égale en valeur absolue à l'affinité électronique $A > 0$ du système, c'est-à-dire l'énergie reçue par le système pour capter un électron.

$$-A = \epsilon_{LUMO}.$$

- Le plus grand état occupé ϵ_{occ} , ou ϵ_{HOMO} ², correspond en valeur absolue à l'énergie d'ionisation du système, qui est l'énergie fournie au système pour lui retirer un électron.

$$-I = \epsilon_{HOMO}.$$

Ces deux relations seraient vérifiées si l'énergie \mathcal{E}_{xc} était exacte. Cependant, il n'existe, et ce sera l'objet d'une section du prochain chapitre, que des approximations de \mathcal{E}_{xc} .

En conclusion, après avoir introduit le problème de la détermination de l'énergie fondamentale d'un système fermé, composé de noyaux et d'électrons, nous avons présenté les principaux modèles utilisés en chimie quantique : les deux premiers modèles s'appuient sur la recherche d'une solution sous une forme particulière. C'est le modèle de Hartree-Fock qui est le plus couramment utilisé, et donne de bons résultats. Nous avons ensuite introduit un modèle utilisant comme variable centrale la densité électronique (Thomas-Fermi) ; l'approximation de ce modèle nécessite de nombreux termes correctifs, mais l'idée d'exprimer l'hamiltonien en fonction de la densité, et donc de simplifier le problème, est tout à fait remarquable. Hohenberg et Kohn, poursuivant cette voie en montrant que l'état d'un système est totalement déterminé par sa densité électronique, puis Kohn et Sham, permettent alors de définir un nouveau système d'équations pour déterminer les états de particules non interagissantes coexistant dans un champ moyen.

Nous n'avons pas encore détaillé certains aspects de la DFT : d'abord la manière de résoudre numériquement l'équation de Poisson, puis les différentes approximations du potentiel d'échange-corrélation. Enfin, nous introduirons également dans le chapitre suivant les différentes bases utilisées dans les codes de chimie quantique.

¹LUMO signifie Lowest Unoccupied Molecular Orbital

²i.e. Highest Occupied Molecular Orbital

II

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

Nous avons vu dans le chapitre précédent différentes approximations de l'équation de Schrödinger. Les deux les plus utilisées sont les formulations de Hartree-Fock, et la théorie de la fonctionnelle de la densité. C'est cette dernière que nous avons choisi d'étudier, car l'hamiltonien ne dépendant que de la densité ρ , sa construction peut se faire avec un coût linéaire par rapport au nombre d'électrons.

Dans un premier temps, nous détaillons l'implémentation du potentiel d'échange-corrélation V_{xc} et du potentiel extérieur V . Si l'on connaissait la forme exacte de V_{xc} , alors la DFT nous permettrait de calculer exactement l'état fondamental d'un système. Malheureusement, ce n'est pas le cas, et plusieurs approches existent pour construire un potentiel d'échange-corrélation V_{xc} possédant une vraisemblance physique. Nous présentons ici une des plus connues, dite *Approximation de la Densité Locale (LDA)*. De plus, on utilise dans les codes de calcul de structures électroniques, encore appelés codes *ab initio*, une forme lissée du potentiel d'interaction entre un électron et un noyau V , appelée *pseudo-potentiel*. Le pseudo-potentiel doit vérifier certaines propriétés physiques, et conserver le comportement asymptotique de V . Les principales conditions requises sont expliquées ici, puis nous donnons un exemple de pseudo-potentiel, utilisé dans nos tests.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée aux principaux types de bases de projections habituellement utilisés dans les codes. On distingue deux grandes familles de base : celles de type gaussienne ou Slater, qui offrent l'avantage d'être localisées spatialement autour des noyaux, et celle des ondes planes, qui permet de résoudre simplement le problème à l'aide de transformées de Fourier. Après avoir écrit la discrétisation des équations de Kohn et Sham, nous détaillons les avantages et les faiblesses de ces deux types de base.

Nous traitons dans la dernière section de la prise en compte des conditions aux bords périodiques pour résoudre ce système. Certains codes *ab initio* permettent en effet de calculer l'état fondamental d'une molécule dans le vide, en mettant cette molécule au centre d'un ouvert Ω , et en supposant que cet ouvert soit assez grand pour que toutes les fonctions du problème (potentiels, orbitales) aient leurs supports inclus dans Ω . Pour des potentiels comme V ou V_C , nous verrons quelles techniques appliquer pour traiter leurs comportements à longue portée, en $1/|\mathbf{r}|$. Nous présentons en particulier l'utilisation des conditions aux limites périodiques dans le cas d'une résolution à base d'ondes planes.

II.1 Approximation des potentiels de la DFT

Nous avons introduit dans le chapitre précédent une fonctionnelle de la densité $\mathcal{E}_{xc}[\rho]$ contenant toutes les interactions auxquelles sont soumises les orbitales ψ_i , et que les autres termes ne prennent pas en compte. L'énergie $\mathcal{E}_{xc}[\rho]$ est une somme d'interactions complexe, et il est très difficile de lui donner une forme réaliste. La prochaine section en propose une forme inspirée du cas où le système n'est composé que d'électrons, appelé gaz d'électrons uniforme.

II.1.1) Potentiel d'échange-corrélation selon l'approximation de la densité locale (LDA)

L'énergie d'échange-corrélation doit comporter plusieurs termes correctifs.

- On a supposé l'énergie cinétique sous la forme d'une somme :

$$\mathcal{E}_c = 2 \sum_{i=1}^{occ} n_i \langle \psi_i, -\frac{1}{2} \Delta \psi_i \rangle,$$

ce qui n'est vrai que pour le cas d'orbitales non interagissantes¹. L'hamiltonien dépendant des orbitales, celles-ci interagissent donc entre elles, et l'on commet une erreur de modélisation.

- Le potentiel entre les électrons est pour l'instant purement coulombien, exprimé par V_C (I.13) : un électron voit tous les électrons au travers de la densité électronique, et en particulier il se voit *lui-même*.

Un des enjeux essentiels de la DFT est de trouver la meilleure expression possible pour \mathcal{E}_{xc} : c'est l'exactitude de ce terme qui rendrait la modélisation selon la DFT exacte. En théorie, étant donné le comportement asymptotique de V_C ,

$$V_C(\mathbf{r}) \sim \frac{N}{|\mathbf{r}|}, \quad |\mathbf{r}| \rightarrow +\infty$$

V_{xc} devrait se comporter en $-1/|\mathbf{r}|$, afin qu'asymptotiquement une orbitale voie les $N - 1$ autres orbitales. Malheureusement, les différentes approximations de V_{xc} proposées [93, 38, 97, 18] décroissent exponentiellement quand $|\mathbf{r}| \rightarrow +\infty$. Ces potentiels sont calculés à partir de l'énergie \mathcal{E}_{xc} [93] :

$$\mathcal{E}_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (\text{II.1})$$

avec $\rho = 2 \sum_{i=1}^{occ} n_i |\psi_i|^2$ (configuration *closed shell*). La fonctionnelle de la densité ϵ_{xc} s'interprète comme l'énergie d'échange-corrélation d'une particule dans un gaz d'électrons uniforme². On décompose généralement ϵ_{xc} en deux termes d'échange et de corrélation :

$$\epsilon_{xc}[\rho] = \epsilon_x[\rho] + \epsilon_c[\rho],$$

¹Pour des orbitales interagissantes, une forme de l'énergie cinétique a été donnée dans l'approximation de Thomas-Fermi.

²Si la densité varie assez lentement, alors on suppose qu'elle est localement uniforme, d'où le nom d'Approximation *Locale* de la Densité.

et on obtient le potentiel correspondant en dérivant l'expression par rapport à ρ :

$$V_{xc} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho \frac{\partial \varepsilon_{xc}}{\partial \rho}.$$

La partie d'échange est égale, à un facteur près, au terme introduit par Slater en 1951 pour traiter l'échange dans l'approximation de Hartree et Fock :

$$\varepsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho \right)^{1/3},$$

qui correspond au volume du gaz d'électrons libres de densité ρ . On l'écrit différemment, en introduisant la variable $r_s = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3}$:

$$\varepsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4^{2/3}} r_s.$$

Physiquement, cela signifie que ε_x est constant dans la sphère de rayon r_s , qui contient exactement une charge : plus r_s est petit, et plus les charges sont proches. Cela correspond à une région de haute densité.

L'énergie de corrélation a d'abord été estimée par Wigner [154], puis corrigée plus récemment par Ceperley et Alder [38] :

$$\varepsilon_c(\rho) = -\frac{0.44}{r_s + 7.8}.$$

Les valeurs numériques sont obtenues de manière empirique, par des calculs Monte Carlo [92]. D'autres méthodes existent pour évaluer cette énergie de corrélation, et pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation dans sa totalité, en utilisant r_s . Ainsi, Hartwigsen et al.[92] ont établi une formule, à l'aide des approximations de Padé [28] :

$$\varepsilon_{xc} = -\frac{a_0 + a_1 r_s + a_2 r_s^2 + a_3 r_s^3}{b_1 r_s + b_2 r_s^2 + b_3 r_s^3 + b_4 r_s^4}. \quad (\text{II.2})$$

Les coefficients a_i et b_i sont déterminés par une méthode Monte Carlo.

La forme (II.1) de l'énergie donne des résultats plutôt bons ; cela provient du fait que la LDA simule correctement l'existence du voisinage excluant la présence d'autres charges électroniques autour d'un électron. La précision est bonne lorsque le nombre d'électrons est pair ($n_i = 1$ pour tout $i = 1, \dots, occ$) et que l'on a évité les brisures de symétrie (un état dégénéré r fois possède la même portion d'électron dans chacun de ses états : $n_i = \dots = n_{i+r} = 2/r$). Le cas échéant, il convient de distinguer les deux électrons de même énergie, mais de spin différent (à l'origine du facteur 2 de la formulation *closed shell*) dans la formulation de la densité. Cette méthode est connue sous le nom de Local Spin Density Approximation (LSDA), et l'on évalue V_{xc} en fonction d'une variable supplémentaire, le spin de l'électron.

Remarque II.1.1 *En pratique, les fonctionnelles de la LDA sous-estiment l'énergie d'échange des atomes et molécules, parce qu'elles se basent sur un gaz uniforme d'électrons. Des corrections mettant en évidence la non uniformité de ρ ont été élaborées, par exemple en supposant que \mathcal{E}_{xc} dépend également du gradient de la densité électronique (Generalized Gradient Approximation (GGA)).*

$$\mathcal{E}_{xc}[\rho] = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}.$$

II.1.2) Pseudo-potentiels

Le potentiel généré par un noyau est de la forme $V(\mathbf{r}) = -\frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}|}$. On peut pour éliminer sa singularité convoluer V avec une fonction de classe C^∞ . Pour avoir une vraisemblance physique, on préfère écranter le noyau avec les électrons de cœur, c'est-à-dire considérer le potentiel global engendré par le système composé du noyau et des premiers électrons, au lieu de V . On résout alors les équations de Kohn et Sham pour les électrons des niveaux supérieurs, qui ne sont pas pris en compte dans ce potentiel. Cette approximation, dite **frozen core approximation**, provient du fait que les électrons proches du noyau restent relativement inertes lorsque l'on change l'environnement chimique de l'atome : ils ne changent pas d'état.

Les pseudo-potentiels ont originellement été introduits dans les systèmes discrétisés sur base d'ondes planes (partie II.2.2)). Soit $\mathcal{B}(R_\alpha, r_{loc})$ la sphère de rayon r_{loc} et de centre le noyau R_α . Les pseudo-potentiels sont construits selon plusieurs critères :

1. À l'extérieur de $\mathcal{B}(R_\alpha, r_{loc})$: les interactions à longue portée doivent être respectées (comportement en $1/r$), et les orbitales ψ_i solutions du système (I.20) approchent le plus possible les orbitales sans pseudo-potential. Dans la figure II.1, on donne V_{loc} et V en fonction de $x = |\mathbf{r}|$. Le trait vertical $x = r_{loc}$ délimite le domaine de validité physique du pseudo-potential.
2. À l'intérieur de cette boule, on requiert de la régularité pour le pseudo-potential et l'orbitale. Le pseudo-potential V_{loc} sera plus ou moins profond selon les modèles, i.e. il va plus ou moins bien simuler l'attraction des charges positives du noyau sur les électrons. Il y a un compromis entre vraisemblance physique des orbitales, et leurs régularités.
3. Transférabilité [79] : afin que les pseudo-potentiels décrivent précisément les propriétés de la matière, c'est-à-dire qu'appliqués au même atome dans des contextes chimiques différents, les résultats restent aussi précis, il faut que dans la sphère $\mathcal{B}(R_\alpha, r_{loc})$, le pseudo-potential ne dépende pas du contexte chimique, mais uniquement de l'atome considéré : de cette condition on détermine le rayon r_{loc} .
4. Conservation de la norme : Hamann et al. [88], en plus des conditions précédentes 1 et de 2, requièrent également la conservation du potentiel électrostatique généré par les électrons de cœur à l'extérieur de $\mathcal{B}(R_\alpha, r_{loc})$. On demande également une conservation de la dérivée logarithmique de la fonction d'onde de chaque état de valence par rapport à l'énergie, de manière à minimiser les erreurs dans le calcul des énergies propres.

À partir de ces différentes propriétés, on peut construire des pseudo-potentiels qui prennent en compte la physique des électrons les plus proches du noyau. Le pseudo-potential intègre l'action des électrons de cœur, et à l'extérieur de $\mathcal{B}(R_\alpha, r_{loc})$, on reconstitue exactement leur effet. Les équations de Kohn et Sham sont résolues pour les électrons les plus éloignés du noyau.

Les pseudo-potentiels utilisés dans cette thèse pour simuler les noyaux et les électrons de cœur sont de la forme [92] :

$$V_{loc}(\mathbf{r}) = -\frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}|} \operatorname{erf}\left(\frac{|\mathbf{r}|}{\sqrt{2} r_{loc}}\right) + e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{|\mathbf{r}|}{r_{loc}}\right)^2} \left(C_1 + C_2 \left(\frac{|\mathbf{r}|}{r_{loc}}\right)^2 + C_3 \left(\frac{|\mathbf{r}|}{r_{loc}}\right)^4 + C_4 \left(\frac{|\mathbf{r}|}{r_{loc}}\right)^6 \right), \quad (\text{II.3})$$

où erf est la fonction de répartition de la loi normale, définie par :

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^x e^{-t^2} dt, \quad \forall x \in \mathbb{R}.$$

Les coefficients $Z_\alpha, r_{loc}, C_1, C_2, C_3, C_4$ dépendent de la nature de chaque atome. Les valeurs pour les éléments allant de l'hydrogène au radon sont données dans l'article de Hartwigsen et al. [92].

Remarque II.1.2 *On peut également utiliser des pseudo-potentiels à plusieurs canaux : plus on s'éloigne du noyau, moins ils verront les effets des électrons sous eux : on matérialise cela par l'utilisation de plusieurs r_{loc} .*

En observant la figure II.1, on se rend compte visuellement de l'impact de l'utilisation d'un pseudo-potential : en effet, pour une fonction $f \in L^2$ quelconque, on aura :

$$\langle f, Vf \rangle < \langle f, V_{loc}f \rangle,$$

ce qui signifie que l'énergie potentielle associée à V_{loc} sera plus grande (algébriquement) que celle associée à V .

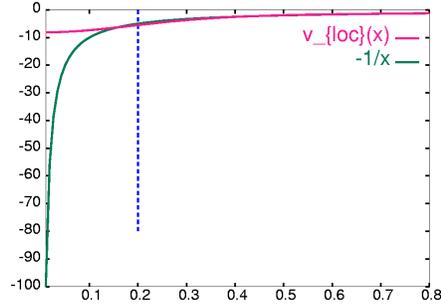


FIG. II.1 – Comparaison entre le pseudo-potential $V_{loc}(x)$ de l'hydrogène, et le potentiel en $1/x, x = |\mathbf{r}|$. Le trait vertical correspond à l'abscisse $r = r_{loc}$. Les propriétés physiques requises sur V_{loc} sont valables pour $r > r_{loc}$.

Nous verrons dans le dernier chapitre que l'approximation locale des pseudo-potentiels n'est pas suffisante pour simuler exactement le système : en effet, chaque état possède une symétrie qui lui est propre, (états $s, p, d...$), et leurs énergies sont ordonnées. L'utilisation de V_{loc} peut impliquer un changement dans cet ordre, et il se révèle alors nécessaire de rajouter un autre terme, dit "non local", qui réordonne les états qui posent problème (typiquement les états p et d). Le lecteur intéressé peut se référer aux articles de Kleinman et Bylander [98], Bachelet et al. [10], Hamann [87], Gonze et al. [81], et Hartwigsen et al. [92].

II.2 Bases de projection

L'utilisation de pseudo-potentiels est étroitement liée à la base dans laquelle est exprimé le problème. En effet, dans le cas de fonctions de base non localisées dans \mathbb{R}^3 , il est nécessaire d'approcher la physique près des noyaux, afin de ne pas augmenter le nombre de fonctions de base pour décrire les phénomènes qui s'y déroulent. C'est le cas des ondes planes. Nous

présentons ici deux familles de base importantes dans le calcul *ab initio*. Les critères que l'on cherche pour ces fonctions de base sont les suivants : la complétude, un nombre minimum de fonctions de base pour une erreur minimale, l'orthogonalité, et la compacité.

Pour D fixé, on recherche les orbitales ψ_i dans un espace engendré par la famille $\{\chi_\nu\}_{\nu=1,\dots,D}$, pas nécessairement libre ni orthogonale. Si on discrétise le problème selon une formulation de Galerkin, alors apparaît la matrice de masse $O = [\langle \chi_\nu, \chi_\mu \rangle]_{\nu,\mu=1,\dots,D}$. Soit $C^{(i)} = \{c_\nu^{(i)}\}_{\nu=1,D}$ les coefficients de la projection de ψ_i dans cette base : $\psi_i = \sum_{\nu=1}^D c_\nu^{(i)} \chi_\nu$, alors chaque équation $\mathcal{H} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$ se transforme en un système linéaire, pour $i = 1, \dots, occ$:

$$H C^{(i)} = \varepsilon_i O C^{(i)}, \quad (\text{II.4})$$

$$\forall \nu, \mu \in [1, \dots, D]^2, \quad H_{\nu,\mu} = \langle \chi_\nu, \mathcal{H} \chi_\mu \rangle. \quad (\text{II.5})$$

Dans cette partie, on ne tiendra pas compte des états d'occupation n_i introduits dans le chapitre précédent ; les calculs sont les mêmes aux facteurs n_i près. On exprime la densité dans cette base :

$$\begin{aligned} \rho &= \sum_{i=1}^{occ} \sum_{\nu,\mu=1}^D c_\nu^{(i)} c_\mu^{(i)} \chi_\nu \bar{\chi}_\mu = \sum_{\nu,\mu=1}^D P_{\nu,\mu} \chi_\nu \bar{\chi}_\mu, \\ P_{\nu,\mu} &= \sum_{i=1}^{occ} c_\nu^{(i)} c_\mu^{(i)}. \end{aligned} \quad (\text{II.6})$$

où P est appelée **matrice densité**, et $\bar{\chi}$ est le conjugué de χ . Dans la matrice de l'hamiltonien H , figure en particulier le terme $\langle \chi_\nu, V_C \chi_\mu \rangle$, qui s'écrit encore :

$$\langle \chi_\nu, V_C \chi_\mu \rangle = \sum_{\lambda,\sigma=1}^D P_{\lambda,\sigma} \iint_{\mathbb{R}^6} \chi_\nu(\mathbf{r}) \frac{\chi_\lambda(\mathbf{r}') \chi_\sigma(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \bar{\chi}_\mu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (\text{II.7})$$

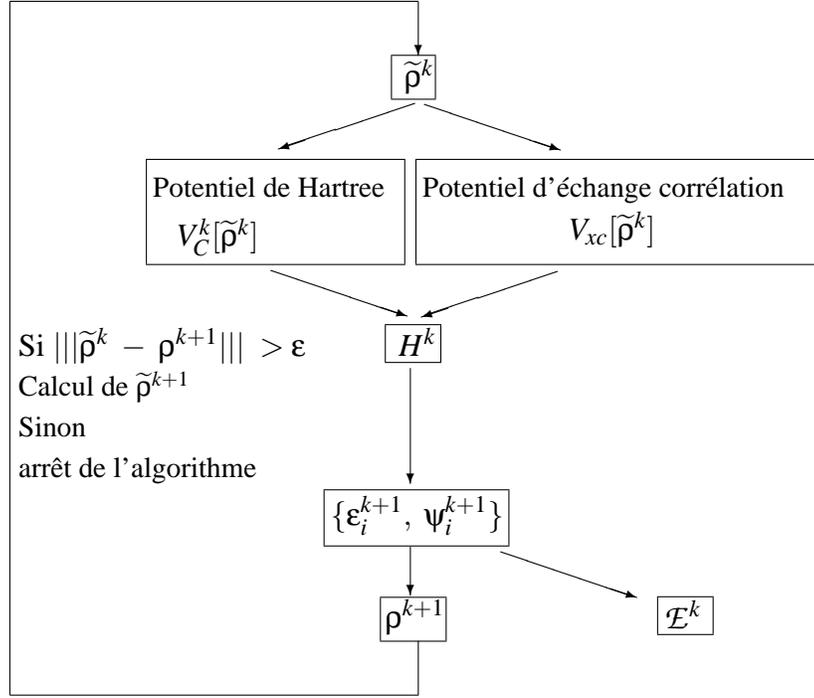
Lorsque l'on considère des fonctions de base χ_ν centrées sur les atomes, alors dans l'équation (II.7) figurent des fonctions centrées sur quatre atomes au maximum, que l'on calcule une fois pour toutes.

Un algorithme itératif de résolution des équations de Kohn-Sham peut se présenter de la manière suivante :

1. À l'itération k , on connaît $\tilde{\rho}^k$, discrétisé sur la base $\{\chi_\nu\}_{\nu=1,\dots,D}$. On peut alors construire les potentiels suivants :
 - le potentiel de Hartree V_C^k ,
 - le potentiel d'échange-corrélation V_{xc}^k ,
 qui permettent de former l'hamiltonien \mathcal{H}^k à l'itération k .
2. Construire la discrétisation de l'hamiltonien H^k composée des éléments (II.5).
3. Déterminer les occ plus petites valeurs propres ε_i^{k+1} et les vecteurs associés ψ_i^{k+1} du problème aux valeurs propres généralisé (II.5).
4. Former la nouvelle densité ρ^{k+1} .
5. L'algorithme a convergé lorsque pour une certaine norme $|||\cdot|||$, la différence $|||\tilde{\rho}^k - \rho^{k+1}|||$ est inférieure à τ fixé. Dans ce cas, on peut déterminer l'énergie totale \mathcal{E}^k du système.

Le cas échéant, former une nouvelle densité $\tilde{\rho}^{k+1}$ et retourner en 1.

Nous détaillons l'algorithme dans le chapitre V. Schématiquement, il se présente sous la forme :



Dans cette partie, nous présentons deux familles qui n'ont a priori pas de sens physique, mais qui sont très largement répandues : les fonctions de type gaussienne, et les ondes planes.

II.2.1) Orbitales de type Slater ou Gaussienne (STO et GTO)

Dans des approximations basées sur la fonction d'onde (de type Hartree-Fock) comme dans la DFT, on utilise des fonctions centrées sur les atomes possédant une certaine vraisemblance physique. Nous présentons ici deux types de bases. Davidson et Feller [57] donnent une description détaillée de la construction des bases *STO*, et Shavitt [132] celle des *GTO*, et de leur implémentation dans le programme GAUSSIAN.

Orbitales de type gaussienne (GTO)

Sur un maillage cartésien, on exprime chaque fonction d'onde dans une base de fonctions de type :

$$\chi_{L,\alpha}^G(\mathbf{r}) = Cx^\ell y^m z^n e^{-\alpha|\mathbf{r}|^2}.$$

Le réel C est le coefficient de normalisation de la fonction $\chi_{L,\alpha}^G$, α est le diamètre du support de la fonction de base (c'est-à-dire la largeur de la diffusion), et il prend un ensemble de valeurs discret. Pour α fixé, le paramètre $L = \ell + m + n$ permet de classer ces fonctions de base en différentes symétries :

- $L = 0$: une fonction de symétrie sphérique \rightarrow elle décrit bien les orbitales de type *s*.

- $L = 1$: trois fonctions, antisymétriques selon les trois axes \rightarrow elles correspondent aux fonctions de symétrie p .
- $L = 2$: 6 fonctions en tout, soit 5 fonctions de type d , et une fonction de type s .

En fait, parmi les $\frac{(L+1)(L+2)}{2}$ fonctions de la famille $L > 1$ apparaissent des symétries déjà représentées dans les fonctions $L \leq 1$: on obtient alors une redondance de l'information physique. Cependant, ces fonctions permettent un calcul efficace des coefficients de l'hamiltonien où figurent l'interaction de quatre fonctions de base avec un potentiel coulombien (II.7). De plus, à partir d'un ensemble $\{\chi_{L,\alpha}^G\}$, apparaissent d'autres fonctions de cette famille. Ainsi, si l'on utilise la fonction $\chi_{0,\alpha}^G$ pour exprimer l'orbitale de l'hydrogène, apparaissent trois autres fonctions, issues de la projection du laplacien sur cette fonction : $\chi_{2,\alpha}^G$ (avec ℓ ou m ou n égale 2).

Le calcul de la matrice de masse O et des intégrales (II.7) est analytique dans cette famille de représentation. Cependant le comportement de ces fonctions n'est pas fidèle à celui des orbitales : en effet, ce sont des fonctions possédant une dérivée continue en zéro, alors que les orbitales n'en ont pas, et la décroissance est trop rapide quand $r \rightarrow +\infty$.

Orbitales de type Slater (STO)

Les STO semblent elles être du point de vue physique un choix naturel de fonctions de base : elles possèdent un point de rebroussement à l'origine, et une décroissance exponentielle à l'infini :

$$\chi_{n,l,m,\zeta}^S(r, \theta, \phi) = Cr^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{l,m}(\theta, \phi),$$

où n est le nombre quantique principal (cf préambule), ζ paramétrise la décroissance radiale de $\chi_{n,l,m,\zeta}^S$, et $Y_{l,m}$ est l'harmonique sphérique définie par :

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_m^l(\cos \theta) e^{im\phi},$$

avec

$$P_m^l(x) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} (1-x)^{m/2} \frac{\partial^{l+m}}{\partial x^{l+m}} [(x^2-1)^l].$$

Ces fonctions engendrent des calculs plus compliqués, notamment pour évaluer les termes potentiels, où apparaissent des intégrales de produit de quatre fonctions (II.7), et pour lesquelles on ne dispose pas de formules analytiques. Une méthode consiste à approcher une STO par combinaisons linéaires de GTO [132], pour lesquelles ces intégrales sont faciles à évaluer : on définit alors une fonction de base du type :

$$\chi_\tau^C = \sum_{L=1}^A d_{L,\tau} \chi_{L,\alpha}^G,$$

les coefficients $d_{L,\tau}$ étant choisis pour s'approcher le plus possible d'une fonction χ^S . De telles fonctions de base sont appelées **fonctions gaussiennes contractées (CGF)** [57]. Ces fonctions ont d'abord été utilisées dans les programmes axés sur les fonctions d'onde (Hartree-Fock) (*Gaussian, Turbomole*), puis sur la DFT (*DGauss, DeMon*).

L'inconvénient majeur de ces deux types de bases est connu sous le nom d'*erreur de superposition de la base (BSSE)*. Prenons le cas d'une molécule constituée de deux composants A et B . Si l'on résout séparément le système de Kohn-Sham pour A , et pour B , on va utiliser des fonctions des ensembles S_A et S_B . Pour l'ensemble composé des deux, les fonctions utilisées pour représenter les orbitales ne correspondent pas à la réunion des deux ensembles $S_{AB} \neq S_A \cup S_B$. Les fonctions centrées sur les atomes ont toutes ce désavantage : on ne peut pas déterminer de famille systématique pour décrire un ensemble de noyaux donné, indépendamment de son environnement chimique. Dit autrement, ces familles sont génératrices, mais non libres.

II.2.2) Les ondes planes

La méthode n'utilisant que les ondes planes est antérieure aux années 30 ; on la retrouve dans de nombreux codes : *CPMD*, *Abinit*, *VASP*, ... La résolution des équations de Kohn et Sham en base d'ondes planes est explicitée dans l'article de Payne et al. [121].

Les fonctions sont définies sur $\Omega =]0, L[^3$ avec conditions aux bords périodiques. On les projette sur l'ensemble orthonormé complet d'ondes planes $\{w_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}\}_{\mathbf{G} \in \hat{\Omega}}$, avec

$$\hat{\Omega} = \left(\frac{2\pi}{L} \mathbb{Z} \right)^3, \text{ sous la forme :}$$

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G} \in \hat{\Omega}} \hat{\psi}_i(\mathbf{G}) w_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G} \in \hat{\Omega}} c_{\mathbf{G}}^{(i)} w_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}).$$

En supposant que l'on a le potentiel de Kohn et Sham dans la base d'ondes planes $V_{KS} = \sum_{\mathbf{G} \in \hat{\Omega}} v_{\mathbf{G}}^{KS} w_{\mathbf{G}}$, on doit donc résoudre le problème aux valeurs propres suivant :

$$\frac{|\mathbf{G}|^2}{2} c_{\mathbf{G}}^{(i)} + \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{G}' \in \hat{\Omega}} v_{\mathbf{G}'}^{KS} c_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}}^{(i)} = \varepsilon_i c_{\mathbf{G}}^{(i)}, \quad \forall \mathbf{G} \in \hat{\Omega}. \quad (\text{II.8})$$

La taille de ce problème dépend donc du nombre de points \mathbf{G} utilisés. Le potentiel V_{KS} est composé de trois termes, dont deux dépendent de la densité. Au cours d'un algorithme auto-cohérent, à l'itération k , on suppose disposer en entrée de la densité $\tilde{\rho}^k$:

$$\tilde{\rho}^k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G} \in \hat{\Omega}} \tilde{\rho}_{\mathbf{G}}^k w_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}).$$

À l'issue de l'itération k , on obtient une nouvelle densité ρ^{k+1} à partir des orbitales calculées par la détermination des éléments propres de (II.8) :

$$\begin{aligned} \rho^{k+1}(\mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^{occ} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}' \in \hat{\Omega}} c_{\mathbf{G}}^{(i)} c_{\mathbf{G}'}^{(i)} w_{\mathbf{G}} \bar{w}_{\mathbf{G}'} = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}' \in \hat{\Omega}} P_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} w_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}(\mathbf{r}), & P_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} &= \sum_{i=1}^{occ} c_{\mathbf{G}}^{(i)} c_{\mathbf{G}'}^{(i)}, \\ &= \sum_{\mathbf{G} \in \hat{\Omega}} \rho_{\mathbf{G}}^{k+1} w_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Les $\rho_{\mathbf{G}}^{k+1}$ sont les inconnues. Pour les obtenir, il faut former l'hamiltonien \mathcal{H}^k dépendant de $\tilde{\rho}^k$, puis déterminer ses plus petites valeurs propres. L'opérateur \mathcal{H}^k a pour partie potentielle v^{KS} , que l'on décompose en la somme $v_{\mathbf{G}}^{KS} = v_{\mathbf{G}} + v_{\mathbf{G}}^C + v_{\mathbf{G}}^{xc}$.

- Le potentiel d'interaction entre noyaux et électrons $V(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^K V_{loc}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha})$ est projeté sur la base des $w_{\mathbf{G}}$: $V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G} \in \hat{\Omega}} v_{\mathbf{G}} w_{\mathbf{G}}$. Chaque coefficient $v_{\mathbf{G}} = \langle V, w_{\mathbf{G}} \rangle = \int_{\Omega} V(\mathbf{r}) \bar{w}_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ se calcule par transformée de Fourier. Ce calcul se gère différemment, suivant que l'on considère une molécule ou un cristal, à cause du comportement asymptotique de V . Le lecteur intéressé par le traitement de ces deux systèmes trouvera des informations dans le livre de Marx et Hutter [114].
- Nous supposons pour l'instant que le terme coulombien est connu par l'expression suivante :

$$V_C(\mathbf{r}) = \int_{\Omega} V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \tilde{\rho}^k(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'.$$

Dans le cas périodique, le noyau de la fonction de Green V n'est pas forcément égal à $\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$. Nous donnerons une autre forme de V dans la section suivante. Pour $\mathbf{G}' \in \hat{\Omega}$, le coefficient de Fourier de V_C associé à l'onde plane $w_{\mathbf{G}}$ est égal à :

$$\hat{V}_C(\mathbf{G}') = \sum_{\mathbf{G} \in \hat{\Omega}} \tilde{\rho}_{\mathbf{G}}^k \hat{V}(\mathbf{G}') \delta(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) = \tilde{\rho}_{\mathbf{G}'}^k \hat{V}(\mathbf{G}') \delta_0 = v_{\mathbf{G}'}^C \delta_0.$$

Une transformée de Fourier discrète et un produit permettent de calculer les coefficients $v_{\mathbf{G}'}^C$. C'est un des avantages de la méthode en ondes planes. Le calcul de l'énergie potentielle provenant de ces deux termes V et V_C se calcule de la manière suivante :

$$\int_{\Omega} (V + V_C)(\mathbf{r}) \tilde{\rho}^k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}' \in \hat{\Omega}} (v_{\mathbf{G}} + v_{\mathbf{G}}^C) \tilde{\rho}_{\mathbf{G}'}^k \int_{\Omega} w_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) w_{\mathbf{G}'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{G} \in \hat{\Omega}} (v_{\mathbf{G}} + v_{\mathbf{G}}^C) \tilde{\rho}_{-\mathbf{G}}^k.$$

- Il reste maintenant à calculer le potentiel d'échange-corrélation dans cette base :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G} \in \hat{\Omega}} v_{\mathbf{G}}^{xc} w_{\mathbf{G}}.$$

Si on exprime V_{xc} dans la base d'ondes planes $\{w_{\mathbf{G}}\}_{\mathbf{G} \in \hat{\Omega}}$, et en supposant que l'on ait une expression de ϵ_{xc} dans cette base (on détermine V_{xc} et l'énergie d'échange-corrélation \mathcal{E}_{xc} en fonction de ϵ_{xc} selon les formules de la partie II.1.1), on calcule l'énergie d'échange-corrélation selon :

$$\mathcal{E}_{xc} = \sum_{\mathbf{G} \in \hat{\Omega}} \epsilon_{\mathbf{G}}^{xc} \rho_{\mathbf{G}}^{k+1}.$$

Cependant, la forme de ϵ_{xc} est telle que dans le domaine de Fourier, elle possède des composantes non nulles de hautes fréquences : il convient alors de calculer cette énergie et le potentiel correspondant dans le domaine réel. Il faut alors introduire une discrétisation dans le domaine réel :

$$\Omega_N = \left\{ \mathbf{r}_k = \frac{\mathbf{k}L}{N^3}, \mathbf{k} \in [1, N]^3 \right\}.$$

Le nombre de points de la discrétisation N^3 dans le domaine réel dépend du nombre d'ondes planes utilisées pour exprimer les orbitales. On détaille le choix de N dans la suite. On calcule alors $\rho(\mathbf{r}_k)$, $\mathbf{r}_k \in \Omega_N$. On utilise une forme de la LDA (partie II.1.1)) pour calculer $\varepsilon_{xc}(\rho)$ et V_{xc} , et on effectue une transformée de Fourier discrète pour avoir V_{xc} en base d'ondes planes.

Pour projeter les fonctions dans un espace de dimension finie, on doit tronquer les séries sur \mathbf{G} . Le potentiel de Kohn et Sham est composé de deux termes coulombiens, en $1/|r|$, pour lesquels la transformée de Fourier se comporte en $1/|\mathbf{G}|^2$ (Nous détaillons ce calcul dans un cas similaire dans le prochain paragraphe). Pour ces potentiels à longue portée, la précision dépend du module de \mathbf{G} . Dans les codes *ab initio*, on développe donc les orbitales ψ_i selon une somme d'ondes planes dont les fréquences \mathbf{G} vérifient :

$$\frac{1}{2} |\mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}, \quad (\text{II.9})$$

où E_{cut} est appelée l'énergie de coupure, ou *cutoff*. Cette inégalité signifie que l'on prend toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à E_{cut} . Il y en a $\frac{1}{2\pi^2} L^3 E_{cut}^{3/2}$, et elles sont situées à l'intérieur d'une sphère S_{cut} centrée en 0, de rayon $G_{max} = \frac{2\pi}{L} k_{max}$. La discrétisation dans l'espace réel doit donc être égale à $2k_{max} + 1$ dans chaque direction. Pour la densité, le cutoff est multiplié par 4, ce qui signifie que l'on prend 8 fois plus d'ondes planes, et donc 8 fois plus de points dans l'espace réel : on construit alors V_{xc} sur $N = (4k_{max} + 1)^3$ points \mathbf{r}_k , ce qui nécessite $N^3 \frac{4}{\pi^2} L^3 E_{cut}^{3/2}$ opérations.

Si l'on veut être très précis au voisinage d'un atome, il faut élever le cutoff E_{cut} afin de caractériser correctement les phénomènes locaux : là est la limite de la méthode par ondes planes, et cela implique que pour un nombre de fréquences raisonnable, la convergence est lente.

Cette méthode offre une expression simple de la fonction inconnue, et Slater [134] propose une méthode où on la résout là où le potentiel varie peu : entre toutes les sphères de centre les noyaux. On peut utiliser des bases mixtes GTO/STO et ondes planes, en effectuant une décomposition de domaines (sphères autour des noyaux, et l'espace restant, appelé interstitiel), ou en faisant coexister des fonctions de nature différente. Par exemple, la méthode APW, *Augmented Plane Waves*, a été implémentée dans le code *WIEN*, pour résoudre des systèmes cristallins, où la densité solution possède des symétries et périodicités. Pour ce genre de système, je renvoie au livre de Ashcroft et Mermin [9].

II.3 Prise en compte des conditions aux limites

On se place pour résoudre le système de Kohn et Sham selon des conditions aux bords périodiques. Nous justifions ce choix par le fait que nous voulons traiter autant des molécules que des cristaux, et qu'une structure périodique s'implémente sans trop de difficultés en trois dimensions.

- Dans le cas du cristal parfait, on se place sur une maille élémentaire du réseau d’atomes. La périodicité du potentiel selon $\Omega =]0, L[^3$ va faire apparaître dans les orbitales ψ_i des composantes selon les fréquences propres du réseau, suivant le théorème de Bloch [9]. Nous ne traitons pas cette configuration dans la thèse.
- Dans le cas de molécules, nous centrons les atomes au milieu de la boîte, et nous assurons qu’aux bords de l’ouvert $\Omega =]0, L[^3$, les différents potentiels sont nuls. Cette condition est difficilement réalisable, compte-tenu du comportement asymptotique en $1/|\mathbf{r}|$ des potentiels extérieur V et de Hartree V_C .

Nous proposons ici deux solutions pour traiter ces problèmes de potentiel à longue portée. La première est aisément calculable si le système est résolu en ondes planes, mais plus complexe à implémenter pour des bases comme les ondelettes³. Nous présentons alors dans le deuxième paragraphe une manière de contourner ce problème que nous utiliserons dans notre implémentation (chapitre V).

II.3.1) Méthode en ondes planes

Une première manière de traiter les potentiels à longue portée est de les couper : on remplace dans V_{KS} toutes les expressions $1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ par une fonction V définie par :

$$V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \chi_{r_c}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

où r_c est le rayon de coupure. Le calcul de l’énergie totale \mathcal{E} dépendra donc de la taille de Ω , et de ce rayon de coupure r_c . On définit alors le potentiel extérieur créé par K noyaux par :

$$\forall \mathbf{r} = (x, y, z), \quad V(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^K V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) = \int_{\mathbb{R}^3} \sum_{\alpha=1}^K \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_\alpha) V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}'.$$

On peut choisir χ_{r_c} de plusieurs manières. On peut simplement prendre l’indicatrice sur la boule de centre 0, et de rayon r_c , ou bien une fenêtre plus lisse, de type Fermi-Dirac $1/(1 + e^{\beta(|\mathbf{r}| - r_c)})$. Pour rester homogène, il convient alors d’écrire le potentiel de Hartree également avec V :

$$\forall \mathbf{r} = (x, y, z), \quad V_C(\mathbf{r}) = \int_{\mathbb{R}^3} V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad \forall \mathbf{r} \in \mathbb{R}^3 \quad (\text{II.10})$$

Il vaut mieux exprimer la convolution de l’équation (II.10) comme un produit dans l’espace de Fourier. Prenons le cas où χ_{r_c} est l’indicatrice sur la boule de centre 0, et de rayon r_c . La transformée de Fourier \widehat{V} est à symétrie sphérique, car V s’exprime uniquement à l’aide du rayon $|\mathbf{r}|$: on pose alors $\mathbf{G} = G \vec{z}$, et en passant en coordonnées sphériques, il vient :

$$\begin{aligned} \widehat{V}(\mathbf{G}) &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{r_c} r \int_0^\pi \sin \theta e^{-i G r \cos \theta} d\theta dr \\ &= 4\pi \int_0^{r_c} \frac{\sin G r}{G} dr = -4\pi \frac{\cos G r_c - 1}{G^2} \\ &= \frac{8\pi}{G^2} \sin^2 \left(\frac{G r_c}{2} \right) = 2\pi r_c^2 \operatorname{sinc}^2 \left(\frac{G r_c}{2} \right). \end{aligned}$$

³Ces fonctions de base seront introduites dans le chapitre III.

Il suffit alors d'effectuer le produit de \widehat{V} avec $\widehat{\rho}$, puis de faire une transformation de Fourier inverse pour déterminer V_C . C'est cette méthode qui est utilisée dans des codes tels que *Abinit*.

En appliquant χ_{r_c} au potentiel, on peut calculer la transformée de Fourier V , qui est dans $L^1(\mathbb{R})$. Si on garde la forme $V(\mathbf{r}) = \frac{1}{|\mathbf{r}|}$, alors on prend V de moyenne nulle, et l'on résout⁴ :

$$\begin{aligned} -\Delta V_C &= 4\pi\rho \quad \text{sur } \Omega \\ \int_{\Omega} V_C &= 0. \end{aligned} \quad (\text{II.11})$$

Nous allons voir dans la partie suivante ce que cela implique du point de vue de l'énergie.

II.3.2) Alternative pour une méthode à base d'ondelettes

Si l'on calcule le potentiel de Hartree sur une autre base que celle des ondes planes, il est difficile d'exprimer simplement l'équation différentielle associée à la fonction de Green de la forme (II.10). Nous revenons donc à la forme $V(\mathbf{r}) = \frac{1}{|\mathbf{r}|}$, et déterminons le potentiel à l'aide de l'équation de Poisson (II.11). Cela implique notamment que l'on détermine V_C de moyenne nulle :

$$\int_{\Omega} V_C(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = 0,$$

alors que dans le système physique, V_C n'est pas de moyenne nulle : il va donc y avoir un décalage dans l'énergie totale. De manière homogène, on ne va pas considérer le potentiel extérieur $V(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^K V_{loc}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha})$, mais V' de telle sorte que V' soit de moyenne nulle :

$$\int_{\Omega} V'(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = 0.$$

On calcule l'énergie totale de la manière suivante [121] :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}[\rho] &= \mathcal{E}_c + \int_{\Omega} V'(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + \int_{\Omega} V_C(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + \mathcal{E}_{xc}[\rho] + E_{core} + E_{ewald}, \\ E_{core} &= \rho_0 \sum_{\alpha=1}^K \int_{\Omega} (V_{loc}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) + \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|}) \, d\mathbf{r}, \quad E_{ewald} = \frac{1}{2} \iint_{\Omega^2} \frac{I_e(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{r}', \\ I_e(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \sum_{\beta} \sum_{\alpha \neq \beta} Z_{\alpha} Z_{\beta} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_{\beta}) - \rho_0 \left[\sum_{\alpha=1}^K Z_{\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) - \sum_{\alpha=1}^K Z_{\alpha} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_{\alpha}) \right] + \rho_0^2, \end{aligned}$$

où ρ_0 est le nombre de charge moyen dans Ω : $\rho_0 = \frac{1}{|\Omega|} \sum_{\alpha=1}^K Z_{\alpha}$. L'énergie E_{core} correspond dans la figure II.1 à la différence d'aire entre le potentiel en $1/r$, et le pseudo-potential, pour tous les noyaux de la cellule Ω . La somme d'Ewald fait intervenir l'interaction entre différents noyaux.

En conclusion de cette partie, nous avons vu quelles étaient les difficultés de la simulation numérique des équations de Kohn et Sham : l'approximation du potentiel et de l'énergie

⁴On se place en unité CGS.

d'échange-corrélation en fait un modèle approximatif de l'énergie totale.

Les deux types de fonctions doivent à la fois permettre une évaluation locale des phénomènes précise, et l'étude de systèmes possédant beaucoup d'atomes, et de géométries diverses.

Les orbitales GTO et STO, centrées sur chaque noyau du système, permettent une bonne description des orbitales. Cependant, la redondance de l'information dans ces bases rend difficile l'élaboration d'un programme efficace. Les ondes planes, quant à elles, possèdent d'excellentes propriétés numériques, et permettent de traiter dans le domaine de Fourier les singularités des interactions électrostatiques, ainsi que les conditions aux bords de manière élégante et simple. Leur désavantage majeur est leur délocalisation spatiale, qui ne permet pas de "zoomer" sur une région où le potentiel varie fortement.

Dans ce contexte, l'utilisation de bases adaptées à la géométrie du système devient nécessaire. Des techniques de décomposition de domaine ont été utilisées, en mixant les deux bases précédentes, et le codage d'une telle méthode s'avère fastidieux, mais efficace. L'utilisation d'une unique base, qui au fur et à mesure de l'algorithme se concentrerait sur les zones nécessitant beaucoup de précision, permettrait de traiter automatiquement tout type de géométrie. C'est pourquoi depuis une dizaine d'années on commence à évoquer les ondelettes, comme fonctions de base adaptées à ce genre de calculs.

Le prochain chapitre est dédié aux ondelettes : après avoir donné les principes de l'analyse multirésolution biorthogonale, et les propriétés d'approximation des bases d'ondelettes, nous présenterons les différentes bases que nous avons étudiées pour résoudre les équations de Kohn et Sham.

III

APPROXIMATION DANS DES BASES D'ONDELETTES ORTHOGONALES ET BIORTHOGONALES

Les bases présentées dans le chapitre précédent possèdent des inconvénients qui doivent être contournés pour la mise en œuvre de gros systèmes physiques. Actuellement, les codes *ab initio* permettent de déterminer l'état fondamental d'un système contenant quelques centaines d'atomes. Pour traiter des problèmes plus complexes, notamment en chimie, il est nécessaire de chercher une base s'adaptant systématiquement à la configuration atomique.

Les ondelettes sont bien localisées dans l'espace réel et de Fourier, et doivent permettre de représenter la densité avec un petit nombre de coefficients. De plus, elles sont un outil permettant d'exprimer simplement les différents opérateurs, et d'effectuer les différentes opérations entre opérateurs et orbitales avec un coût linéaire par rapport au nombre de fonctions de base. Les avantages des ondelettes pour calculer la structure électronique d'un système ont été mis en avant dans différentes études. Ainsi, Fischer et Desfranceschi montrent les propriétés des transformées en ondelettes continues [70], puis discrètes [71] pour résoudre les équations de Hartree et Fock en une dimension. Cho, Arias et al. [40] montrent l'intérêt des bases adaptatives d'ondelettes, dans le cas d'un modèle simplifié où l'on calcule l'énergie de l'état $1s$ pour différents types d'atomes. Arias a par la suite développé l'expression du problème dans le cadre d'une analyse multirésolution, en introduisant un certain type d'ondelettes interpolantes [111, 6, 63]. Une attention particulière sur le coût linéaire d'un algorithme à base d'ondelettes dans le cadre de la DFT a été portée par Goedecker et al. [77, 78].

Un problème important dans la DFT est le traitement du terme non linéaire V_{xc} , qui nécessite de se placer sur une base interpolante : on discrétise la densité ρ et le potentiel V_{xc} dans la base de collocation d'une analyse multirésolution biorthogonale. Après avoir donné les principes d'une analyse multirésolution biorthogonale, et les critères d'approximation de fonctions dans une base d'ondelettes, nous présentons les différentes fonctions de base utilisées. Nous construisons ensuite des ondelettes adaptées à notre problème, c'est-à-dire sur le tore $\mathbb{T} = (\mathbb{R}/\mathbb{Z})^3$.

La plupart des résultats énoncés ici est présentée de manière plus complète dans les livres d'Albert Cohen [42], de Stéphane Mallat [113] et dans les thèses de Roland Masson [116] et

Marco Verani [150].

III.1 Généralités sur les analyses multirésolutions biorthogonales monodimensionnelles

Les ondelettes ont été créées par Morlet et Grossman [83], comme une alternative à l'analyse de Fourier. Grâce à la notion d'Analyse MultiRésolution (AMR) introduite par S. Mallat et Y. Meyer, la théorie des bases d'ondelettes a pu être développée, notamment leur construction, leurs propriétés, et algorithmes associés (Y. Meyer [117], S. Mallat [112] et I. Daubechies [53]). Dans cette partie nous présentons le principe de l'analyse multirésolution, et les principales propriétés des ondelettes sur \mathbb{R} .

Définition III.1.1 *Dans le cas dyadique, une analyse multirésolution (AMR) est une séquence de sous-espaces fermés $V_j \subset L^2(\mathbb{R})$ vérifiant les propriétés suivantes :*

- (i) $\forall j \in \mathbb{Z}, V_j \subset V_{j+1}$.
- (ii) *L'union de ces espaces est dense dans $L^2(\mathbb{R})$, et leur intersection est réduite à la fonction nulle.*
- (iii) *Les espaces sont reliés entre eux par une relation dyadique, donnant une **invariance par dilatation** des espaces V_j :*

$$f \in V_j \Leftrightarrow f(2 \cdot) \in V_{j+1} \Leftrightarrow f(2^{-j} \cdot) \in V_0.$$

- (iv) *Il existe une fonction $\phi \in V_0$ appelée **fonction d'échelle** telle que $\phi_0 = \{\phi(\cdot - k), k \in \mathbb{Z}\}$ forme une base de Riesz de V_0 : l'ensemble des combinaisons linéaires finies d'éléments de ϕ_0 est un sous espace dense de V_0 , et pour une fonction $f = \sum_{k \in \mathbb{Z}} c_k \phi(\cdot - k)$ de V_0 , on a*

l'équivalence entre les normes $L^2(\mathbb{R})$ sur f et l^2 sur les $\{c_k\}_{k \in \mathbb{Z}}$, c'est-à-dire qu'il existe deux constantes a et b , $0 < a, b < +\infty$, telles que :

$$a \left(\sum_{k \in \mathbb{Z}} |c_k|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \leq \|f\|_{L^2} \leq b \left(\sum_{k \in \mathbb{Z}} |c_k|^2 \right)^{\frac{1}{2}},$$

que l'on note :

$$\|f\|_{L^2} \sim \left(\sum_{k \in \mathbb{Z}} |c_k|^2 \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{III.1})$$

Cette dernière propriété exprime la *stabilité* du développement d'une fonction de l'espace V_0 sur la base ϕ_0 . La relation d'invariance par dilatation (iii) et le fait que ϕ_0 forme une base de Riesz de V_0 (iv) nous permettent d'en déduire que la famille $\phi_j = \{\phi_{j,k} = 2^{j/2} \phi(2^j \cdot - k), k \in \mathbb{Z}\}$ est également une base de Riesz de l'espace V_j .

D'après (i), on peut exprimer la fonction d'échelle ϕ dans la base ϕ_1 de V_1 :

$$\phi(x) = \sqrt{2} \sum_{n \in \mathbb{Z}} h_n \phi(2x - n), \quad (\text{III.2})$$

avec $(h_n)_{n \in \mathbb{Z}} \in l^2(\mathbb{Z})$. Cette relation s'appelle *relation à deux échelles*, et les $(h_n)_{n \in \mathbb{Z}}$ forment le filtre contenant toutes les propriétés sur les fonctions d'échelle de l'AMR.

D'après la propriété (iv), toute fonction $f \in V_0$ est décomposée de manière unique selon $f = \sum_{k \in \mathbb{Z}} c_k \phi(\cdot - k)$, avec $\{c_k\}_{k \in \mathbb{Z}}$ dans $l^2(\mathbb{Z})$; on peut associer à ϕ_0 une base de Riesz $\tilde{\phi}_0$,

biorthogonale [45], telle que le coefficient c_k soit égal au produit scalaire avec $\tilde{\phi}(\cdot - k)$:

$$\forall k \in \mathbb{Z}, \quad c_k = \langle f, \tilde{\phi}(\cdot - k) \rangle.$$

La condition de biorthogonalité est donnée par :

$$\langle \phi(\cdot - k), \tilde{\phi}(\cdot - l) \rangle = \delta_{k,l}, \quad \forall k, l \in \mathbb{Z}. \quad (\text{III.3})$$

La fonction $\tilde{\phi}$ vérifie également une relation à deux échelles analogue à (III.2); le filtre associé est noté $\{\tilde{h}_n\}_{n \in \mathbb{Z}}$. La fonction d'échelle biorthogonale $\tilde{\phi}$ n'est en général pas dans V_0 , et nous supposons qu'elle engendre une AMR biorthogonale $\tilde{V}_j \subset L^2(\mathbb{R})$. En particulier, $\tilde{\phi}$ n'est pas déterminée de manière unique pour la fonction d'échelle primale ϕ . Ainsi dans le cas des ondelettes interpolantes, nous verrons qu'un schéma de lifting permet de construire à partir d'un Dirac δ comme fonction d'échelle duale des fonctions d'échelles duales bien plus régulières (cf paragraphe III.2.4).

Une fonction de base de l'espace \tilde{V}_j sera notée $\tilde{\phi}_{j,k} = 2^{j/2} \tilde{\phi}(2^j \cdot - k)$. On définit alors l'opérateur de projection biorthogonale P_j de $L^2(\mathbb{R})$ dans V_j par :

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

et de façon symétrique l'opérateur de projection \tilde{P}_j dans \tilde{V}_j . Nous supposons que ϕ et $\tilde{\phi}$ sont à **support compact** [53]. Le théorème suivant nous donne des conditions de normalisation des deux fonctions d'échelles de la base biorthogonale pour un comportement correct de la projection sur V_j lorsque $j \rightarrow +\infty$.

Théorème III.1.2 (Cohen [42]) *Soient deux bases biorthogonales ϕ_0 et $\tilde{\phi}_0$, à support compact, et associées à deux filtres h et \tilde{h} tels que l'on ait pour chacune une relation à deux échelles de type (III.2). Alors l'opérateur d'approximation dans $L^2(\mathbb{R})$, $P_j f = \sum_{k \in \mathbb{Z}} \langle f, \tilde{\phi}_{j,k} \rangle \phi_{j,k}$,*

vérifie

$$\forall f \in L^2(\mathbb{R}), \quad \lim_{j \rightarrow +\infty} \|P_j f - f\|_{L^2(\mathbb{R})} = 0, \quad (\text{III.4})$$

si et seulement si

$$\left[\int_{\mathbb{R}} \tilde{\phi}(x) dx \right] \sum_{k \in \mathbb{Z}} \phi(x - k) = 1, \quad (\text{III.5})$$

presque partout sur \mathbb{R} .

La relation (III.4) est automatique dans une AMR orthogonale, par densité des fonctions constantes par morceaux dans $L^2(\mathbb{R})$. Par contre, dans le cas de deux AMR biorthogonales, on peut démontrer que la projection P_j est bornée indépendamment de j . En utilisant la densité des V_j dans $L^2(\mathbb{R})$, on peut alors voir que (III.4) est vérifiée pour tout $f \in L^2(\mathbb{R})$ si et seulement si c'est vérifié pour toutes les fonctions constantes sur un intervalle $f = \chi_{[a,b]}$. La démonstration de ce théorème se base alors sur l'étude de ces fonctions, et montre que (III.5) est alors une condition nécessaire et suffisante pour avoir (III.4).

On choisira désormais ϕ et $\tilde{\phi}$ de moyenne 1. Ce qui revient à dire d'après (III.5) que l'on a une partition de l'unité : $\sum_{k \in \mathbb{Z}} \phi(x - k) = 1$. En raisonnant en terme de filtre, cela signifie que

$$\sum_{k \in \mathbb{Z}} h_k = \sum_{k \in \mathbb{Z}} \tilde{h}_k = \sqrt{2}.$$

III.1.1) Construction des ondelettes

Nous présentons ici l'algorithme de décomposition en échelles ; pour tout $j \in \mathbb{Z}$, nous voulons en effet être capable d'exprimer une fonction $f_{j+1} \in V_{j+1}$ connue par ses coefficients d'échelle $c_{j+1,k}$:

$$f_{j+1} = \sum_{k \in \mathbb{Z}} c_{j+1,k} \phi_{j+1,k}.$$

sous la forme d'une série de coefficients d'ondelettes représentant la contribution des différentes échelles au signal f_{j+1} .

Comme $V_j \subset V_{j+1}$, on peut compléter l'espace V_j par un espace noté W_j (pas nécessairement orthogonal à V_j), et égal à $W_j = (P_{j+1} - P_j)V_{j+1}$, de telle sorte que :

$$V_{j+1} = V_j \oplus W_j.$$

On veut compléter la base de Riesz ϕ_j de V_j par une base $\psi_j = \{\psi_{j,k} = 2^{j/2} \psi(2^j \cdot - k), k \in \mathbb{Z}\}$ de W_j , de manière à former une base de Riesz de V_{j+1} . Si l'on définit deux nouveaux filtres ¹ :

$$g_i = (-1)^{i+1} \tilde{h}_{1-i} \quad \text{et} \quad \tilde{g}_i = (-1)^{i+1} h_{1-i}, \quad (\text{III.6})$$

alors on peut montrer que les fonctions ψ et $\tilde{\psi}$ définies par [117], [112] :

$$\psi = \sqrt{2} \sum_{n \in \mathbb{Z}} g_n \phi(2 \cdot - n) \quad \text{et} \quad \tilde{\psi} = \sqrt{2} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \tilde{g}_n \tilde{\phi}(2 \cdot - n), \quad (\text{III.7})$$

engendrent par translation une base des espaces W_0 et \tilde{W}_0 . Les fonctions ψ et $\tilde{\psi}$ sont appelées ondelettes primale et duale. Nous allons à partir de ces relations pouvoir déduire quelques propriétés sur les ondelettes :

Proposition III.1.3 (Cohen, Daubechies, Feauveau [45]) *On dispose de deux AMR biorthogonales de $L^2(\mathbb{R})$ $\{V_j\}$ et $\{\tilde{V}_j\}$ et de deux familles $\psi_j \subset V_{j+1}$ et $\tilde{\psi}_j \subset \tilde{V}_{j+1}$ vérifiant les relations (III.6) et (III.7). Alors on peut démontrer les propriétés suivantes :*

1. *La relation de biorthogonalité (III.3) entre fonctions d'échelle se traduit sur les coefficients des filtres par :*

$$\sum_{n \in \mathbb{Z}} h_{2k+n} \tilde{h}_n = \delta_{0,k}. \quad (\text{III.8})$$

2. *On en déduit une relation similaire sur les filtres d'ondelettes :*

$$\sum_{n \in \mathbb{Z}} g_{2k+n} \tilde{g}_n = \delta_{0,k}, \quad (\text{III.9})$$

et que ψ et $\tilde{\psi}$ sont biorthogonales.

¹Ce n'est pas le seul choix possible.

3. Les fonctions des ensembles Ψ_0 (resp. $\tilde{\Psi}_0$) sont orthogonales à l'ensemble \tilde{V}_0 (resp. V_0).

1. En utilisant la relation à deux échelles (III.2) pour ϕ et $\tilde{\phi}$ dans la relation de biorthogonalité (III.3), on obtient l'égalité (III.8) :

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}} \phi(x) \tilde{\phi}(x-k) dx &= 2 \sum_{l,n} h_l \tilde{h}_n \int_{\mathbb{R}} \phi(2x-l) \tilde{\phi}(2x-2k-n) dx, \\ \delta_{0,k} &= \sum_{l,n} h_l \tilde{h}_n \delta_{l,2k+n} = \sum_n h_{2k+n} \tilde{h}_n. \end{aligned}$$

2. En formant le produit scalaire de ψ par $\tilde{\psi}(\cdot - k)$, il vient :

$$\begin{aligned} \langle \psi, \tilde{\psi}(\cdot - k) \rangle &= \int_{\mathbb{R}} \psi(x) \tilde{\psi}(x-k) dx = 2 \sum_{l,n} g_l \tilde{g}_n \int_{\mathbb{R}} \phi(2x-l) \tilde{\phi}(2x-2k-n) dx \\ &= \sum_{l,n} g_l \tilde{g}_n \delta_{l,2l+n} = \sum_n g_{2k+n} \tilde{g}_n, \end{aligned}$$

en utilisant la relation de biorthogonalité (III.3). La relation entre les filtres (III.6) nous permet alors de déduire que

$$\langle \psi, \tilde{\psi}(\cdot - k) \rangle = \sum_n \tilde{h}_{1-(2k+n)} h_{1-n} = \sum_n \tilde{h}_n h_{n+2k} = \delta_{0,k}.$$

Les fonctions ψ et $\tilde{\psi}$ sont donc biorthogonales, et on obtient la relation entre leurs filtres (III.9).

3. Enfin, on effectue le produit scalaire suivant :

$$\begin{aligned} \langle \psi, \tilde{\phi}(\cdot - k) \rangle &= \int_{\mathbb{R}} \psi(x) \tilde{\phi}(x-k) dx = 2 \sum_{l,n} g_l \tilde{h}_n \int_{\mathbb{R}} \phi(2x-l) \tilde{\phi}(2x-2k-n) dx \\ &= \sum_{l,n} g_l \tilde{h}_n \delta_{l, n+2k} = \sum_n g_{2k+n} \tilde{h}_n = \sum_n (-1)^{n+1} \tilde{h}_{1-n-2k} \tilde{h}_n. \end{aligned}$$

Or par changement de variable $m = 1 - n - 2k$, on trouve que

$$\sum_n (-1)^{n+1} \tilde{h}_{1-n-2k} \tilde{h}_n = - \sum_m (-1)^m \tilde{h}_{1-m-2k} \tilde{h}_m = - \langle \psi, \tilde{\phi}(\cdot - k) \rangle.$$

Ce produit scalaire est donc nul : ψ et $\tilde{\phi}$ sont orthogonaux. On montre de la même manière que $\tilde{\psi}$ et ϕ sont orthogonaux.

□

Il est de plus montré dans [45] que $\cup_{j \in \mathbb{Z}} \Psi_j$ est une base de Riesz de $L^2(\mathbb{R})$, et pour tout $f \in L^2(\mathbb{R})$:

$$f = P_{j_0} f + \sum_{j=j_0}^{+\infty} Q_j f, \quad (\text{III.10})$$

où $Q_j = P_{j+1} - P_j$ est la projection biorthogonale de $L^2(\mathbb{R})$ sur W_j .

Si l'on se place sur un espace V_J :

$$V_J = V_{j_0} \oplus W_{j_0} \oplus \cdots \oplus W_{J-1},$$

où une fonction f_J s'écrit :

$$f_J = \sum_{k \in \mathbb{Z}} c_{j_0,k} \phi_{j_0,k} + \sum_{j=j_0}^{J-1} \sum_{k \in \mathbb{Z}} d_{j,k} \psi_{j,k}, \quad (\text{III.11})$$

alors il existe un algorithme récursif pour déterminer les coefficients $c_{j_0,k}$ et $d_{j,k}$, $j = j_0, \dots, J-1$. À chaque étape, connaissant $f_{j+1} = \sum_{k \in \mathbb{Z}} c_{j+1,k} \phi_{j+1,k}$, on réécrit $f_{j+1} = \sum_{k \in \mathbb{Z}} c_{j,k} \phi_{j,k} + d_{j,k} \psi_{j,k}$ avec :

$$c_{j,k} = \langle f_{j+1} | \tilde{\phi}_{j,k} \rangle = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \tilde{h}_{n-2k} c_{j+1,n}, \quad (\text{III.12})$$

$$d_{j,k} = \langle f_{j+1} | \tilde{\psi}_{j,k} \rangle = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \tilde{g}_{n-2k} c_{j+1,n}. \quad (\text{III.13})$$

Réciproquement, connaissant f_{j+1} par (III.11), on retrouve les coefficients $c_{j+1,k}$ par la formule :

$$c_{j+1,k} = \sum_{n \in \mathbb{Z}} h_{k-2n} c_{j,n} + g_{k-2n} d_{j,n}. \quad (\text{III.14})$$

On a donc un algorithme permettant par des convolutions discrètes de passer de la base ϕ_J de V_J à une autre base $\phi_{j_0} \cup_{j'=j_0}^{J-1} \psi_j$. Nous verrons dans la dernière section comment mettre en œuvre un tel algorithme en dimension 3.

III.1.2) Régularité et ordre d'une AMR

Nous voulons caractériser l'erreur commise en projetant une fonction de l'espace de Sobolev $H^m(\mathbb{R})$ dans un espace V_j . Pour cela, on a besoin de critères de régularité sur les fonctions de base. On peut établir un certain nombre de propriétés en se plaçant dans le domaine fréquentiel. Par convention, la transformée de Fourier d'une fonction $f \in L^1(\mathbb{R})$ s'écrit :

$$\hat{f}(\omega) = \int_{\mathbb{R}} f(x) e^{-i\omega x} dx.$$

En effectuant la transformée de Fourier de $\phi \in L^1(\mathbb{R})$, vérifiant la relation à deux échelles (III.2), on obtient :

$$\hat{\phi}(\omega) = \hat{h}\left(\frac{\omega}{2}\right) \hat{\phi}\left(\frac{\omega}{2}\right), \quad (\text{III.15})$$

$$\hat{h}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_k h_k e^{-i\omega k}, \quad (\text{III.16})$$

où \hat{h} est une fonction 2π -périodique appelée *symbole*. Une condition nécessaire pour que la fonction d'échelle appartienne à C^m , est que l'on puisse factoriser \hat{h} sous la forme [53] :

$$\hat{h}(\omega) = \left(\frac{1 + e^{-i\omega}}{2} \right)^m p(\omega), \quad (\text{III.17})$$

où p est un polynôme trigonométrique 2π -périodique. Le facteur limitant la régularité de ϕ est p . Daubechies [53] montre que si :

$$\sup_{\omega} |p(\omega)| \leq 2^{m-\alpha-1},$$

alors ϕ appartient à l'espace de Hölder C^α . Si $\alpha > 1$, alors on obtient $\phi \in W^{\alpha,r}$, $\forall r \geq 2$. Certaines fonctions de base ϕ sont construites à partir de la relation (III.17).

En plus de la régularité de ϕ , une autre propriété importante d'une AMR est sa qualité d'approximation. Celle-ci se caractérise notamment par la reconstruction locale de polynômes jusqu'à un certain degré. Pour cela, ϕ doit vérifier la condition de Strang-Fix [42] d'ordre m :

Théorème III.1.4 Si $\phi \in L^1(\mathbb{R})$ est à support compact, et telle que $\int_{\mathbb{R}} \phi = 1$, alors les conditions suivantes sont équivalentes :

(i) ϕ vérifie la condition de Strang-Fix d'ordre m

$$\hat{\phi}^{(q)}(2n\pi) = 0, \quad n \in \mathbb{Z}^*, \quad 0 \leq q \leq m-1. \quad (\text{III.18})$$

(ii) $\forall q = 0, \dots, m-1$, $x^q = \sum_{k \in \mathbb{Z}} [k^q + p_{q-1}(k)] \phi(x-k)$, avec p_{q-1} polynôme de degré $q-1$, autrement dit on peut reproduire localement les polynômes de degré $m-1$ avec des fonctions de V_0 .

La condition de Strang-Fix est nécessaire pour avoir ϕ dans H^m :

Théorème III.1.5 Si ϕ est une fonction vérifiant la relation à deux échelles (III.2), la relation de stabilité L^2 (III.1), et est à support compact et dans H^m , $m \geq 0$, alors elle satisfait les conditions de Strang-Fix d'ordre m . L'entier m sera appelé **ordre** de l'AMR.

La condition de Strang-Fix n'est pas suffisante : en effet, si l'AMR est d'ordre m , alors la régularité de ϕ est au plus égale à m , mais elle peut être strictement inférieure à m , comme c'est le cas pour les fonctions que nous présentons par la suite : les bases orthogonales de Daubechies, et les fonctions de Deslauriers et Dubuc. Supposons maintenant que la fonction d'échelle vérifie les conditions du théorème III.1.4. Si l'ordre est m , alors ϕ_0 permet de reproduire exactement les polynômes $1, x, \dots, x^{m-1}$. Comme \tilde{W}_0 est orthogonal à V_0 , cela équivaut au fait que les intégrales suivantes sont nulles :

$$\int x^k \tilde{\psi}(x) dx = 0, \quad \forall k \in [0, m-1]. \quad (\text{III.19})$$

On appelle ces intégrales les **moments** de la fonction $\tilde{\psi}$. On verra dans la partie III.2.4) une méthode permettant d'augmenter le nombre de moments nuls de l'ondelette primale ψ , permettant ainsi d'augmenter l'ordre de l'AMR duale.

Une ondelette ψ a m moments nuls si elle ne voit pas les polynômes d'un degré inférieur à $m-1$. Cela signifie que son produit scalaire avec une fonction f sera grand si la fonction est irrégulière, et petit sinon. La partie suivante détaille les différentes propriétés d'approximation d'une AMR.

III.1.3) Caractérisation locale des coefficients d'ondelettes

Un intérêt majeur de l'analyse en ondelettes est sa propriété de compression. Nous avons vu précédemment que l'ondelette duale $\tilde{\psi}_{j,k}$ est localisée au voisinage du point $2^{-j}k$, et que son support est proportionnel à 2^{-j} . Par conséquent, le coefficient

$$d_{j,k} = \int_{\mathbb{R}} f(x) \tilde{\psi}_{j,k}(x) dx$$

sera petit si le signal f ne possède pas localement d'information dont la fréquence est au moins supérieure à 2^j autour du point $2^{-j}k$. Ainsi, nous pouvons estimer l'amplitude d'un coefficient d'ondelette $d_{j,k}$, en fonction de la régularité de la fonction f , et de l'ordre des deux AMR biorthogonales $\{V_j\}$ et $\{\tilde{V}_j\}$:

Théorème III.1.6 *Considérons une AMR $\{V_j\}$ telle que la fonction d'échelle soit à support compact dans $C^p(\mathbb{R})$, et une AMR duale associée telle que $\tilde{\phi} \in C^r(\mathbb{R})$ soit également à support compact. On suppose de plus que l'ondelette duale $\tilde{\psi}$ possède p moments nuls. Soit une fonction $f \in C^s(\mathbb{R})$, avec $s < r$ et $s < p$, que l'on décompose en ondelettes selon les coefficients $d_{j,k}$, avec $j = j_0, \dots, +\infty$, et $k \in \mathbb{Z}$. Alors on peut majorer chaque coefficient d'ondelette :*

$$|d_{j,k}| \leq C 2^{-j(1/2+s)}.$$

A contrario, aux endroits où la fonction est singulière, où elle présente d'importantes variations à de petites échelles, alors les coefficients en ondelettes correspondants seront élevés. Si la fonction présente des singularités locales, alors on peut estimer localement ses coefficients d'ondelette :

$$|d_{j,k}| \leq C 2^{-j(1/2+\alpha)} (1 + |2^j x_0 - k|)^\alpha,$$

pour tout point x_0 tel que la fonction $f \in C^\alpha(x_0)$, $\alpha < 1$.

III.1.4) Propriétés d'approximation

On peut, en connaissant l'ordre d'une AMR, et la régularité d'une fonction f de $L^2(\mathbb{R})$, déterminer l'erreur de projection entre f et $P_j f$. On suppose ici que l'on a deux fonctions d'échelle biorthogonales ϕ et $\tilde{\phi}$ de $L^2(\mathbb{R})$, et que l'AMR engendrée par ϕ est d'ordre m . On appelle ψ et $\tilde{\psi}$ les ondelettes associées.

Approximation linéaire

On définit la semi-norme sur H^s d'une fonction f de H^s par :

$$|f|_{H^s} = \|f^{(s)}\|_2.$$

Le théorème suivant permet de caractériser l'erreur L^2 commise entre f et sa projection $P_j f$ sur V_j :

Théorème III.1.7 (Estimation directe) *Si ϕ et $\tilde{\phi} \in L^2(\mathbb{R})$, et si l'ordre de l'AMR $\{V_j\}$ est m , alors on a l'estimation directe :*

$$\|f - P_j f\|_2 \leq C 2^{-Jm} |f|_{H^m}, \quad \forall f \in H^m. \quad (\text{III.20})$$

Une démonstration de ce théorème se trouve dans [42]. On n'utilise pas la relation de biorthogonalité entre ϕ et $\tilde{\phi}$, mais seulement le fait que V_j reproduit localement les polynômes jusqu'à l'ordre $m - 1$.

Dans le dernier chapitre, nous établirons à partir d'expérimentations numériques des estimations d'erreur en fonction de m , sur certaines quantités de notre problème.

On peut également majorer la norme H^s d'une fonction f de V_j , selon l'estimation de type Bernstein :

Théorème III.1.8 (Estimation inverse) *Sous les mêmes hypothèses que dans le théorème III.1.7, et en supposant de plus que $\phi \in H^r$, $r \leq m$, alors $\forall f \in V_j$, on a l'inégalité suivante :*

$$\|f\|_{H^s} \leq C 2^{js} \|f\|_2, \quad \forall s = 0, \dots, r, \quad (\text{III.21})$$

C étant une constante indépendante de la résolution j .

Ces deux estimations vont se combiner pour donner une équivalence entre les normes H^s de $f \in L^2(\mathbb{R})$ et ses coefficients en ondelettes. La décomposition en ondelettes de $f \in L^2(\mathbb{R})$ s'écrit d'après (III.10) :

$$f = P_0 f + \sum_{j \geq 0} \sum_{k \in \mathbb{Z}} d_{j,k} \Psi_{j,k}.$$

Théorème III.1.9 *Sous les hypothèses du théorème III.1.8, les estimations directe et indirecte sont vérifiées, et on a l'équivalence de norme :*

$$\forall 0 \leq s \leq r, \quad \|f\|_{H^s}^2 \sim \|P_0 f\|_2^2 + \sum_{j \geq 0} \sum_{k \in \mathbb{Z}} 2^{2js} d_{j,k}^2, \quad \forall f \in H^s. \quad (\text{III.22})$$

On a donc une caractérisation des fonctions f de H^s par les coefficients de la décomposition en ondelettes de f . En particulier, si on projette une fonction f de $L^2(\mathbb{R})$ sur un espace V_J , et en définissant l'erreur ε_J :

$$\varepsilon_J = \|f - P_J f\|_2,$$

alors sous réserve que l'ondelette duale $\tilde{\psi}$ soit dans C^m et possède m moments nuls, $m \geq s$, les conditions suivantes sont équivalentes [113] :

- $f \in H^s(\mathbb{R})$,
- $\varepsilon_J = O(2^{-Js})$.

Nous nous ramenons à des estimations de ce type dans le dernier chapitre. Dans des formes simplifiées de l'hamiltonien (l'oscillateur harmonique et l'hydrogène), nous connaissons la forme analytique des solutions, et évaluons l'ordre (le comportement de l'erreur d'approximation en fonction de la résolution 2^j) de notre méthode. Dans un cas, on obtiendra des estimations d'erreur dépendant de l'ordre de l'AMR, et dans l'autre cas, nous serons limités par la régularité de la fonction f .

Approximation non-linéaire

Sous une hypothèse de régularité assez forte ($f \in H^s$), on obtient une décroissance de l'erreur d'approximation en $O(2^{-Js})$. L'approximation non-linéaire nous permet d'avoir le même type de décroissance, mais pour un espace plus grand de fonctions, appelé espace de Besov $B_\tau^{s,\tau}$, et dont une semi-norme est définie par :

$$|f|_{B_\tau^{s,\tau}} \sim \left\| \sum_{j=j_0}^{+\infty} 2^{sj} 2^{(\frac{1}{2} - \frac{1}{\tau})rj} \|d_j\|_{\ell_\tau} \right\|_{\ell_\tau}.$$

Supposons que l'on décide de garder N coefficients de la décomposition en ondelettes. On définit un ensemble E_N composé des N $|d_{j,k}|$ les plus importants, que l'on ordonne de manière décroissante :

$$\begin{aligned} s[n] &= d_{j_n, k_n}, \\ |s[n]| &\geq |s[n+1]|, \quad n > 0. \end{aligned}$$

On cherche alors un espace dans lequel on obtient une approximation d'ordre N^{-s} . On définit l'erreur σ_N à partir de la suite de coefficients $d = \{d_{j,k}\}$:

$$\sigma_N(d) = \inf_{w \in E_N} \|d - w\|_{\ell_2},$$

et l'on cherche d appartenant à l'ensemble \mathcal{A}^s :

$$\mathcal{A}^s = \left(d \in \ell_2 \quad t.q. \quad \sup_{N \geq 0} (N+1)^s \sigma_N(d) < \infty \right).$$

On peut alors caractériser l'erreur de l'approximation :

Théorème III.1.10 (Mallat [113]) *Soit $\tau < 2$. Si $f \in B_\tau^{s,\tau}$, alors*

$$|s[n]| \leq \|d\|_{\ell_\tau} n^{-1/\tau},$$

et $\sigma_N(d) = o(N^{1-2/\tau})$.

Alors pour $\frac{1}{\tau} = \frac{s}{r} + \frac{1}{2}$, $s > 0$ et r la dimension de l'espace, Mallat [113] et Cohen et al. [44] montrent que si $d \in \ell_\tau$, alors $\sigma_N(d) = o(N^{-2/\tau})$. Une fonction de $B_\tau^{s,\tau}$ n'est pas uniformément régulière. Par exemple, une fonction présentant un nombre fini de singularités locales, et de régularité C^α ailleurs, appartient à l'espace de Besov $B_\tau^{s,\tau}$, avec $1/\tau < \alpha + \frac{1}{2}$. Pour une telle fonction, on peut obtenir une approximation du même type que dans le cas linéaire, c'est-à-dire en $O(N^{-s})$.

Dans le problème que nous avons à résoudre, les équations de Kohn et Sham, nous ne connaissons pas théoriquement la régularité des orbitales solutions. Lors de nos tests numériques, nous utilisons les propriétés de l'approximation non linéaire pour estimer, dans des cas concrets, cette régularité.

III.2 Des ondelettes orthogonales aux ondelettes interpolantes

Dans cette partie on introduit les différentes familles d'ondelettes sur $L^2(\mathbb{R})$ utilisées dans la résolution des équations de Kohn et Sham. Nous montrons en particulier le lien entre deux familles particulières, celle de Daubechies et celle de Deslauriers et Dubuc, puis nous présentons une amélioration des propriétés des ondelettes interpolantes par le schéma de lifting. L'hypothèse de compacité du support des fonctions d'échelle ϕ et $\tilde{\phi}$ nous permet de valider un certain nombre de théorèmes ; de plus, elle est la clé pour une implémentation efficace des algorithmes à base d'ondelettes. En effet, ϕ est à support compact si et seulement si le filtre h est de longueur finie, notée d [53]. Comme cela a été introduit dans la partie notations, les espaces des analyses multirésolutions orthogonales seront notés $V_J^{t_1}$, leurs fonctions de base s'appelant $\phi_{J,k}$, $\psi_{J,k}$. Dans le cas biorthogonal, les fonctions $\{\theta_{J,k}\}_{k \in \mathbb{Z}}$ (resp. $\{\tilde{\theta}_{J,k}\}_{k \in \mathbb{Z}}$) engendrent l'espace $V_J^{t_2}$ (resp. $\tilde{V}_J^{t_2}$).

III.2.1) Ondelettes de Daubechies et Coiflets

Nous allons présenter trois fonctions d'échelles ϕ engendrant chacune par translation une base orthonormée à support compact d'un espace V_0 de $L^2(\mathbb{R})$. Les ondelettes sont générées à partir de la relation entre les filtres g et h selon les formules (III.6), et de la relation à deux échelles (III.7), et sont orthogonales à ϕ .

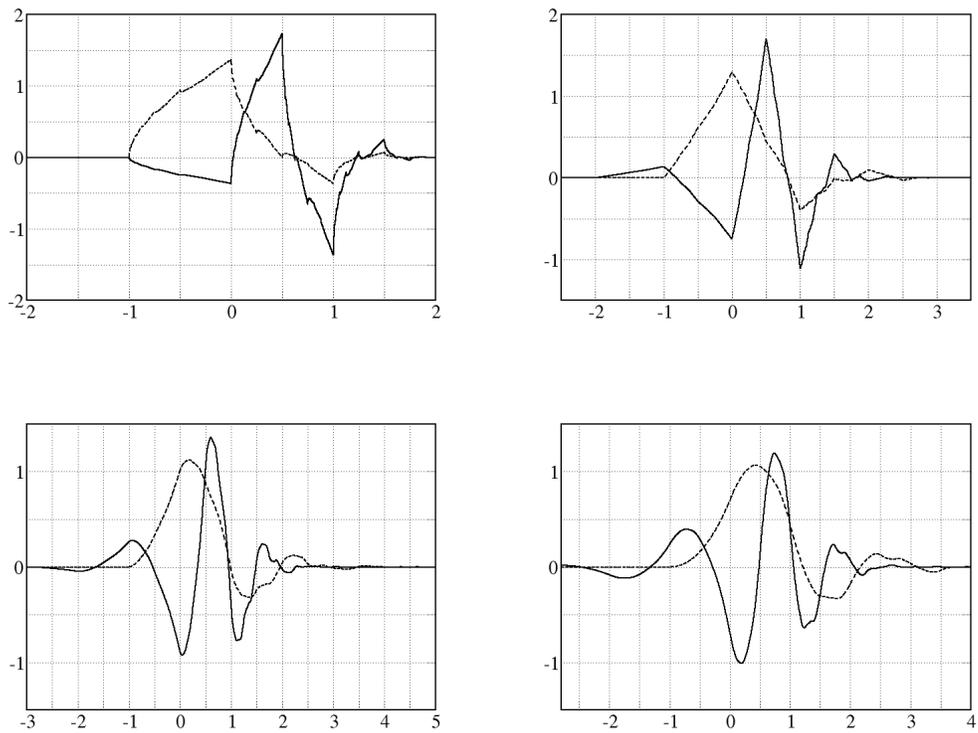


FIG. III.1 – *Ondelettes (trait plein) et fonctions d'échelle (pointillé) de Daubechies - ordres 2, 3, 4 et 5.*

III. APPROXIMATION DANS DES BASES D'ONDELETTES

- LES ONDELETTES DE DAUBECHIES [53] (figure III.1) : Elles ont été construites de telle sorte qu'elles aient le support le plus petit pour un nombre de moments nuls m donné (III.19). La fonction d'échelle est d'ordre m , et son support de taille $d = 2m$. Ces fonctions de base sont irrégulières et très fortement non symétriques. Les fonctions ϕ et ψ ont la même régularité, et sont uniformément α -höldériennes (α proportionnel à m) pour m grand. Pour des petits ordres, nous avons les exposants de Hölder suivants [53] : pour $m = 2$, $\alpha = 0.55$, pour $m = 3$, $\alpha = 1.08$. À partir de l'ordre 3 les fonctions de Daubechies sont donc continûment dérivables. Par la suite, nous ferons référence aux fonctions de cette famille en les désignant par leurs supports : D6, D8, etc.

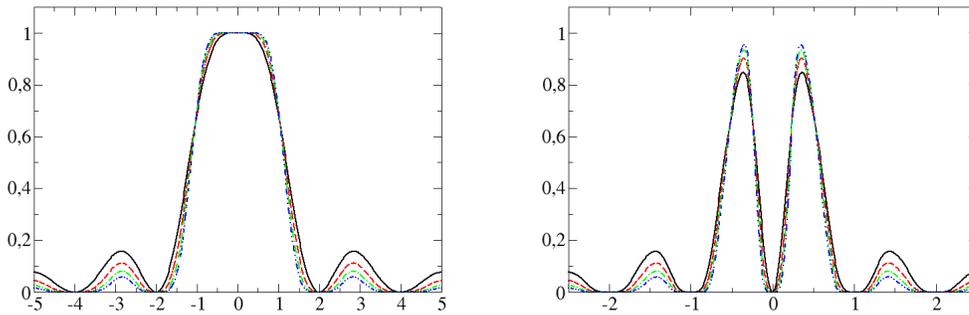


FIG. III.2 – Transformées de Fourier des fonctions d'échelle et ondelettes de Daubechies. L'augmentation du support contribue à diminuer les lobes secondaires, et ainsi à mieux localiser chaque fonction selon une fréquence bien déterminée. Les transformées de Fourier des symmlets et des coiflets sont très similaires à celles ci.

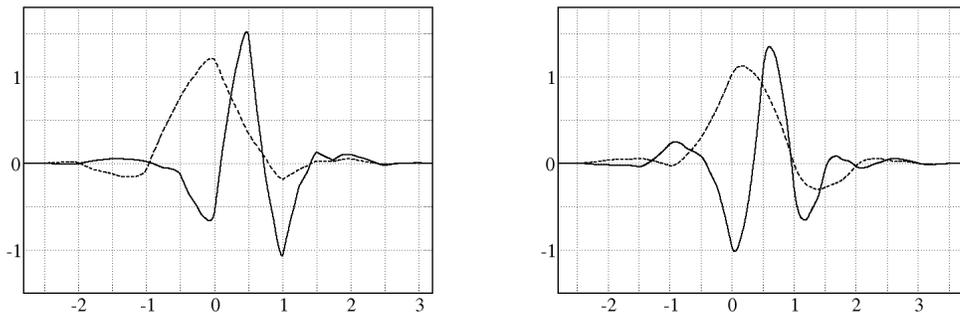


FIG. III.3 – Ondelettes (trait plein) et fonctions d'échelle (pointillé) de symmlets. À gauche, ordre 4, à droite, ordre 5.

- LES SYMMLETS (figure III.3) : Daubechies a construit des ondelettes à support compact les plus symétriques possibles ; en effet, il n'existe pas d'ondelettes à support compact dans une AMR orthogonale qui soient symétriques, exceptées l'ondelette de Haar qui est

antisymétrique.² Les symmlets ont le même nombre de moments nuls que les ondelettes de Daubechies pour un support donné : on a à nouveau $d = 2m$, et le nombre d'éléments non nuls du filtre est $2m$. Nous les nommerons D6s, D8s, etc, toujours en référence au support des fonctions de base.

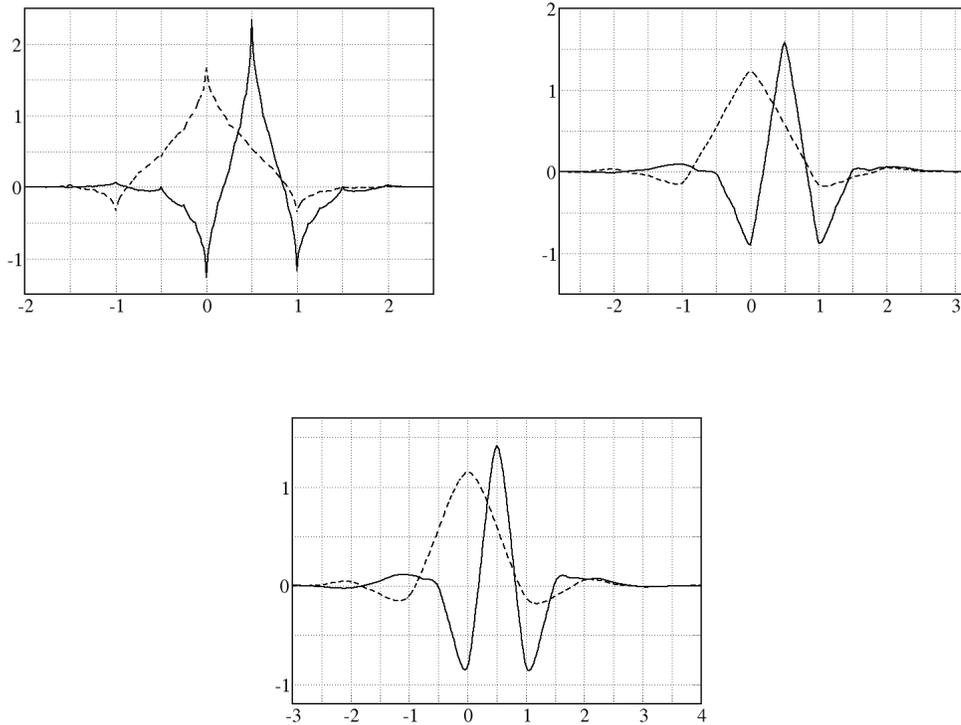


FIG. III.4 – Ondelettes (trait plein) et fonctions d'échelle (pointillé) de Coiflets d'ordres 2,4 et 6.

- LES COIFLETS (figure III.4) : Coifman suggéra à Daubechies de construire une famille telle que la fonction d'échelle ait elle aussi des moments nuls : on a dès lors la relation (III.19) vérifiée pour ψ , et la fonction d'échelle vérifie :

$$\int \phi(x) dx = 1,$$

$$\int x^l \phi(x) dx = 0, \quad l = 1, \dots, 2m - 1.$$

Par cette propriété, les fonctions d'échelle de Coifman sont utilisées pour le calcul des coefficients d'une fonction de $L^2(\mathbb{R})$ dans une base de fonctions de d'échelle comme une alternative aux formules de quadratures [141], [119]. L'ondelette possède $2m$ moments

²On perd la propriété d'orthogonalité en construisant des ondelettes de Daubechies symétriques, dans le plan complexe. Ainsi, Lina et Mayrand [109] ont créé une famille d'ondelettes de Daubechies complexes, telle que la fonction d'échelle possède des parties réelle et imaginaire symétriques et paires, et l'ondelette devenant par construction impaire.

nuls, et le support de la base est $d = 6m - 1$. Nous ferons référence à cette base selon m : C1, C2...

III.2.2) Construction de familles d'ondelettes interpolantes

Un des points délicats dans l'expression de l'hamiltonien est le calcul du terme V_{xc} , qui se fait à partir des valeurs aux points de la densité. Face à ce problème d'interpolation, une solution envisageable est d'utiliser des fonctions d'échelle interpolantes de Deslauriers et Dubuc.

Les références sur les familles interpolantes sont diverses : Beylkin et Saïto [27, 130, 23] étudient les convolutions de fonctions d'échelle orthogonales et leur application aux opérateurs différentiels ; Bertoluzza et Naldi [20, 19, 22] les exploitent dans des schémas de collocation pour résoudre différentes équations.

Après avoir défini le problème d'interpolation, et l'approximation recherchée, nous présentons la construction d'une AMR interpolante à partir d'une AMR quelconque, puis un schéma de lifting, introduit par Sweldens, qui permet d'obtenir une AMR duale dans $L^2(\mathbb{R})$.

Définition III.2.1 Une fonction d'échelle $\theta \in L^2(\mathbb{R}) \cap C^0$ est interpolante si elle vérifie :

$$\theta(k) = \delta_{0,k}, \quad \forall k \in \mathbb{Z}. \quad (\text{III.23})$$

Proposition III.2.2 Si θ est continue, à support compact et dans $L^1(\mathbb{R})$, alors on a l'équivalence :

$$\theta \text{ est interpolante} \Leftrightarrow \sum_{n \in \mathbb{Z}} \hat{\theta}(\omega + 2n\pi) = 1, \quad \forall \omega \in \mathbb{R}.$$

Nous allons voir ici deux manières de construire une fonction d'échelle interpolante, à partir d'une AMR $\{V_j\}$ de $L^2(\mathbb{R})$ engendrée par ϕ .

Construction 1

Supposons que l'on ait une séquence de réels $\{y_k\}_k$ de $l^2(\mathbb{Z})$, et que l'on dispose d'une AMR $\{V_j\}$ de $L^2(\mathbb{R})$ telle que la fonction d'échelle ϕ vérifie, pour $a, b > 0$

$$0 < a < \left| \sum_{n \in \mathbb{Z}} \hat{\phi}(\omega + 2n\pi) \right| < b < +\infty.$$

Alors il existe une et une seule fonction θ vérifiant (III.23) qui soit dans V_0 . Cette fonction s'écrit dans le domaine de Fourier :

$$\hat{\theta}(\omega) = \frac{\hat{\phi}(\omega)}{\sum_{n \in \mathbb{Z}} \hat{\phi}(\omega + 2n\pi)}.$$

Cette formulation du problème d'interpolation cardinale se trouve dans l'article de Bertoluzza et Naldi [20]. Dans le domaine réel, l'égalité précédente s'écrit :

$$\forall l \in \mathbb{Z}, \quad \sum_{k \in \mathbb{Z}} \phi(k-l) \theta(x-k) = \phi(x-l), \quad \forall x \in \mathbb{R}.$$

Soient C la matrice de collocation définie par :

$$\forall l, k \in \mathbb{Z}, C_{l,k} = \phi(k-l),$$

et les deux vecteurs infinis $\Theta = \{\theta(x-k), k \in \mathbb{Z}\}$ et $\Phi = \{\phi(x-k), k \in \mathbb{Z}\}$, alors on calcule pour tout $x \in \mathbb{R}$ le vecteur Θ selon la formule

$$\Theta = C^{-1}\Phi. \quad (\text{III.24})$$

Les éléments de Θ forment une base de Riesz de V_0 . On trouve ainsi une fonction $F \in V_0$ telle que $F(x) = \sum_{k \in \mathbb{Z}} y_k \theta(x-k)$ interpole les points $\{y_k\}_k$. De plus, si ϕ est à support compact, alors un simple calcul sur les coefficients de Fourier de la fonction $\sum_{n \in \mathbb{Z}} \hat{\phi}(\omega + 2n\pi)$ montre que θ est à décroissance rapide.

Le théorème suivant caractérise l'approximation d'une fonction de H^L dans une base interpolante [21] :

Théorème III.2.3 *Soit une AMR $\{V_j^{t_2}\}$ d'ordre m engendrée par une fonction d'échelle interpolante θ de régularité C^r , $r \leq m$. On introduit l'opérateur d'interpolation $I_j^\sharp : H^1(\mathbb{R}) \rightarrow V_j^{t_2}$ par :*

$$I_j^\sharp(f) = \sum_{k \in \mathbb{Z}} f(2^{-j}k) \theta(2^j x - k).$$

Alors pour toute fonction f de $H^L(\mathbb{R})$, tel que $1 \leq L \leq m+1$, on a :

$$\forall 0 \leq s \leq r, \|f - I_j^\sharp f\|_{H^s} \leq C 2^{-j(L-s)} \|f\|_{H^L}.$$

On projette une fonction régulière dans un espace $V_j^{t_2}$ qui l'est moins ; l'ondelette associée ne voit pas les polynômes de degré plus élevé que la régularité de θ , ce qui permet d'estimer la norme Sobolev de l'erreur d'approximation de f par $I_j^\sharp f$: elle dépend logarithmiquement de la différence entre la régularité de f et celle de l'AMR.

Par la suite, la fonction interpolante à la résolution j sera notée $\theta_{j,k}^\sharp = \theta(2^j \cdot - k)$. Cette fonction n'est plus normalisée à 1 dans $L^2(\mathbb{R})$.

Remarque III.2.4 *Une fonction $f \in V_j^{t_2}$ s'exprime directement à l'aide de ses valeurs aux points, en définissant $\theta_{j,k}^\sharp = \theta(2^j \cdot - k)$:*

$$f = \sum_k 2^{-j/2} f(x_k) \theta_{j,k}^\sharp = \sum_k f(x_k) \theta(2^j \cdot - k) = \sum_k f(x_k) \theta_{j,k}^\sharp.$$

C'est dans la base θ_j^\sharp qu'est recherchée la solution d'une équation aux dérivées partielles dans une méthode de collocation. Nous donnons un exemple de cette méthode dans le prochain chapitre, pour résoudre l'équation de Poisson.

Construction 2

On peut construire une fonction d'échelle interpolante à support compact à partir de deux fonctions d'échelle biorthogonales de $L^2(\mathbb{R})$ à supports compacts en effectuant leur corrélation :

Définition III.2.5 (Fonction de corrélation) Soient deux AMR biorthogonales de $L^2(\mathbb{R})$, engendrées par ϕ et $\tilde{\phi}$, et telles que les supports de ces deux fonctions soient compacts. La corrélation de ces deux fonctions est définie par :

$$\forall x \in \mathbb{R}, \theta(x) = \int_{\mathbb{R}} \phi(y) \tilde{\phi}(y-x) dy.$$

Par le théorème de Fubini, θ est dans L^1 , et elle vérifie la condition d'interpolation (III.23) :

$$\forall k \in \mathbb{Z}, \theta(k) = \int_{\mathbb{R}} \phi(y) \tilde{\phi}(y-k) dy = \langle \phi, \tilde{\phi}_k \rangle = \delta_{0,k}.$$

Si les deux AMR sont d'ordres m et \tilde{m} , alors θ permet également de reconstruire localement des polynômes, dont le degré maximal sera donné par $m + \tilde{m}$:

Proposition III.2.6 Si ϕ et $\tilde{\phi}$ sont dans $L^2(\mathbb{R})$, à support compact, et engendrent deux AMR d'ordres m et \tilde{m} , alors θ vérifie la condition de Strang-Fix d'ordre $m + \tilde{m}$.

Les fonctions ϕ et $\tilde{\phi}$ sont d'ordre m , leurs symboles \hat{h} et $\hat{\tilde{h}}$ s'écrivent sous la forme :

$$\hat{h}(\omega) = \left(\frac{1+e^{-i\omega}}{2} \right)^m p(\omega), \quad \hat{\tilde{h}}(\omega) = \left(\frac{1+e^{-i\omega}}{2} \right)^{\tilde{m}} q(\omega).$$

Or, $\hat{\theta} = \hat{\phi} \overline{\hat{\tilde{\phi}}}$, donc le symbole \hat{t} s'écrit :

$$\hat{t}(\omega) = \left(\frac{1+e^{-i\omega}}{2} \right)^{m+\tilde{m}} e^{i\omega\tilde{m}} p(\omega) \overline{q(\omega)}.$$

Mettre le symbole \hat{t} sous cette forme est équivalent au fait que θ vérifie la condition de Strang-Fix d'ordre $m + \tilde{m}$ (III.18) : on peut donc reconstruire localement des polynômes jusqu'à l'ordre $m + \tilde{m} - 1$. \square

De plus, si ϕ (resp. $\tilde{\phi}$) est de régularité C^p (resp. $C^{\tilde{p}}$), alors leur corrélation est de régularité $C^{p+\tilde{p}}$. Cette propriété permet de générer des fonctions d'échelle avec une régularité choisie à partir d'une fonction d'échelle peu régulière que l'on convole n fois. Les fonctions *splines* sont construites selon ce principe, comme convolutions de la fonction indicatrice (voir exemple III.2.7).

Exemple III.2.7 (Ondelettes biorthogonales splines) La **B-spline** ϕ_N est définie comme une corrélation de N fonctions caractéristiques :

$$\begin{aligned} \phi_0 &= \chi_{[0,1]}, \\ \phi_N &= \phi_0 * \phi_{N-1} = (*)^{N+1} \chi_{[0,1]}. \end{aligned}$$

On peut déduire une base de fonctions d'échelle orthogonale d'ordre N à partir de cette fonction, mais qui n'est plus à support compact pour $N > 1$. Cohen et al [45] ont alors construit dans un formalisme biorthogonal des fonctions duales, vérifiant une relation à deux échelles, et à support compact.

Proposition III.2.8 *Si l'on génère θ comme autocorrélation de $\phi \in L^2(\mathbb{R})$ à support compact de longueur s , et d'ordre m , alors θ est paire, à support compact, et d'ordre $2m$. Soit t le filtre associé à la fonction d'échelle θ . Son support est de $2s - 1$, et il s'écrit comme l'autocorrélation du filtre h associé à ϕ :*

$$t_k = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_l h_l h_{l-k}.$$

La condition d'interpolation (III.23) donne de plus $\theta(k) = \sqrt{2} \sum_{l \in \mathbb{Z}} t_l \theta(2k - l) = \sqrt{2} t_{2k} = \delta_{0,k}$.

La fonction interpolante θ s'écrit :

$$\forall x \in \mathbb{R}, \quad \theta(x) = \int_{\mathbb{R}} \phi(y) \phi(y-x) dy.$$

En effectuant le changement de variable $Y = y + x$, on obtient que $\theta(-x) = \theta(x)$ pour tout x réel : la fonction θ est paire. En terme de symboles, on peut écrire $\hat{\theta}$ en fonction du symbole \hat{h} associé au filtre h de ϕ , dont les coefficients sont compris entre 1 et s :

$$\hat{\theta}(\omega) = \hat{h}(\omega) \bar{\hat{h}}(\omega) = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^s h_l e^{i\omega l} \sum_{k=1}^s h_k e^{i\omega k} = \frac{1}{2} \sum_{l,k'=1}^s h_l h_{l-k'} e^{i\omega k'} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{k'=1}^s t_{k'} e^{i\omega k'}.$$

On obtient alors t_k comme la convolution discrète du filtre h_k : $t_k = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{l=1}^s h_l h_{l-k}$. Les indices k tels que t_k est non nul sont compris entre $1 - s$ et $s - 1$, la taille de ce filtre est donc égale à $2s - 1$.

□

Nous allons voir dans le paragraphe suivant que l'on peut relier la fonction d'interpolation issue de cette autocorrélation à un schéma d'interpolation : le schéma itératif d'interpolation lagrangienne, initialement introduit par Dubuc [62], puis par Deslauriers et Dubuc [59].

III.2.3) Schéma d'interpolation de Deslauriers et Dubuc

On considère un maillage $\omega_j = \{2^{-j}k, k \in \mathbb{Z}\}$, sur lequel on connaît les valeurs aux points $c_{j,k} = f(x_{j,k})$, $x_{j,k} = 2^{-j}k$ d'une fonction f . Pour interpoler f sur le maillage plus fin ω_{j+1} , on utilise une formule similaire à une étape de recomposition en base de fonctions d'échelle donnée par la formule (III.14). On n'utilise pas de coefficients en ondelettes $d_{j,k}$ dans le schéma d'interpolation, mais uniquement les valeurs aux points $c_{j,k}$. Les coefficients d'indice pair du maillage fin $c_{j+1,2k}$ seront exactement les valeurs aux points du maillage grossier $c_{j,k}$, et l'on effectue une moyenne pondérée des $c_{j,k}$ pour calculer les $c_{j+1,2k+1}$. On définit alors le filtre t^I tel que :

$$\begin{aligned} c_{j+1,2k} &= \sum_n t_{2k-2n}^I c_{j,n} = c_{j,k}, \\ c_{j+1,2k+1} &= \sum_n t_{2k+1-2n}^I c_{j,n}. \end{aligned}$$

Les poids t_k^I vérifient la condition d'interpolation $t_{2k}^I = \delta_{0,k}$, et l'on impose de plus que ce schéma permette de construire exactement les polynômes jusqu'au degré $2m - 1$. On associe

III. APPROXIMATION DANS DES BASES D'ONDELETTES

alors les t_k^I à une fonction d'échelle interpolante d'ordre $2m$, qui vérifie deux relations à deux échelles :

$$\theta(x) = \sum_k \theta(k/2) \theta(2x - k) = \sum_k t_k^I \theta(2x - k) = \sqrt{2} \sum_k t_k \theta(2x - k).$$

On obtient donc pour tout k , $t_k = \frac{1}{\sqrt{2}} t_k^I$. Les valeurs de θ aux points demi-entiers sont déterminés en utilisant les polynômes de Lagrange :

$$t_{2k+1}^I = \theta(k + 1/2) = \left(\prod_{\substack{l=-m+k+1 \\ l \neq 0}}^{m+k} \frac{x-l}{-l} \right)_{x=k+1/2}, \quad k = -m+1, \dots, m-1.$$

Ces polynômes sont nuls aux points entiers, et chaque produit est centré sur un demi-entier, et avec un nombre de facteurs égal à $2m - 1$. On peut vérifier, par de simples changements d'indices, que le filtre est symétrique, et on obtient la valeur des coefficients :

$$t_{2k+1}^I = t_{-2k-1}^I = \prod_{\substack{l=-m \\ l \neq k}}^{m-1} \frac{2l+1}{2l-2k}, \quad k = 0, m-1.$$

Par exemple dans le cas d'une interpolation d'ordre 4, nous avons le filtre t^I suivant :

$$\left\{ -\frac{1}{16}, 0, \frac{9}{16}, 1, \frac{9}{16}, 0, -\frac{1}{16} \right\}.$$

Nous avons donc un schéma permettant de passer d'un maillage ω_j à ω_{j+1} , en reconstituant

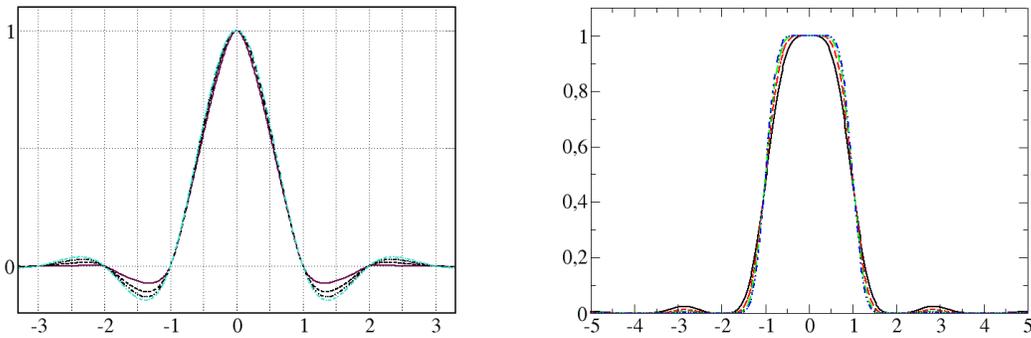


FIG. III.5 – à gauche : fonctions d'échelle interpolante - ordre 4,6,8,10 -. L'amplitude des oscillations augmente avec l'ordre, ce qui correspond dans le domaine de Fourier à une meilleure localisation (à droite).

de manière exacte les polynômes de degré $2m - 1$.

La figure III.5 montre des fonctions d'échelle θ de différents ordres, ainsi que leurs transformées de Fourier. On observe en particulier que pour des ordres de plus en plus grands, un plateau se forme autour de la fréquence nulle : cela est associé au fait que la fonction d'échelle interpolante possède $2m - 1$ moments nuls, comme les coiflets.

Remarque III.2.9 *La fonction d'échelle θ d'ordre $2m$ générée par ce schéma est l'autocorrélation d'une fonction d'échelle de Daubechies d'ordre m . On peut également établir la correspondance entre d'autres schémas d'interpolation, et d'autres convolutions de fonctions d'échelle à support compact [27, 130, 25, 53].*

Remarque III.2.10 *Pour un ordre donné m , Daubechies a créé une infinité de familles d'ondelettes. Nous utilisons les deux familles ayant un support minimal (section III.2) : celle de Daubechies, et celle des Symmlets [53]. L'autocorrélation de deux fonctions d'échelle de Daubechies d'ordre m est égale à l'autocorrélation de deux Symmlets d'ordre m , et le filtre associé à θ , t , est rationnel, à la constante $\frac{1}{\sqrt{2}}$ près [23].*

Construction des ondelettes associées

Il reste, à partir de la fonction interpolante θ d'ordre $2m$ et du filtre associé t , à construire l'ondelette, ou une fonction d'échelle biorthogonale. La construction d'ondelettes peut se faire dans le cadre d'une AMR semi-orthogonale (remarque III.2.12 ci-dessous), ou à partir d'une fonction d'échelle duale particulière, comme la distribution de Dirac, δ .

En fait, la fonction de Dirac δ engendre une AMR dégénérée, et la relation à deux échelles $\delta(x) = \sqrt{2} \delta(2x)$ est définie au sens des distributions. Cette AMR est biorthogonale à l'AMR interpolante, la relation de biorthogonalité entre fonctions (III.3) étant vérifiée au sens des distributions. Pour l'instant, nous gardons le formalisme d'une AMR interpolante normalisée, c'est-à-dire en considérant $\theta_{j,k}$ et non pas $\theta_{j,k}^\sharp$. La fonction d'échelle duale est alors définie par $\tilde{\theta}_{j,k} = \sqrt{2^j} \delta(2^j \cdot - k)$.

Remarque III.2.11 *Dans l'AMR non normalisée correspondante, $\tilde{\theta}_{j,k}^\sharp = 2^j \tilde{\theta}(2^j \cdot - k)$, et les coefficients d'échelle s'écrivent $\langle f | \tilde{\theta}_{j,k} \rangle = f(2^{-j}k)$, $\forall k \in \mathbb{Z}$. Nous donnons les deux notations, car dans le chapitre V et en annexe A sont présentés des opérateurs de changements de base : nous considérons deux AMR de type t_1 et t_2 , et voulons projeter une fonction f tantôt dans l'espace des fonctions d'échelle de type t_1 , tantôt dans celui de t_2 . Afin de ne pas perdre en généralité, les AMR t_1 et t_2 ont des fonctions de base normalisées en norme L^2 .*

En utilisant la relation entre les filtres dans une AMR biorthogonale (III.6), on obtient les filtres z^0 et \tilde{z}^0 associées aux ondelettes primale et duale :

$$\begin{aligned} z_k^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (-1)^{k+1} \delta_{0, -(k-1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (-1)^{k+1} \delta_{1,k}, \\ \tilde{z}_k^0 &= (-1)^{k+1} t_{-(k-1)} = (-1)^{k+1} t_{k-1}. \end{aligned}$$

En particulier, l'ondelette primale ζ^0 a pour expression :

$$\zeta^0(x) = \sqrt{2} \sum_k z_k^0 \theta(2x - k) = \theta(2x - 1).$$

et d'après la proposition III.2.6, comme θ est d'ordre $2m$, alors ζ^0 a $2m$ moments nuls, et c'est une somme de Dirac pondérée par les coefficients du filtre t .

L'AMR duale n'est pas dans $L^2(\mathbb{R})$, et $\tilde{\theta}$ ne vérifie aucun critère C^s , $s > 0$. De plus, l'ondelette primale ne possède pas de moments nuls ; le théorème III.2.3 n'est donc pas applicable, pas plus que toutes les estimations de la partie III.1.4). Nous allons voir dans la partie suivante comment garder les propriétés intéressantes de cette famille, et améliorer les propriétés concernant $\tilde{\theta}$ et ζ^0 .

Remarque III.2.12 *Si l'on construit l'ondelette ζ^0 de la même manière que la fonction d'échelle θ^\sharp , c'est-à-dire comme la convolution des ondelettes de Daubechies associées, alors on obtient une ondelette interpolante, et le couple (θ^\sharp, ζ^0) constitue un système semi-orthogonal [1, 2, 4] : θ^\sharp et ζ^0 sont des fonctions orthogonales entre elles, mais elles n'engendrent pas des bases orthogonales.*

III.2.4) Lifting d'ondelettes

La fonction d'échelle duale associée à la fonction d'échelle de Deslauriers et Dubuc θ est un Dirac. Or, pour satisfaire les estimations directe et inverse des théorèmes III.1.7 et III.1.8 et du théorème III.2.3 d'approximation dans une base interpolante, nous avons besoin d'une AMR duale dans $L^2(\mathbb{R})$, et d'un certain nombre de moments nuls pour l'ondelette primale. Il est possible de satisfaire cette propriété, en appliquant le schéma de lifting, introduit par Sweldens [139]. Cette technique a ensuite donné naissance à la construction de nouvelles décompositions en ondelettes, connues sous le nom d'ondelettes de seconde génération [140]. Nous prenons la notation générale de deux AMR biorthogonales de $L^2(\mathbb{R})$, engendrées par les fonctions ϕ et $\tilde{\phi}^0$, d'ondelettes ψ^0 et $\tilde{\psi}^0$. La condition de biorthogonalité s'exprimant sur les filtres h et \tilde{h}^0 (III.8) peut s'écrire également sur leurs symboles \hat{h} et \hat{h}^0 :

$$\overline{\hat{h}(\omega)} \hat{h}^0(\omega) + \overline{\hat{h}(\omega + \pi)} \hat{h}^0(\omega + \pi) = 1.$$

D'autre part, les relations liant les filtres g^0 et \tilde{h}^0 , et \tilde{g} et h s'écrivent :

$$\hat{g}^0(\omega) = e^{-i\omega} \overline{\hat{h}^0(\omega + \pi)}, \quad \hat{\tilde{g}}(\omega) = e^{-i\omega} \overline{\hat{h}(\omega + \pi)},$$

les symboles \hat{g}^0 et $\hat{\tilde{g}}$ étant définis selon $\hat{g}^0(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_k g_k^0 e^{-i\omega k}$ et $\hat{\tilde{g}}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_k \tilde{g}_k e^{-i\omega k}$.

Le théorème suivant permet en manipulant \hat{h}^0 et \hat{g}^0 de créer une nouvelle AMR de $L^2(\mathbb{R})$.

Théorème III.2.13 (Sweldens [139]) *Soit deux AMR biorthogonales engendrées par ϕ et $\tilde{\phi}^0$, et soit $\psi^0, \tilde{\psi}^0$ le couple d'ondelettes associé. On peut construire un nouvel ensemble biorthogonal $\phi, \tilde{\phi}, \psi, \tilde{\psi}$ en modifiant les symboles \hat{h}^0, \hat{g}^0 :*

$$\hat{h}(\omega) = \hat{h}^0(\omega) + \hat{\tilde{g}}(\omega) \overline{s(2\omega)}, \quad \hat{g}(\omega) = \hat{g}^0(\omega) - \hat{h}(\omega) s(2\omega),$$

où s est un polynôme trigonométrique 2π -périodique. Cela revient à construire une nouvelle ondelette primale en effectuant une combinaison linéaire de l'ancienne ondelette primale avec

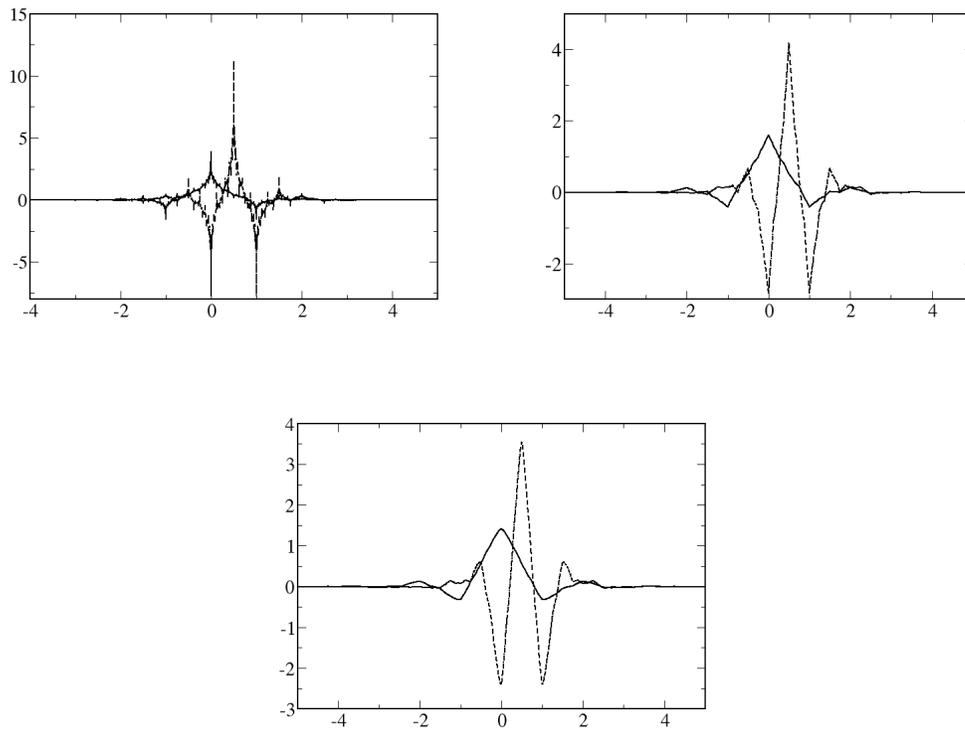


FIG. III.6 – Différents couples d'aux liftés pour une fonction d'échelle primale d'ordre 6.

des fonctions d'échelle :

$$\begin{aligned}\psi(x) &= \psi^0(x) - \sum_k s_k \phi(x-k), & \tilde{\phi}(x) &= \sqrt{2} \sum_k \tilde{h}_k^0 \tilde{\phi}(2x-k) + \sum_k s_{-k} \tilde{\psi}(x-k), \\ \tilde{\psi}(x) &= \sqrt{2} \sum_k \tilde{g}_k \tilde{\phi}(2x-k).\end{aligned}$$

On utilise cette construction pour améliorer ou ajouter une propriété à l'ancienne AMR duale, en jouant sur le polynôme s .

Dans le cas de l'AMR interpolante d'ordre $2m$, on veut augmenter le nombre de moments nuls de l'ondelette primale, c'est-à-dire construire à partir de ζ^0 une ondelette ζ possédant $2M$ moments nuls. Pour cela, Sweldens donne une expression de s en fonction du symbole \hat{t}^M associé à l'AMR interpolante d'ordre $M \leq 2m$. En posant $\check{s}(\omega) = \frac{1}{2}s(\omega)$, alors \hat{t}^M s'écrit :

$$\hat{t}^M(\omega) = 1/2 + e^{i\omega} \check{s}(2\omega).$$

On obtient alors la plus courte ondelette avec $2M$ moments nuls et symétrique autour de $1/2$ [139]. De plus, un lemme dû à Cohen, Daubechies et Feauveau [45] permet de démontrer que la fonction d'échelle duale liftée est dans $L^2(\mathbb{R})$. On peut également vérifier que $\tilde{\theta}$ possède $2m - 1$ moments nuls (à partir du moment 1).

Si on veut $M > 2m$, Sweldens montre que les nouveaux coefficients du filtre d'ondelette sont obtenus en résolvant un déterminant de Van der Monde.

La figure III.6 est composée de trois graphes présentant $\tilde{\theta}$ et $\tilde{\zeta}$ pour trois différents ordres $M = 2, 4, 6$ de lifting sur les fonctions duales de l'AMR interpolante d'ordre 6. Tandis que le lifting à l'ordre 1 donne un couple de fonctions plutôt irrégulier, le lifting à l'ordre 2 puis 3 permet d'obtenir des fonctions très lisses. Le support de ces fonctions de base ne croît pas : on a construit une famille associée à une fonction d'échelle interpolante, régulière, et pour laquelle les algorithmes resteront rapides. L'action du lifting peut également se visualiser dans le domaine de Fourier (figure III.7) : le lissage de $\tilde{\theta}$ et $\tilde{\zeta}$ correspond à une meilleure localisation de leurs transformées de Fourier. Les lobes secondaires deviennent de plus en plus petits, améliorant ainsi les qualités de filtres passe-bas pour $\tilde{\theta}$, et passe-bande pour $\tilde{\zeta}$. Dans la figure III.8, on observe en particulier l'aplatissement de la transformée de Fourier de l'ondelette autour de 0, dû à l'augmentation de ses moments nuls.

Exemple III.2.14 *On part d'une famille interpolante d'ordre 4. Pour augmenter le nombre de moments nuls de l'ondelette, ici avoir le moment d'ordre 0 nul, on entoure l'ondelette centrée en $1/2$ par les fonctions d'échelles centrées en 0 et en 1, avec les coefficients impairs du filtre interpolant d'ordre 1 :*

$$\zeta(x) = \zeta^0(x) - \frac{1}{4}(\theta(x) + \theta(x-1)).$$

On vérifie simplement que l'ondelette obtenue a un moment nul. On obtient alors le filtre de la fonction d'échelle duale suivant :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{32}, 0, -\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{23}{16}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{32} \right\}.$$

Nous allons utiliser ce type de fonctions de base lors de la résolution de l'équation de Poisson. En effet, nous verrons que dans une méthode de collocation, le problème n'est pas bien préconditionné. En utilisant une AMR liftée, on garde la propriété d'interpolation de la fonction d'échelle primale, et les moments nuls de ζ permettront d'obtenir une matrice de rigidité beaucoup plus creuse.

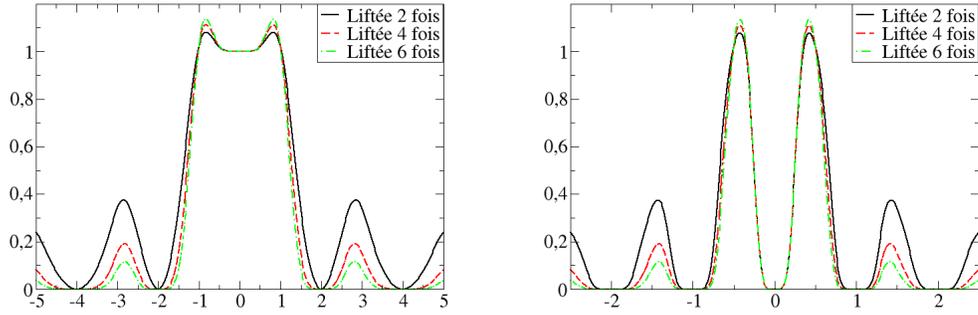


FIG. III.7 – Transformées de Fourier - à gauche, pour les fonctions d'échelles duales, à droite pour les ondelettes duales - pour les différents ordres de lifting. En trait continu, ordre 2, puis 4, puis 6.

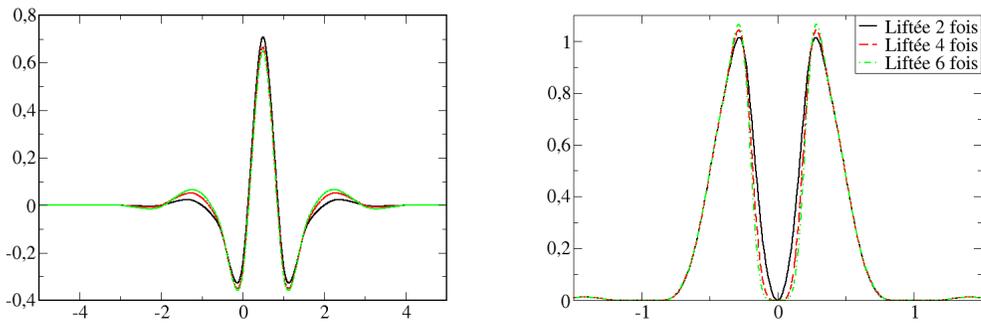


FIG. III.8 – Ondelettes primales liftées pour une fonction d'échelle d'ordre 6 et leurs transformées de Fourier

III.2.5) Résumé sur les ondelettes utilisées

Nous récapitulons dans cette partie les éléments importants introduits dans le début de ce chapitre. Nous considérons deux classes de familles d'ondelettes, indexées par t_1 et t_2 :

- Soit $\{V_J^{t_1}\}$ une AMR orthogonale de $L^2(\mathbb{R})$. La projection d'une fonction $f \in L^2(\mathbb{R})$ sur V_J s'écrit avec la base $\phi_J = \{\phi_{J,k}\}_{k \in \mathbb{Z}}$ des fonctions d'échelle à l'échelle J , ou bien à

l'aide des bases d'ondelettes $\psi_j = \{\psi_{j,k}\}_{k \in \mathbb{Z}}$, avec $j = j_0, \dots, J-1$:

$$\begin{aligned} P_J^{t_1} f &= \sum_{k \in \mathbb{Z}} \langle f, \phi_{J,k} \rangle \phi_{J,k}, \\ &= \sum_{k \in \mathbb{Z}} \langle f, \phi_{j_0,k} \rangle \phi_{j_0,k} + \sum_{j=j_0}^{J-1} \sum_{k \in \mathbb{Z}} \langle f, \psi_{j,k} \rangle \psi_{j,k}. \end{aligned}$$

- La notation t_2 est réservée au cas biorthogonal. Le projecteur $P_J^{t_2}$ associe à $f \in L^2(\mathbb{R})$ une fonction de $V_J^{t_2}$ s'écrivant :

$$\begin{aligned} P_J^{t_2} f &= \sum_{k \in \mathbb{Z}} \langle f, \tilde{\theta}_{J,k} \rangle \theta_{J,k}, \\ &= \sum_{k \in \mathbb{Z}} \langle f, \tilde{\theta}_{j_0,k} \rangle \theta_{j_0,k} + \sum_{j=j_0}^{J-1} \sum_{k \in \mathbb{Z}} \langle f, \tilde{\zeta}_{j,k} \rangle \zeta_{j,k}. \end{aligned}$$

Nous avons d'abord introduit une famille d'ondelettes interpolantes, pour laquelle la famille duale n'est pas dans $L^2(\mathbb{R})$. Pour cette famille, on a exactement $\langle f, \tilde{\theta}_{J,k} \rangle = 2^{-J/2} f(x_{J,k})$, propriété que l'on ne pouvait qu'approcher dans le cas orthogonal, avec une famille de Coiflets. La fonction d'échelle interpolante θ peut être construite comme autocorrélation de fonctions d'échelle de Daubechies, ou bien par un schéma d'interpolation de Deslauriers-Dubuc.

Pour augmenter la régularité de la famille duale, une solution est d'utiliser un schéma de lifting, permettant de construire à partir d'une AMR $(\theta, \zeta^0, \tilde{\theta}^0, \tilde{\zeta}^0)$ une AMR de $L^2(\mathbb{R})$ de telle sorte que l'ondelette primale ζ possède des moments nuls. Dans ce cas, on peut également définir le projecteur dans la base duale $\tilde{P}_J^{t_2} f$ d'une fonction de $L^2(\mathbb{R})$.

L'AMR de $L^2(\mathbb{R})$ sur laquelle on projette la fonction de $L^2(\mathbb{R})$ (i.e. la base θ_j pour $P_J^{t_2} f$) est d'ordre m si la base θ_j permet de reconstruire localement les polynômes jusqu'à l'ordre m . Si les deux fonctions duales θ et $\tilde{\theta}$ sont dans $L^2(\mathbb{R})$, alors cette propriété induit une équivalence entre norme H^s d'une fonction f , et ses coefficients en ondelettes $d_{j,k} = \langle f, \tilde{\zeta}_{j,k} \rangle$, pour $j = j_0, \dots, J-1$, et $k \in \mathbb{Z}$. L'erreur d'approximation d'une fonction $f \in H^s$ par sa projection dans un espace de résolution J est majorée par 2^{-Js} . En ne gardant que les N coefficients en ondelettes prépondérants, on obtient une erreur en N^{-s} : plus la fonction est régulière, et meilleure est son approximation non-linéaire dans une base d'ondelettes.

III.3 Ondettes périodisées en trois dimensions

Nous nous sommes pour l'instant placés sur \mathbb{R} pour présenter les propriétés générales des AMR. Toutes ces propriétés seront conservées pour les AMR que nous allons introduire ici.

Le but de cette thèse est de déterminer les orbitales et la densité électronique associées à l'état fondamental d'un système d'atomes. Ces fonctions étant localisées autour des noyaux, on considère que l'on peut résoudre les équations sur un domaine borné, avec des conditions aux bords périodiques. Nous avons donc choisi de projeter les fonctions dans une AMR périodique de $L^2(\mathbb{T})$, avec \mathbb{T} le tore $(\mathbb{R}/\mathbb{Z})^3$. Nous présentons donc ici d'abord les ondelettes périodisées sur le tore $\mathcal{T} = \mathbb{R}/\mathbb{Z}$, puis par produit tensoriel nous nous placerons sur \mathbb{T} .

III.3.1) Analyse en ondelettes sur un intervalle borné

Pratiquement, les fonctions étudiées sont soit périodiques, soit définies sur un intervalle borné. Dans les deux cas, on se ramène à un intervalle que nous prendrons d'abord égal à $[0, 1]$.

On dispose d'une analyse multirésolution biorthogonale $\phi, \tilde{\phi}, \psi, \tilde{\psi}$ de $L^2(\mathbb{R})$, d'ordre m et dont les fonctions de base sont à support compact.

Si l'on impose des conditions aux limites homogènes au système, il est possible de construire une AMR sur $L^2([0, 1])$ avec des fonctions de base adaptées sur les bords, en préservant les propriétés de reconstruction polynomiale, la biorthogonalité, et ces conditions aux limites [46, 115].

Cependant, pour notre problème le cas périodique est adapté, et l'on considère des fonctions 1-périodiques, c'est-à-dire de $L^2(\mathcal{T})$, où $\mathcal{T} = \mathbb{R}/\mathbb{Z}$ est le tore unidimensionnel. On définit le produit scalaire :

$$\langle\langle u, v \rangle\rangle_1 = \int_0^1 u(x) v(x) dx.$$

Soit \check{u} la périodisation sur $[0, 1]$ d'une fonction u de $L^2(\mathbb{R})$ définie par :

$$\check{u} = \sum_{l \in \mathbb{Z}} u(\cdot + l), \quad (\text{III.25})$$

alors les fonctions $\check{\phi}_{j,k}$ et $\check{\tilde{\phi}}_{j,k}$ pour $k = 0, \dots, 2^j - 1$ engendrent deux AMR périodiques, $\{\check{V}_j\}$ et $\{\check{\check{V}}_j\}$ de $L^2(\mathcal{T})$. Elles ne sont plus invariantes par dilatation. La fonction génératrice de \check{V}_0 est une constante, et lorsque j augmente, les fonctions sont de plus en plus oscillantes : à partir de j assez grand (tel que le support de $\check{\phi}_{j,k}$ soit inclus dans $[0, 1]$), on retrouve la forme exacte des fonctions d'échelle sur \mathbb{R} . Si l'on définit les espaces d'ondelettes \check{W}_j et $\check{\check{W}}_j$ par périodisation sur $[0, 1]$ des espaces d'ondelettes sur \mathbb{R} , alors on peut vérifier que les propriétés de biorthogonalité entre les fonctions de base sont préservées :

Proposition III.3.1 *Soient deux AMR biorthogonales de $L^2(\mathbb{R})$ engendrées par ϕ et $\tilde{\phi}$ à support compact, et les ondelettes associées ψ et $\tilde{\psi}$. On définit la congruence modulo 2^j par :*

$$[k]_j = k \pmod{2^j}, \quad \forall k \in \mathbb{Z}.$$

III. APPROXIMATION DANS DES BASES D'ONDELETTES

Alors les fonctions $\check{\phi}_{j,k}, \check{\psi}_{j,k}, \check{\check{\phi}}_{j,k}, \check{\check{\psi}}_{j,k}$ définies par (III.25) vérifient les conditions de biorthogonalité :

$$\begin{aligned} \forall k, k' = 0, \dots, 2^j - 1, \quad \langle\langle \check{\phi}_{j,k}, \check{\check{\phi}}_{j,k'} \rangle\rangle_1 &= \delta_{k',k}, \\ \langle\langle \check{\phi}_{j,k}, \check{\check{\psi}}_{j',k'} \rangle\rangle_1 &= 0, \quad \forall j' \geq j, \\ \langle\langle \check{\psi}_{j,k}, \check{\check{\phi}}_{j',k'} \rangle\rangle_1 &= 0, \quad \forall j \geq j', \\ \langle\langle \check{\psi}_{j,k}, \check{\check{\psi}}_{j',k'} \rangle\rangle_1 &= \delta_{j,j'} \delta_{k',k}. \end{aligned}$$

L'espace \check{V}_0 est engendré par la fonction d'échelle constante valant 1 ($\check{\phi}_{0,k}(x) = 1, \quad \forall k \in \mathbb{Z}, \quad \forall x \in [0, 1]$), et pour tout $j \in \mathbb{Z}$, on a :

$$\dim \check{V}_j = \dim \check{V}'_j = \dim \check{W}_j = \dim \check{W}'_j = 2^j.$$

La première et la dernière relation de biorthogonalité se démontrent de la même manière ; explicitons les calculs pour la première, sachant que les espaces V_j et \check{V}_j sont orthogonaux :

$$\langle\langle \check{\phi}_{j,k}, \check{\check{\phi}}_{j,k'} \rangle\rangle_1 = \int_0^1 \sum_{l,n \in \mathbb{Z}} \phi_{j,k}(x+l) \check{\phi}_{j,k'}(x+n) dx$$

La fonction d'échelle ϕ étant à support compact, les séries convergent uniformément, et l'on peut donc intervertir séries et intégrales. Avec le changement $X = x + l$, puis $N = n - l$ on obtient :

$$\begin{aligned} \langle\langle \check{\phi}_{j,k}, \check{\check{\phi}}_{j,k'} \rangle\rangle_1 &= \sum_{l,n \in \mathbb{Z}} \int_l^{l+1} \phi_{j,k}(x) \check{\phi}_{j,k'}(x+n-l) dx = \sum_{l,N \in \mathbb{Z}} \int_l^{l+1} \phi_{j,k}(X) \check{\phi}_{j,k'}(X+N) dX \\ &= \sum_{N \in \mathbb{Z}} \int_{\mathbb{R}} \phi_{j,k}(X) \check{\phi}_{j,k'}(X+N) dX = \sum_{N \in \mathbb{Z}} \delta_{k,k'-2^j N} \\ &= 1 \text{ si } \exists N \in \mathbb{Z}, k' = k + 2^j N \text{ (i.e. } k' = k \pmod{2^j}) \\ &= 0 \text{ sinon.} \end{aligned}$$

On démontre les deuxième et troisième relations en utilisant les relations d'orthogonalité entre les espaces V_j et $\check{W}'_{j'}$, et W_j et $\check{V}'_{j'}$:

$$\begin{aligned} \langle\langle \check{\phi}_{j,k}, \check{\check{\psi}}_{j',k'} \rangle\rangle_1 &= \sum_{l,n \in \mathbb{Z}} \int_0^1 \phi_{j,k}(x+l) \check{\psi}_{j',k'}(x+n) dx = \sum_{l,n \in \mathbb{Z}} \int_l^{l+1} \phi_{j,k}(x) \check{\psi}_{j',k'}(x+n-l) dx \\ &= \sum_{N \in \mathbb{Z}} \int_{\mathbb{R}} \phi_{j,k}(X) \check{\psi}_{j',k'}(X+N) dX = \sum_{N \in \mathbb{Z}} \int_{\mathbb{R}} \phi_{j,k}(X) \check{\psi}_{j',k'-2^j N}(X) dX. \end{aligned}$$

Les espaces V_j et $\check{W}'_{j'}$ étant orthogonaux pour $j' \geq j$, les intégrales $\int_{\mathbb{R}} \phi_{j,k}(X) \check{\psi}_{j',k'-2^j N}(X) dX$ sont nulles quels que soient k, k' et n , pourvu que $j \leq j'$. Le produit scalaire d'une fonction d'échelle par une ondelette duale à une résolution plus fine est donc nul, et il en est de même pour le produit scalaire d'une ondelette fine par une fonction d'échelle duale plus grossière.

□

Soit $\omega_j = [0, 1, \dots, 2^j - 1]$. On décompose une fonction $f \in \check{V}_j$ en une somme de deux fonctions de \check{V}_{j-1} et \check{W}'_{j-1} :

$$f = \sum_{k \in \omega_j} c_{j,k} \check{\phi}_{j,k} = \sum_{k \in \omega_{j-1}} c_{j-1,k} \check{\phi}_{j-1,k} + d_{j-1,k} \check{\psi}_{j-1,k}.$$

Si l'on définit les filtres H_j , \tilde{H}_j , G_j et \tilde{G}_j de période 2^j en fonction des filtres h , \tilde{h} , g , \tilde{g} :

$$\begin{aligned} H_j(k) &= \sum_{m \in \mathbb{Z}} h_{k+2^j m}, & \tilde{H}_j(k) &= \sum_{m \in \mathbb{Z}} \tilde{h}_{k+2^j m}, \\ G_j(k) &= \sum_{m \in \mathbb{Z}} g_{k+2^j m}, & \tilde{G}_j(k) &= \sum_{m \in \mathbb{Z}} \tilde{g}_{k+2^j m}. \end{aligned}$$

alors les étapes de décomposition et recombinaison de f s'écrivent :

$$\forall k \in \omega_{j-1}, c_{j-1,k} = \sum_{n \in \omega_j} \tilde{H}_j(n-2k) c_{j,n}, \quad (\text{III.26})$$

$$d_{j-1,k} = \sum_{n \in \omega_j} \tilde{G}_j(n-2k) c_{j,n}, \quad (\text{III.27})$$

$$\forall k \in \omega_j, c_{j,k} = \sum_{n \in \omega_{j-1}} H_{j-1}(k-2n) c_{j-1,n} + G_{j-1}(k-2n) d_{j-1,n}. \quad (\text{III.28})$$

Les convolutions (III.26), (III.27) et (III.28) se font avec des filtres de taille fixée. On peut considérer ces convolutions de deux manières : ou bien ce sont les filtres que l'on périodise pour ensuite les appliquer aux vecteurs, ou bien ce sont les coefficients $c_{j,k}$ qui sont périodiques de période ω_j . Une étape de l'analyse par ondelettes périodisées se schématise de la manière suivante :

$$\tilde{O}_j c_j = \begin{array}{|c|} \hline \tilde{H}_j \\ \hline \tilde{G}_j \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline c_j \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|} \hline c_{j-1} \\ \hline d_{j-1} \\ \hline \end{array}$$

On appelle \tilde{O}_j la matrice de décomposition. Dans le cas où l'on décompose la fonction dans une base d'ondelettes duales, elle se nommera O_j .

$$E_j \begin{array}{|c|} \hline c_{j-1} \\ \hline d_{j-1} \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|} \hline H_{j-1} \\ \hline G_{j-1} \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline c_{j-1} \\ \hline d_{j-1} \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|} \hline c_j \\ \hline \end{array}$$

Cette matrice de convolution sera appelée par la suite E_j . Pour la synthèse en base duale, cette matrice sera notée \tilde{E}_j . Nous pouvons donc exprimer les relations de biorthogonalité de la base données dans la propriété III.3.1 sous forme matricielle, I_j étant la matrice identité de $\mathcal{M}_{2^j, 2^j}(\mathbb{R})$:

$$E_j \tilde{O}_j = I_j, \quad \tilde{E}_j O_j = I_j,$$

Dès lors, les coefficients D_J de la décomposition en ondelettes jusqu'au niveau j_0 de $f \in \check{V}_J$ s'expriment à partir de ses coefficients C_J dans l'espace \check{V}_J :

$$D_J = \check{F}_J C_J, \quad \check{F}_J = [\tilde{O}_{j_0+1}]_J \dots [\tilde{O}_{j-1}]_J \tilde{O}_J.$$

La notation $[A_j]_J$ signifie que la matrice A_j de taille $2^j \times 2^j$, $j < J$ est le premier bloc diagonal d'une matrice de $\mathcal{M}_{2^J, 2^J}(\mathbb{R})$, complétée par des 0 :

$$[A_j]_J = \begin{pmatrix} A_j & (0) \\ (0) & (0) \end{pmatrix}.$$

La recombposition se formule alors :

$$C_J = \check{F}_J^{-1} D_J, \quad \check{F}_J^{-1} = E_J [E_{J-1}]_J \dots [E_{j_0+1}]_J.$$

Les décomposition/recombposition en ondelettes se ramènent donc à des convolutions périodiques, ce qui permet une implémentation efficace, comme nous le verrons en fin de ce chapitre et en annexe, lors de l'extension aux AMR tridimensionnelles.

III.3.2) Ondelettes multidimensionnelles

On étend la notion d'AMR de $L^2(\mathcal{T})$, présentée dans la section III.3.1) à celle de $L^2(\mathbb{T})$, avec $\mathbb{T} = \mathcal{T}^3$. Il y a plusieurs manières de définir des ondelettes tridimensionnelles ; nous avons choisi d'utiliser un produit tensoriel **isotrope**, c'est-à-dire avec la même résolution dans les trois directions. Ce choix se justifie par la facilité d'implémentation de l'algorithme, en particulier si celui-ci devient adaptatif. On peut également utiliser de telles structures dans l'élaboration de méthodes dites *non standard*, encore appelées *BCR* en référence aux inventeurs de cette technique, Beylkin, Coifman et Rokhlin [25, 24].

Définition III.3.2 Soient $\{V_j\}$ et $\{\tilde{V}_j\}$ deux AMR biorthogonales de $L^2(\mathcal{T})$, de bases $\{\check{\phi}_{j,k}\}_{k \in \omega_j}$ et $\{\check{\tilde{\phi}}_{j,k}\}_{k \in \omega_j}$. On définit le couple d'AMR biorthogonales \mathbb{V}_j et $\tilde{\mathbb{V}}_j$ de $L^2(\mathbb{T})$ par :

$$\begin{aligned} \mathbb{V}_j &= V_j \otimes V_j \otimes V_j, \\ \tilde{\mathbb{V}}_j &= \tilde{V}_j \otimes \tilde{V}_j \otimes \tilde{V}_j. \end{aligned}$$

Soit $\boldsymbol{\varepsilon} = (\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3)$, avec $\varepsilon_i \in \{0, 1\}$ et $\boldsymbol{\varepsilon} \neq (\mathbf{0})$. En posant $W_j^{(0)} = V_j$, $W_j^{(1)} = W_j$, $\psi_{j,k}^{(0)} = \check{\phi}_{j,k}$ et $\psi_{j,k}^{(1)} = \check{\tilde{\phi}}_{j,k}$ on introduit les espaces isotropiques d'ondelettes :

$$\begin{aligned} \mathbb{W}_j^\boldsymbol{\varepsilon} &= \otimes_{m=1}^3 W_j^{(\varepsilon_m)}, \\ \mathbb{W}_j &= \oplus_{\boldsymbol{\varepsilon}=\{0,1\}^3 \setminus \{(0,0,0)\}} \mathbb{W}_j^\boldsymbol{\varepsilon}, \end{aligned}$$

et on a :

$$\mathbb{V}_{j+1} = \mathbb{V}_j \oplus \mathbb{W}_j.$$

Soit $\Omega_j = \omega_j^3 = [0, \dots, 2^j - 1]^3$. La fonction d'échelle de \mathbb{V}_j centrée sur $\mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3) \in \Omega_j$ s'écrit alors en un point $\mathbf{r} = (x, y, z) \in \mathbb{T}$:

$$\Phi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \check{\phi}_{j,k_1}(x) \check{\phi}_{j,k_2}(y) \check{\phi}_{j,k_3}(z). \quad (\text{III.29})$$

On obtient alors 7 ondelettes génératrices des $\mathbb{W}_j^\boldsymbol{\varepsilon}$, notées $\Psi_{j,\mathbf{k}}^\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r})$, $\boldsymbol{\varepsilon} \in \{0, 1\}^3 \setminus \{(0, 0, 0)\}$:

$$\Psi_{j,\mathbf{k}}^{(\boldsymbol{\varepsilon})}(\mathbf{r}) = \psi_{j,k_1}^{(\varepsilon_1)}(x) \psi_{j,k_2}^{(\varepsilon_2)}(y) \psi_{j,k_3}^{(\varepsilon_3)}(z).$$

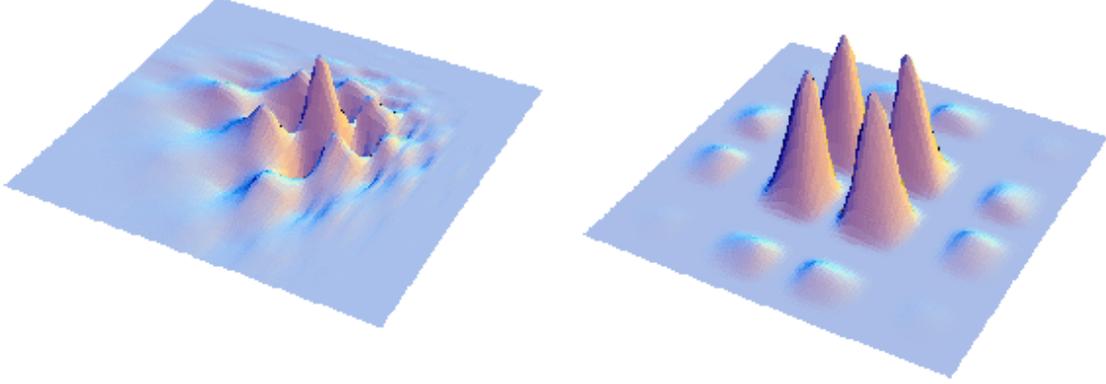


FIG. III.9 – Coupe pour $z = .5$ de l'ondelette de Daubechies d'ordre 4 $\Psi_{5,0}^{(1,1,1)}$, et de la transformée de Fourier discrète en trois dimensions, pour $z = 0$.

Dans la figure III.9, on a donné les coupes d'une ondelette et de sa transformée de Fourier en trois dimensions, réalisée sous Mathematica. La nature isotropique de l'ondelette apparaît dans la transformée de Fourier, les lobes étant situés sur un quadrillage.

En reprenant les formules de décomposition / recomposition en ondelettes périodiques 1D ((III.26), (III.27) et (III.28)), les étapes de décomposition d'une fonction de \mathbb{V}_j s'écrivent, pour tout $\mathbf{k} \in \Omega_{j-1}$, et pour tout $\varepsilon \in \{0, 1\}^3 \setminus \{\mathbf{0}\}$:

$$c_{j-1,\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{n} \in \Omega_j} \tilde{H}_j(n_1 - 2k_1) \tilde{H}_j(n_2 - 2k_2) \tilde{H}_j(n_3 - 2k_3) c_{j,\mathbf{n}} \quad (\text{III.30})$$

$$d_{j-1,\mathbf{k}}^\varepsilon = \sum_{\mathbf{n} \in \Omega_j} \tilde{G}_j^{\varepsilon_1}(n_1 - 2k_1) \tilde{G}_j^{\varepsilon_2}(n_2 - 2k_2) \tilde{G}_j^{\varepsilon_3}(n_3 - 2k_3) c_{j,\mathbf{n}}. \quad (\text{III.31})$$

On reconstruit la fonction de \mathbb{V}_j en calculant les coefficients d'échelle $c_{j,\mathbf{k}}$, pour tout $\mathbf{k} \in \Omega_j$:

$$c_{j,\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{n} \in \Omega_{j-1}} H_{j-1}(k_1 - 2n_1) H_{j-1}(k_2 - 2n_2) H_{j-1}(k_3 - 2n_3) c_{j-1,\mathbf{n}} + \sum_{\varepsilon \in \{0,1\}^3 \setminus \{\mathbf{0}\}} G_{j-1}^{\varepsilon_1}(k_1 - 2n_1) G_{j-1}^{\varepsilon_2}(k_2 - 2n_2) G_{j-1}^{\varepsilon_3}(k_3 - 2n_3) d_{j-1,\mathbf{n}}^\varepsilon \quad (\text{III.32})$$

Le fait d'utiliser un produit tensoriel isotropique induit moins de difficulté lors de l'implémentation de la transformée en ondelettes. Le stockage des coefficients se fait dans une structure schématisée figure III.10. Les opérations sur les éléments, que ce soit dans une étape de décomposition ou recomposition en ondelettes, s'appliquent sur des cubes. Nous détaillons en annexe C une implémentation de la transformée en ondelettes en 3 dimensions, en fortran. On y expose en particulier la gestion des structures afin d'optimiser la vitesse d'exécution en fonction du nombre de points, et de la longueur d'un filtre. Le tableau TAB[III.1] donne les temps moyens d'exécution d'une analyse puis d'une synthèse en ondelettes, pour différentes

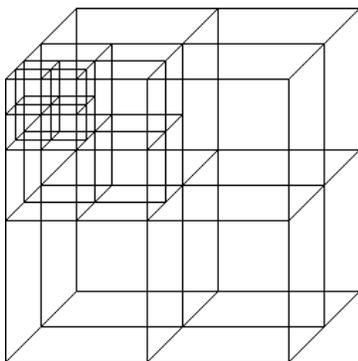


FIG. III.10 – Structure de donnée en trois dimensions, présentant les coefficients en ondelettes calculés selon trois résolutions différentes $j - 1$, $j - 2$ et $j - 3$. Le plus petit cube en coin correspond aux coefficients d'échelle du niveau $j - 3$.

résolutions. La famille $I4$ désigne la famille d'ondelettes interpolantes d'ordre 4. On observe une dépendance linéaire par rapport au support des filtres, le filtre \tilde{h} étant le plus long pour la famille $I4$ liftée à l'ordre 4. La plupart des calculs pour résoudre l'équation de Poisson et le système de Kohn et Sham sont réalisés dans des espaces \mathbb{V}_j de dimension 32^3 , 64^3 voire 128^3 . Au-delà, le code est trop lourd pour les machines dont nous disposons. Pour ces résolutions, on a donc une transformée en ondelette relativement rapide.

2^j	$I4$	$I4L2$	$I4L4$	$I8$
32	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$6. \cdot 10^{-3}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$
64	$7.48 \cdot 10^{-2}$	$8.82 \cdot 10^{-2}$.109	$8.81 \cdot 10^{-2}$
128	.728	.8791	1.0998	.8747
256	6.48	7.71	9.6	7.82

TAB. III.1 – Temps (en seconde) d'une analyse puis d'une synthèse en ondelettes, pour différentes résolutions, en 3 dimensions, sur un Pentium III 1.39 GHz.

Pour illustrer les propriétés de la transformée en ondelettes (figure III.11), nous avons résolu les équations de Kohn-Sham dans le cas du dihydrogène H_2 , dans l'espace \mathbb{V}_7 de Daubechies d'ordre 4. Nous avons alors obtenu la densité électronique ρ de l'état fondamental de H_2 , et avons effectué une étape de la décomposition en ondelettes. Ici sont affichés tous les coefficients de la décompositions égaux à 4.810^{-2} , que nous appelons une isosurface. Tous les coefficients supérieurs se situent à l'intérieur des volumes rouges. Déjà, on observe que la structure est très creuse.

Le gros cube est divisé en huit sous-cubes, qui contiennent chacun une isosurface. Le repère en bas à droite de l'image permet de situer les différents espaces \mathbb{W}_6^ϵ .

Le cube à l'origine du repère contient les coefficients d'échelle de l'espace $\mathbb{W}_6^{0,0,0}$. On observe les deux sphères caractéristiques de la densité électronique d'une molécule à deux

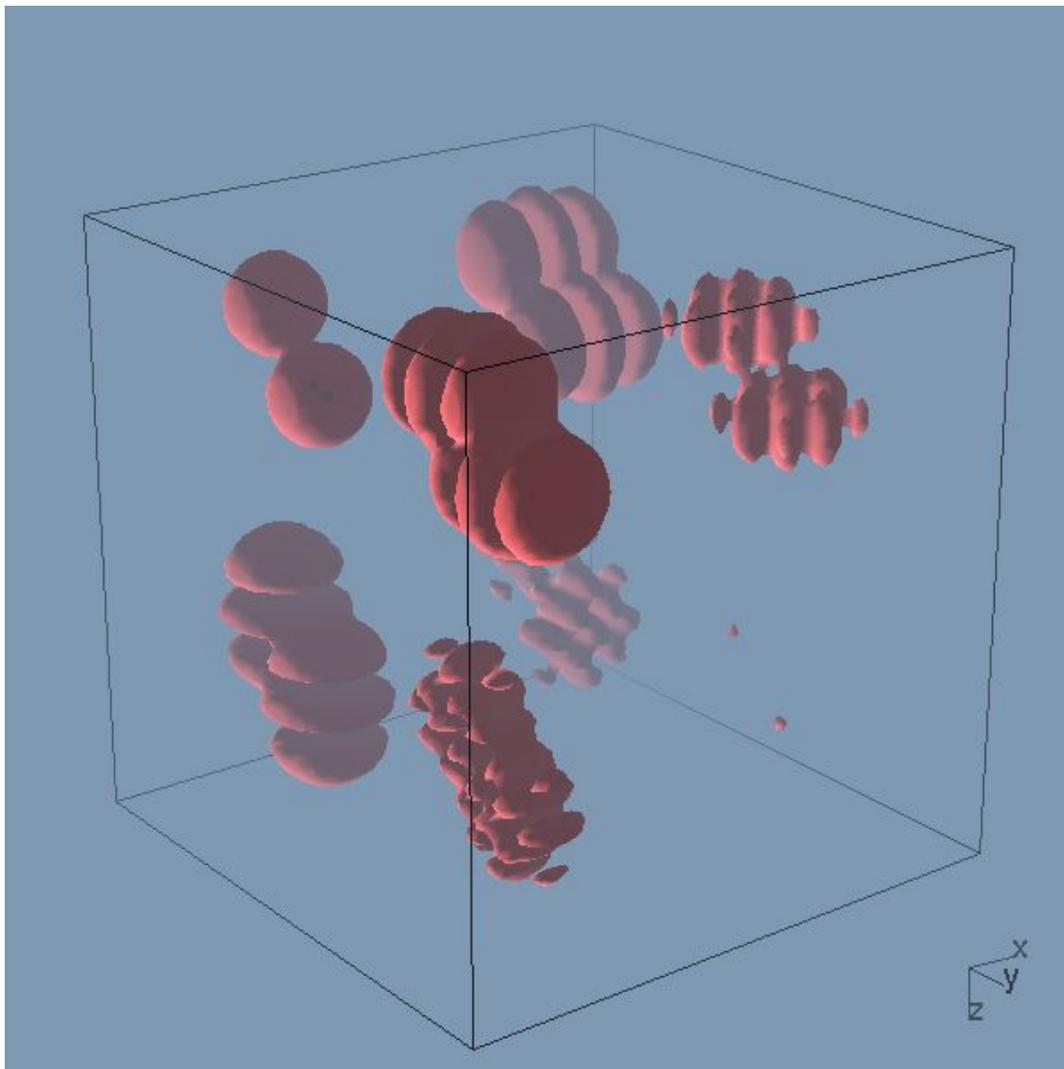


FIG. III.11 – Une étape de transformée en ondelettes appliquée à la densité électronique d'une molécule de dihydrogène. Isosurface des coefficients égaux à 4.810^{-2} a.u.. L'octant contenant l'origine du repère correspond à la base de fonctions d'échelle Φ_6 . Les sept autres octants correspondent aux coefficients en ondelettes. La profondeur dans le cube est donnée par un voile de plus en plus opaque.

atomes : les électrons sont répartis uniformément autour de ces atomes, en préservant les symétries du système.

Les cubes contigus à $\mathbb{W}_6^{0,0,0}$ longeant les axes x , y et z correspondent aux espaces \mathbb{W}_6^ε produits tensoriels de deux espaces de fonctions d'échelle 1D, et d'un espace d'ondelettes ($\varepsilon = (1, 0, 0)$ ou $(0, 1, 0)$ ou $(0, 0, 1)$). Si l'on regarde le cube de la direction x : on aperçoit que dans le plan y, z , l'isosurface préserve la symétrie du système. Par contre, dans la direction x , on observe trois oscillations : elles correspondent à l'analyse en ondelette dans cette direction, i.e. l'analyse des variations selon la direction x .

Les cubes contigus à deux des cubes précédents correspondent aux espaces de type $\varepsilon = (1, 1, 0)$, $(0, 1, 1)$ ou $(1, 0, 1)$, c'est-à-dire des espaces produits tensoriels d'un espace de fonction d'échelle et de deux espaces d'ondelettes. Les détails ne se font plus selon une direction, mais selon deux. Par exemple prenons l'isosurface du plan x, y , c'est seulement selon la direction z que l'on garde la symétrie sphérique, les oscillations apparaissent selon les directions x et y .

Le dernier sous-cube correspond aux coefficients d'ondelettes de l'espace $\mathbb{W}_6^{1,1,1}$, composé d'ondelettes dans les trois directions. Dans cet espace, les isosurfaces sont très petites : la densité ρ que nous avons affichée ici est très régulière. Supposons qu'elle soit C^s , alors les coefficients en ondelette se comportant en $O(2^{-j(s+3/2)})$, plus s est grand, plus les coefficients purement en ondelettes, i.e. de $\mathbb{W}_6^{1,1,1}$, sont petits, ce qui explique que dans cette partie du cube il y ait très peu de coefficients supérieurs à 4.810^{-2} a.u.. Utiliser un algorithme adaptatif à base d'ondelette reviendrait ici à compresser les coefficients pour ne garder que ceux contenus dans les isosurfaces.

En conclusion, nous avons dans cette partie présenté les principes d'une AMR biorthogonale à support compact d'ordre m et leurs propriétés d'approximation. Nous ne traitons pas d'adaptativité dans cette thèse, l'implémentation dans une base de fonctions d'échelle de \mathbb{T} d'un solveur des équations de Kohn et Sham ayant demandé beaucoup d'attentions. Le prochain chapitre présente deux moyens de résoudre l'équation de Poisson, en utilisant la propriété de préconditionnement du laplacien en base d'ondelettes, ou bien par une méthode multigrille. Il est bien évident que dans une discrétisation uniforme, c'est en projetant le problème dans le domaine de Fourier, i.e. par une méthode en ondes planes, que la résolution est plus rapide. Néanmoins, dans notre implémentation, la résolution de l'équation se fait dans des temps raisonnables, ce qui nous permet, dans le chapitre **V** de mettre en place un algorithme de détermination de l'état fondamental d'un système électronique, selon la DFT.

IV

DÉTERMINATION DU POTENTIEL ÉLECTROSTATIQUE 3D

Nous proposons dans cette partie plusieurs méthodes de détermination du potentiel électrostatique, ou potentiel de Hartree V_C . Dans les codes de calcul de structure électronique, ou codes *ab initio*, qui utilisent des bases d'ondes planes, le laplacien est diagonal lorsque la géométrie du domaine est simple et périodique. Le calcul de V_C est immédiat, et sa complexité est reliée directement à la dimension de la base d'ondes planes, c'est-à-dire à la fréquence de coupure ou cutoff G_{cut} . On ne peut cependant construire de bases non uniformes. Une méthode à base d'ondelettes permet plus de liberté pour le choix des conditions aux bords, ainsi qu'une résolution adaptative, centrée autour des noyaux. Nous n'approfondissons pas ce thème ici, déjà traité dans la littérature. Dans ce chapitre, nous mettons au point plusieurs solveurs pour calculer V_C , afin de former le potentiel de Kohn et Sham V_{KS} et ainsi résoudre le problème autocohérent de la DFT. Le potentiel se détermine sur l'ouvert $\Omega_1 =]0, 1[^3$ avec conditions aux bords périodiques :

$$-\Delta V_C = 4 \pi \rho,$$

Après avoir présenté les caractéristiques principales de l'opérateur laplacien sur le tore $\mathbb{T} = (\mathbb{R}/\mathbb{Z})^3$, nous discrétisons l'équation selon des formulations de type Galerkin, Petrov-Galerkin, et par une méthode de collocation. Le choix de ces conditions périodiques est motivé par deux points :

- D'abord, dans le cas d'un atome ou d'une molécule isolée, nous prendrons une boîte contenant le support du potentiel et de la densité ρ .
- Ensuite, dans le cas d'un cristal, un petit nombre d'atomes est placé dans la boîte, et la périodisation de celle-ci selon les trois directions permet de simuler le potentiel engendré par le cristal massif, en appliquant le théorème de Bloch.

Nous devons prendre ρ de moyenne nulle pour déterminer V_C , qui sera alors calculé à une constante près. Nous étudions d'abord le préconditionnement dans différentes bases d'ondelettes, en fonction de la méthode de discrétisation. Des premiers résultats de conditionnement et convergence sont présentés en une dimension, puis nous étendons l'étude à la dimension trois. En particulier, nous développons une méthode tridimensionnelle alliant ondelettes et multigrille.

Il restera après cette étude à développer une stratégie adaptative pour résoudre l'équation de Poisson en 3D. Nous devons alors nous référer aux différents travaux sur le domaine par Barinka et al. et Cohen et al. [13],[43], [44] et la thèse de M. Verani [150], qui révèlent la difficulté de la mise en œuvre de tels algorithmes. Pour l'utilisation de bases adaptatives de collocation, le lecteur peut se référer aux travaux de Vasilyev et al. [149], [147], [146] et Bertoluzza et al. [19], [22].

Introduction

On se place sur le borné $\mathbb{T} = (\mathbb{R}/\mathbb{Z})^3$. On note K^0 , K^1 , K^2 les espaces de respectivement L^2 , H^1 , et H^2 des fonctions de moyenne nulle. Soit $\mathcal{A} = -\Delta$. On veut résoudre le problème suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{trouver } u \in K^2 \text{ tel que :} \\ \mathcal{A} u = f, \quad f \in K^0. \end{array} \right.$$

La formulation faible s'écrit avec la forme bilinéaire $a(u, v) = \langle \nabla u, \nabla v \rangle$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{trouver } u \in K^1 \text{ tel que :} \\ a(u, v) = \langle f, v \rangle, \quad \forall v \in K^1 \end{array} \right. \quad (\text{IV.1})$$

Cette forme est *continue*, i.e.

$$a(u, v) \leq \gamma \|u\|_{H^1} \|v\|_{H^1}, \quad \forall u, v \in K^1(\mathbb{T}),$$

et elle est coercive sur K^1 . En effet, la solution u du problème (IV.1) peut s'écrire comme la somme de la solution w du problème avec conditions de Dirichlet aux bords, plus une constante $c \in \mathbb{R}$:

$$\begin{aligned} u &= w + c, & u \in K^1(\mathbb{T}), & w \in H_0^1([0, 1]), \\ w(0) &= w(1) = 0. \end{aligned}$$

On a l'inégalité de Poincaré en w , qui nous donne la coercivité du problème avec conditions aux bords de Dirichlet ($\alpha > 0$) :

$$a(w, w) \geq \alpha \|w\|_{H^1}, \quad \forall w \in H_0^1([0, 1]).$$

En exprimant cette inégalité en fonction de u et de c , et en utilisant la condition $u \in K^1$, il vient :

$$a(u, u) \geq \alpha \|u\|_{H^1}, \quad \forall u \in K^1.$$

Lorsqu'on se place dans l'espace K^1 , le théorème de Lax-Milgram assure alors qu'il existe une unique solution u au problème (IV.1). Sur K^1 , on a équivalence entre la norme H^1 et la norme définie par la forme a .

Nous allons dans une première partie donner différentes formulations de type Galerkin de l'opérateur \mathcal{A} . Une méthode itérative est alors utilisée pour déterminer la solution. En exprimant la matrice de rigidité du laplacien dans une base de fonctions d'échelle, le problème est

mal conditionné : le nombre d'itérations dépend de la résolution 2^j . Nous présentons alors une méthode de préconditionnement optimale, en utilisant l'expression de la matrice de rigidité en base d'ondelettes, et pour laquelle la convergence de l'algorithme ne dépend plus de la résolution. Dans ce chapitre, nous nous plaçons sur \mathbb{T} ; nous explicitons dans le chapitre V le lien entre la résolution de l'équation de Poisson sur $\Omega =]0, L[^3$ et $\Omega_1 =]0, 1[^3$.

IV.1 Discrétisations du problème

On cherche la solution dans l'espace \mathbb{V}_J d'une AMR biorthogonale de $L^2(\mathbb{T})$ de moyenne nulle (voir section III.3.2). L'espace des fonctions tests est noté $\bar{\mathbb{V}}_J$. Nous présentons d'abord la forme générale de la matrice de rigidité \mathbb{A} du laplacien $\mathcal{A} = -\Delta$ dans des bases de fonctions d'échelle, puis nous explicitons le choix des espaces \mathbb{V}_J et $\bar{\mathbb{V}}_J$. Ensuite, en une dimension, on exprime la matrice \mathbb{A} en base d'ondelettes, et on étudie le conditionnement de cette nouvelle matrice, en particulier en la préconditionnant par sa diagonale. Une première résolution de l'équation de Poisson en une dimension permet de valider nos choix, en particulier sur les espaces \mathbb{V}_J et $\bar{\mathbb{V}}_J$ donnant la meilleure convergence de l'algorithme. Nous étendons ensuite cette méthode en trois dimensions.

En posant $\omega_J = [0, 2^J - 1]$ et $\Omega_J = [0, 2^J - 1]^3$, la solution est calculée sur les 2^{3J} fonctions de base de la période $[0, 1]^3$. La discrétisation s'écrit de la manière suivante :

$f \in L^2(\Omega_1)$ donné, trouver $u_J \in \mathbb{V}_J \subset K^1(\Omega_1)$ de moyenne nulle tel que :

$$a(u_J, \bar{v}_J) = \langle f, \bar{v}_J \rangle, \quad \forall \bar{v}_J \in \bar{\mathbb{V}}_J \subset K^1(\Omega_1).$$

À l'aide des bases de fonctions d'échelle $\Phi_J = \{\Phi_{J,\mathbf{k}}\}$ et $\bar{\Phi}_J = \{\bar{\Phi}_{J,\mathbf{k}}\}$ de \mathbb{V}_J et $\bar{\mathbb{V}}_J$, on définit la matrice de rigidité :

Définition IV.1.1 (Matrice de rigidité) Soient $\{\Phi_{J,\mathbf{k}}\}$ et $\{\bar{\Phi}_{J,\mathbf{k}}\}$ deux bases de fonctions d'échelle de \mathbb{V}_J et $\bar{\mathbb{V}}_J$. On définit la matrice de rigidité $\mathbb{A} \in \mathcal{M}_{2^J, 2^J}(\mathbb{R})$ de l'opérateur \mathcal{A} par :

$$\mathbb{A}(\mathbf{l}, \mathbf{k}) = a(\bar{\Phi}_{J,\mathbf{l}}, \Phi_{J,\mathbf{k}}), \quad \forall \mathbf{l}, \mathbf{k} \in \Omega_J.$$

Si on note $u_J = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_J} u_{J,\mathbf{k}} \Phi_{J,\mathbf{k}}$, et $\tilde{P}_J f = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_J} \tilde{f}_{J,\mathbf{l}} \tilde{\Phi}_{J,\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_J} \langle f, \bar{\Phi}_{J,\mathbf{l}} \rangle \tilde{\Phi}_{J,\mathbf{k}}$, on doit donc résoudre le système suivant :

$$\sum_{\mathbf{k}=1, \Omega_J} \mathbb{A}(\mathbf{l}, \mathbf{k}) u_{J,\mathbf{k}} = \tilde{f}_{J,\mathbf{l}}, \quad \forall \mathbf{l} \in \Omega_J. \quad (\text{IV.2})$$

L'opérateur \mathbb{A} est la somme des dérivées partielles d'ordre deux dans les trois directions, la construction de sa projection sur les espaces \mathbb{V}_J et $\bar{\mathbb{V}}_J$ peut donc se faire par un algorithme rapide, en séparant les opérations selon les trois directions. Les fonctions d'échelle des espaces $\Phi_{J,\mathbf{k}}$ et $\bar{\Phi}_{J,\mathbf{k}}$ sont définies par produit tensoriel isotrope des fonctions d'échelle périodisées $\check{\Phi}_{J,k}$

et $\check{\check{\Phi}}_{J,k}$. On peut donc décomposer \mathbb{A} par :

$$\begin{aligned} \mathbb{A}(\mathbf{l}, \mathbf{k}) &= \int_{\Omega_1} \nabla \bar{\Phi}_{J,1}(\mathbf{r}) \cdot \nabla \Phi_{J,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int_0^1 [\check{\check{\Phi}}_{J,k_1}(x)]' [\check{\check{\Phi}}_{J,l_1}(x)]' dx \int_0^1 \check{\check{\Phi}}_{J,k_2}(y) \check{\check{\Phi}}_{J,l_2}(y) dy \int_0^1 \check{\check{\Phi}}_{J,k_3}(z) \check{\check{\Phi}}_{J,l_3}(z) dz + \\ &\quad \int_0^1 \check{\check{\Phi}}_{J,k_1}(x) \check{\check{\Phi}}_{J,l_1}(x) dx \int_0^1 [\check{\check{\Phi}}_{J,k_2}(y)]' [\check{\check{\Phi}}_{J,l_2}(y)]' dy \int_0^1 \check{\check{\Phi}}_{J,k_3}(z) \check{\check{\Phi}}_{J,l_3}(z) dz + \\ &\quad \int_0^1 \check{\check{\Phi}}'_{J,k_1}(x) \check{\check{\Phi}}_{J,l_1}(x) dx \int_0^1 \check{\check{\Phi}}_{J,k_2}(y) \check{\check{\Phi}}_{J,l_2}(y) dy \int_0^1 [\check{\check{\Phi}}_{J,k_3}(z)]' [\check{\check{\Phi}}_{J,l_3}(z)]' dz. \end{aligned}$$

Dans ce calcul apparaissent deux types d'intégrales monodimensionnelles sur des fonctions d'échelle périodisées :

- La première correspond au coefficient l_i, k_i de la matrice de rigidité A associé au problème 1D. Pour la calculer, on remplace les fonctions d'échelle $\check{\check{\Phi}}_{J,k_i}$ et $\check{\check{\Phi}}_{J,l_i}$ par leurs expressions (III.25) :

$$\begin{aligned} A(l_1, k_1) &= \int_0^1 [\check{\check{\Phi}}_{J,k_1}(x)]' [\check{\check{\Phi}}_{J,l_1}(x)]' dx = \int_0^1 \sum_{n,m \in \mathbb{Z}} [\phi_{J,k_1}(x+n)]' [\bar{\phi}_{J,l_1}(x+m)]' dx \\ &= \sum_{n,m \in \mathbb{Z}} \int_0^1 [\phi_{J,k_1}(x+n)]' [\bar{\phi}'_{J,l_1}(x+m)]' dx. \end{aligned}$$

On peut intervertir les séries et l'intégrale, car celles-ci sont majorées par la somme $\sum_{n \in \mathbb{Z}} \phi(x+n)$ qui vaut 1 quelque soit $x \in \mathbb{R}$. Avec le changement $X = x+n$, puis $M = m-n$ on obtient :

$$\begin{aligned} A(l_1, k_1) &= \sum_{n,m \in \mathbb{Z}} \int_n^{n+1} [\phi_{J,k_1}(X)]' [\bar{\phi}_{J,l_1}(X+m-n)]' dX \\ &= \sum_{M \in \mathbb{Z}} \int_{\mathbb{R}} [\phi_{J,k_1}(X)]' [\bar{\phi}_{J,l_1}(X+M)]' dX. \end{aligned}$$

En développant les expressions de ϕ et $\bar{\phi}$, puis en posant $y = 2^J X$:

$$\begin{aligned} A(l_1, k_1) &= 2^{3J} \sum_{M \in \mathbb{Z}} \int_{\mathbb{R}} \phi'(2^J X - k_1) \bar{\phi}'(2^J(X+M) - l_1) dX \\ &= 2^{2J} \sum_{M \in \mathbb{Z}} \int_{\mathbb{R}} \phi'(y - k_1) \bar{\phi}'(y + 2^J M - l_1) dy. \end{aligned}$$

Si on pose $a_k = \int_{\mathbb{R}} \phi'(x) \bar{\phi}'(x-k) dx$, alors $A(l_1, k_1)$ est la 2^J -périodisation du filtre $\{a_k\}$, multipliée par le facteur 2^{2J} :

$$A(l_1, k_1) = 2^{2J} \sum_{M \in \mathbb{Z}} a_{l_1 - k_1 - 2^J M}. \quad (\text{IV.3})$$

La matrice A est donc circulante, et on applique une convolution périodique avec les coefficients $\{a_k\}$ sur le vecteur $\{u_{J,k_1}\}_{k_1 \in \omega_J}$ pour calculer la dérivée d'ordre 2 dans la direction x de u_J dans la base de $\tilde{\nabla}_J$.

- Les intégrales

$$\int_0^1 \check{\Phi}_{J,k_3}(z) \check{\Phi}_{J,l_3}(z) dz, \quad \forall k_3, l_3 \in \omega_J$$

se calculent de la même manière, ce sont des périodisations *modulo* 2^J des coefficients de la *matrice de masse* ou *matrice de recouvrement* des fonctions d'échelle sur \mathbb{R} , ϕ et $\bar{\phi}$. On peut également les interpréter comme les coefficients de la matrice de passage de la base $\check{\Phi}_J$ à la base $\check{\bar{\Phi}}_J$.

Une étude préliminaire en une dimension nous permet de choisir des espaces \mathbb{V}_J et $\bar{\mathbb{V}}_J$ adaptés. Dans le cas où ces espaces sont égaux, c'est une formulation de Galerkin, et s'ils sont biorthogonaux, c'est une formulation de Petrov-Galerkin. Ce sera seulement dans le cas de Galerkin avec base biorthogonale que nous devons appliquer, en dimension > 1 , la matrice de recouvrement. Mais nous verrons que ce n'est pas la meilleure solution, et abandonnerons donc cette méthode, qui est plus coûteuse (9 convolutions à appliquer au lieu de 3).

IV.1.1) Méthodes de Galerkin et Petrov-Galerkin

À partir des AMR que nous avons présentées dans le chapitre précédent, plusieurs choix sont possibles pour \mathbb{V}_J et $\bar{\mathbb{V}}_J$.

1. Si on se place dans le cadre d'une AMR orthogonale, que nous noterons t_1 , alors $\mathbb{V}_J = \bar{\mathbb{V}}_J = \mathbb{V}_J^{t_1}$, et la matrice de rigidité \mathbb{A} est exprimée selon une formulation de Galerkin, à l'aide des fonctions de base Φ_J .
2. Avec une AMR biorthogonale (de type t_2), deux choix sont possibles :
 - $\mathbb{V}_J = \bar{\mathbb{V}}_J = \mathbb{V}_J^{t_2}$ ou $\mathbb{V}_J = \bar{\mathbb{V}}_J = \tilde{\mathbb{V}}_J^{t_2}$: ce sont des formulations de Galerkin. La deuxième est possible avec des fonctions $\tilde{\Theta}_{J,k}$ de $\tilde{\mathbb{V}}_J^{t_2}$ suffisamment régulières. Nous traitons ce cas avec des interpolantes liftées.
 - $\mathbb{V}_J = \mathbb{V}_J^{t_2}$ et $\bar{\mathbb{V}}_J = \tilde{\mathbb{V}}_J^{t_2}$ ou le dual $\mathbb{V}_J = \tilde{\mathbb{V}}_J^{t_2}$ et $\bar{\mathbb{V}}_J = \mathbb{V}_J^{t_2}$ sont des formulations de Petrov-Galerkin. Dans ces deux cas, la matrice de rigidité \mathbb{A} est identique (à une transposition près). C'est l'espace \mathbb{V}_J dans lequel est représenté la solution qui détermine la qualité de la formulation. La méthode de collocation est un cas particulier, car les bases Θ_J^\sharp et $\tilde{\Theta}_J^\sharp$ de $\mathbb{V}_J^{t_2}$ et $\tilde{\mathbb{V}}_J^{t_2}$ ne sont plus normalisées en norme L^2 .

On a une propriété reliant la base de Daubechies, et la méthode de collocation :

1. Si $\mathbb{V}_J^{t_1}$ est l'espace engendré par des fonctions d'échelle de Daubechies d'ordre m , alors Jameson [96] a établi le lien entre \mathbb{A} et une méthode de différences finies d'ordre $2m$. Nous écrivons ce résultat avec des fonctions définies sur \mathbb{R} , la construction de \mathbb{A} permettant d'étendre le résultat sur Ω_1 :

Théorème IV.1.2 *Soit ϕ une fonction d'échelle de Daubechies d'ordre m , c'est-à-dire que l'ondelette associée possède m moments nuls. Alors pour*

$$a_k^D = \int_{\mathbb{R}} \theta''(x) \tilde{\theta}(x-k) dx = \int_{\mathbb{R}} \phi'(x) \phi'(x-k) dx,$$

la matrice composée des coefficients $\{a_{k-l}^D\}_{k,l \in \mathbb{Z}}$ agit comme un opérateur de différences finies d'ordre $2m$.

Ce théorème permet d'établir un parallèle entre une formulation de Galerkin en base de Daubechies, et une formulation sur le maillage des valeurs aux points de la solution u . Le cas 2. explicite ce lien. Les filtres de différences finies sont beaucoup plus courts pour un ordre de précision donné. Nous verrons par la suite un cas concret où l'on utilisera la matrice de différentiation en différences finies, lorsqu'on résoudra l'équation de Poisson avec une méthode multigrille.

2. Si $\mathbb{V}_J = \mathbb{V}_J^{t_2}$ et $\bar{\mathbb{V}}_J = \tilde{\mathbb{V}}_J^{t_2}$, et t_2 désigne une famille d'AMR interpolantes, alors on aboutit à une méthode de collocation. La projection $I_J^\# u = u_J$ dans $\mathbb{V}_J^{t_2}$ s'écrit :

$$u_J = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_J} u(x_{J,\mathbf{k}}) \Theta_{J,\mathbf{k}}^\#, \quad x_{J,\mathbf{k}} = \mathbf{k}/2^J.$$

Si l'on note \mathbb{D}^J la matrice de rigidité du laplacien dans une telle base, alors on doit résoudre le système suivant :

$$\sum_{\mathbf{k}' \in \Omega_J} \mathbb{D}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^J u(x_{J,\mathbf{k}'}) = f(x_{J,\mathbf{k}}), \quad \forall \mathbf{k} \in \Omega_J.$$

On trouve cette méthode dès 1972 [138]. On suppose ici que l'ordre des fonctions de base de $\Theta_J^\#$ est $2m$. La matrice de rigidité \mathbb{D}^J a pour éléments :

$$\mathbb{D}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^J = - \int_{\Omega_1} \Delta \Theta_{J,\mathbf{k}'}^\#(\mathbf{r}) \tilde{\Theta}_{J,\mathbf{k}}^\#(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Les fonctions d'échelle interpolantes de Deslauriers et Dubuc sont engendrées comme autocorrélations de fonctions d'échelle de Daubechies (remarque III.2.9 page 71). On obtient donc une égalité entre les matrices de rigidité du laplacien définies sur \mathbb{R} :

$$a_k^J = -\theta''(k) = \int_{\mathbb{R}} \phi'(x)\phi'(x-k)dx = a_k^D.$$

À partir de ces coefficients, on obtient exactement l'expression (IV.3) pour la matrice de rigidité D^J associée au problème 1D périodique. Cette méthode¹ est développée dans les articles de Bertoluzza et Naldi [20, 21, 22]. La matrice de rigidité \mathbb{D}^J dans une méthode de collocation d'ordre $2m$ est donc égale à la matrice de rigidité dans une base de Daubechies d'ordre m .

Pour étudier ces différentes formulations, nous allons étudier la matrice \mathbb{A} en base d'ondelettes. On se ramène au cas 1D, où on étudie ses propriétés structurales et son conditionnement.

IV.1.2) Étude du laplacien en base d'ondelettes

En une dimension, on nomme Λ l'ensemble des indices $\lambda = (j, k), k \in \omega_j$ de la base d'ondelettes périodisées d'échelles $j = |\lambda|$ comprises entre j_0 et $J-1$. Ainsi, l'ensemble $\tilde{\Psi}_\Lambda =$

¹Lorsque l'on résout un problème de minimisation d'énergie (comme il sera question dans le prochain chapitre), la formulation de Galerkin assure que les énergies calculées à partir des projections de fonctions dans \mathbb{V}_J sont toujours supérieures au minimum recherché. Établir le lien entre méthode de collocation et formulation de Galerkin permet de garantir que pour cette méthode de collocation, l'énergie vérifiera également ce principe.

$\check{\phi}_{j_0} \cup_{j_0 \leq j \leq J-1} \check{\Psi}_j$ est une base de \check{V}_J . Dans \mathbb{V}_J , on a $\Psi_\Lambda = \cup_{j_0 \leq j \leq J-1} \cup_{\varepsilon \in \{0,1\}^3} \Psi_j^\varepsilon$. On exprime \mathbb{A} dans les bases Ψ_Λ et $\bar{\Psi}_\Lambda$, et (IV.2) se transforme en un nouveau système linéaire :

$$\mathbb{A}_\Lambda u_\Lambda = \bar{f}_\Lambda. \quad (\text{IV.4})$$

La moyenne des coefficients d'échelle de u_Λ dans la base grossière est nulle. Nous utilisons une décomposition sous forme standard de \mathbb{A} :

Définition IV.1.3 *La forme standard de la matrice \mathbb{A}_Λ s'obtient en calculant tous les termes croisés entre échelles :*

$$\mathbb{A}_{\lambda, \lambda'}^{\varepsilon, \varepsilon'} = a(\Psi_\lambda^\varepsilon, \bar{\Psi}_{\lambda'}^{\varepsilon'}), \quad \forall \lambda = (j, \mathbf{k}), \lambda' = (j', \mathbf{k}'), \quad j_0 \leq j, j' \leq J-1, \quad \forall \varepsilon \in \{0,1\}^3 \setminus \{(0,0,0)\}, \\ \varepsilon = (0,0,0) \text{ si } j \text{ ou } j' = j_0.$$

Le coefficient $\mathbb{A}_{\lambda, \lambda'}^{\varepsilon, \varepsilon'}$ s'obtient également sous la forme (IV.3), comme la somme des périodisations des dérivées suivant une direction $A_{\lambda, \lambda'}$. Par exemple, pour $j = j'$, $A_{\lambda, \lambda'}$ égale :

$$\begin{aligned} A_{\lambda, \lambda'} &= 2^{2j} \sum_{M \in \mathbb{Z}} \int_{\mathbb{R}} \psi'(x-k) \bar{\psi}'(x-k' + 2^j M) dx \\ &= 2^{2j+1} \sum_{M \in \mathbb{Z}} \sum_{\nu, \mu} g_\nu \bar{g}_\mu \int_{\mathbb{R}} \phi'(2x-2k-\nu) \bar{\phi}'(2x-2k'-\mu + 2^{j+1} M) dx \\ &= 2^{2j} \sum_{M \in \mathbb{Z}} \sum_{\nu, \mu} g_\nu \bar{g}_\mu \int_{\mathbb{R}} \phi'(x-2k-\nu) \bar{\phi}'(x-2k'-\mu + 2^{j+1} M) dx \\ &= 2^{2j} \sum_{M \in \mathbb{Z}} \sum_{\nu, \mu} g_\nu \bar{g}_\mu a_{2k-2k'+\nu-\mu+2^{j+1} M}. \end{aligned}$$

Ces calculs sont détaillés entre autres dans le livre de Goedecker [74], ou l'article de Beylkin [24]. On a défini dans le chapitre précédent, page 80, les matrices de décomposition en ondelettes \check{F} (resp. \bar{F}) dans \mathbb{V}_J (resp. $\bar{\mathbb{V}}_J$) et de recombinaison \check{F}^{-1} (resp. \bar{F}^{-1}). La matrice de rigidité du laplacien en base d'ondelettes s'écrit alors :

$$A_\Lambda = \bar{F}^{-T} A \check{F}^{-1}.$$

Le laplacien se représente par une structure en “doigts” (figure IV.1) ; la largeur des doigts dépendant de la taille des filtres h et \bar{h} . Tous les coefficients ont été affichés dans cette figure, mais il s'avère que beaucoup sont nuls ou très petits : la matrice de rigidité du laplacien en base d'ondelettes possède une structure creuse. Les coefficients plus grands que 10^{-6} représentent environ 45% des matrices pour une résolution $j = 7$, et 90% d'une matrice discrétisée sur \check{V}_{10} .

Remarque IV.1.4 *Il existe une deuxième manière de représenter la matrice de rigidité A_Λ en bases d'ondelette : la forme non standard. Introduite par Beylkin et al. [25], cette méthode calcule les coefficients $A_{\lambda, \lambda'}$ avec $|\lambda| = |\lambda'|$, c'est-à-dire avec les fonctions de base de la même échelle, en utilisant une expression de la projection de u sur \mathbb{V}_J sous forme télescopique. Cette structure est plus simple à mettre en œuvre, mais possède certains inconvénients, notamment si l'on veut utiliser un maillage adaptatif.*

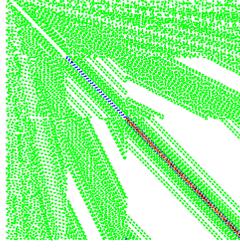


FIG. IV.1 – *Matrice de Petrov-Galerkin sous représentation standard, dans une base d'ondelettes interpolantes d'ordre 8, pour $J = 7$. La largeur des bandes est proportionnelle à l'ordre. Les parties blanches correspondent à des coefficients pratiquement nuls ; les coefficients les plus importants se situent sur la diagonale (partie foncée).*

La vitesse de convergence pour la résolution d'un système linéaire est liée aux propriétés de la matrice \mathbb{A} . Elle se caractérise (au moins) par trois choses : d'abord par l'algorithme utilisé, qui permet éventuellement de preconditionner le problème (c'est-à-dire faire en sorte que toutes les directions de recherche pour minimiser le gradient soient équivalentes), et enfin par un traitement optimisé du produit matrice-vecteur. Cette dernière étape inclut la réalisation d'un algorithme adaptatif, basé sur l'estimation des éléments de la matrice. Dans la formulation de Galerkin, en utilisant une AMR orthogonale pour laquelle l'ondelette primale possède \tilde{m} moments nuls, l'interaction de deux ondelettes localisées en λ et λ' par le laplacien est donnée par [52, 50] :

$$2^{-(|\lambda|+|\lambda'|)} |A_{\lambda,\lambda'}| \lesssim \frac{2^{-\|\lambda-\lambda'\| \sigma}}{(1 + 2^{\min(|\lambda|, |\lambda'|)} \text{dist}(\text{supp}(\psi_\lambda), \text{supp}(\psi_{\lambda'})))^{n+2\tilde{m}+2}}$$

avec $\sigma \leq \frac{n}{2} + \tilde{m} + 1$, et $\text{supp}(\psi_\lambda)$ le support de ψ_λ . Dans notre cas la dimension n vaut 1. Lorsqu'on se place sur la diagonale d'un bloc tel que $|\lambda| = |\lambda'|$, l'élément se comporte alors comme 2^{2j} ; par contre, dans les blocs où $|\lambda| \neq |\lambda'|$, alors la diagonale se comporte en $2^{|\lambda|+|\lambda'|}$, et est de plus en plus petite en s'éloignant de la diagonale principale. Selon sa construction, A possède de plus ou moins bonnes propriétés de symétrie :

- Si A_Λ est symétrique, alors on peut résoudre le système linéaire (IV.4) de dimension n en au plus n itérations par une méthode de type gradient conjugué. C'est le cas des matrices de Galerkin.
- Si A_Λ est normale, c'est-à-dire qu'elle commute avec sa transposée, elle est diagonalisable dans \mathbb{C} . L'ensemble des vecteurs propres forme une base de $\mathcal{M}_{n,n}(\mathbb{R})$. Un gradient conjugué converge encore, mais on n'a plus de critère sur le nombre d'itérations maximal de l'algorithme.
- Si A_Λ est non normale : on ne peut en général trouver une base de vecteurs propres. C'est le cas de la matrice de rigidité dans une formulation de Petrov-Galerkin. On utilise

alors des méthodes de type GMRES *General Minimum RESidual* [129], dans lesquelles on utilise un espace de Krylov [80, 102] de dimension p . Le nombre d'opérations pour construire la projection de la matrice et la base de cet espace est de $(k + 3 + 1/p)N + NZ$, Z étant le nombre d'éléments de la matrice creuse, et N la dimension de la matrice. On stocke en tout $(p + 2)N$ éléments. Dans le cas où la matrice est symétrique, alors Saad et al. démontrent que GMRES converge en *au plus* N pas. Si A n'est pas symétrique réelle, alors il se peut que l'algorithme ne converge pas pour de petites valeurs de p . Dans ce cas, il faut prendre un p assez grand.

Dans tous les cas, nous voulons caractériser la convergence de l'algorithme par la répartition spectrale de la matrice. On utilise alors une décomposition en valeurs singulières :

Proposition IV.1.5 (Décomposition en valeurs singulières) *Si A est une matrice réelle $n \times n$, alors il existe deux matrices orthogonales U et V de $\mathcal{M}_{n,n}(\mathbb{R})$ telles que :*

$$U^T A V = \text{diag}(\sigma_1, \dots, \sigma_n),$$

où l'on a ordonné les **valeurs singulières** $\sigma_1 \geq \dots \geq \sigma_n \geq 0$. Les colonnes des matrices U et V sont les vecteurs singuliers à gauche et à droite de A .

Les matrices $A^T A$ et $A A^T$ ont pour valeurs propres le carré des valeurs singulières. Si elles commutent (A normale), alors les matrices U et V sont égales. De plus, si il existe r valeurs singulières nulles, (A n'est pas inversible), alors on calcule sa pseudo-inverse sur l'espace de dimension $n - r$ orthogonal au noyau de A .

Définition IV.1.6 (Nombre de conditionnement d'une matrice) *On considère la norme matricielle :*

$$\|A\| = \sup_{x \neq 0} \frac{\|Ax\|}{\|x\|},$$

subordonnée à la la norme $l^2 \|x\|$ du vecteur x . Si la matrice $A \in \mathcal{M}_{n,n}(\mathbb{R})$ n'est pas singulière, on définit alors son nombre de conditionnement $\kappa(A)$ par

$$\kappa(A) = \|A\| \|A^{-1}\| = \frac{\sigma_1(A)}{\sigma_n(A)},$$

$\sigma_1(A)$ étant la plus grande valeur singulière de A , et $\sigma_n(A)$ la plus petite.

Le nombre d'itérations pour résoudre le système linéaire est lié à $\kappa(A)$. La matrice de rigidité A dépend de J ((IV.3)), et le nombre d'itérations augmente en fonction de la résolution. L'idée est de remplacer le système linéaire en A par un système linéaire équivalent, dans lequel la matrice s'écrit $B = PA$, tel que $\kappa(B)$ soit en $O(1)$. Dans les méthodes à base d'éléments finis ou de différences finies, le nombre de conditionnement de la matrice préconditionnée de manière optimale est en $O(j2^j)$, comme cela est expliqué dans l'article de Jaffard [95]. Le paragraphe suivant présente les différentes possibilités de construire B en se plaçant dans des bases d'ondelettes, afin d'obtenir un conditionnement en $O(1)$. Dans le cas du laplacien avec conditions aux limites périodiques projeté sur V_J , la matrice A_Λ est singulière, et de rang $2^J - 1$. On se place donc sur le sous-espace orthogonal à la valeur propre nulle, et on cherche la solution du système (IV.4) de moyenne nulle.

IV.1.3) Étude du préconditionnement en 1D

Nous avons vu dans l'introduction que a définissait une norme équivalente à celle de H^1 dans K^1 . Si on utilise de plus l'équivalence entre cette dernière et la norme H^1 des coefficients en ondelettes (III.22), on obtient le résultat suivant :

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{A}u, u \rangle &= a(u, u) \\ &\sim \|u\|_{H^1}^2 \\ &\sim \sum_{j=0}^{J-1} \sum_{k \in \omega_j} 2^{2j} d_{j,k}^2, \end{aligned}$$

la fonction u étant de moyenne nulle en base de fonctions d'échelle. Si on note D la matrice diagonale de taille 2^{2J} dont la diagonale est composée de blocs de taille $2^j \times 2^j$ sur lesquels la diagonale vaut 2^j , $j = j_0, J-1$, et U_Λ le vecteur des coefficients en ondelettes de u_Λ , alors on a également l'équivalence :

$$a(u, u) \sim \|D^2 U_\Lambda\|_{l^2}.$$

En préconditionnant le système par D^2 , i.e. en multipliant l'équation (IV.4) par D^{-2} , alors le conditionnement de $D^{-2}A_\Lambda$ est une constante : toutes les directions de recherche sont équivalentes, et le nombre de conditionnement est théoriquement en $O(1)$. On considère la matrice :

$$D^{-\alpha} \bar{F} A \check{F}^T D^{-\alpha}.$$

La figure IV.2 montre le nombre d'itérations de GMRES en fonction de 2α . $\alpha = 1$ donne un résultat de convergence optimal, ne dépendant pas de la résolution du problème : ces résultats sont en accord avec ceux de Beylkin [24], qui utilise les ondelettes de Daubechies.

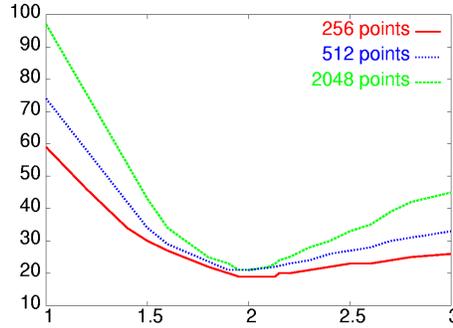


FIG. IV.2 – Nombre d'itérations de GMRES en fonction de 2α , avec un préconditionnement par la matrice D^α . Méthode de Galerkin avec des ondelettes de Daubechies de support 6, et une solution gaussienne $e^{-x^2/2}$. Les trois courbes présentent trois résolutions différentes.

Remarque IV.1.7 Il existe d'autres méthodes plus complexes que le préconditionnement par la diagonale. La thèse de A.S. Piquemal [124] présente une étude de différentes méthodes de préconditionnement en bases d'ondelettes d'opérateurs à coefficients variables.

Une méthode connue sous le nom de **SPAI** *Sparse Preconditioner Approximate Inverse* consiste à prendre pour préconditionneur P une approximation creuse de l'inverse de A , notée \tilde{A}^{-1} ; elle a été exploitée d'abord pour des matrices quelconques (Grote et Huckle [84], Chan et al. [39]). On trouve dans les travaux de Beylkin et al. [25], Tang [142], et Masson et al. [116], [47], Choquet et al. [41], des utilisations de cette méthode pour des matrices en base d'ondelettes. En particulier, Masson s'est intéressé à des matrices en formulation de Galerkin et Petrov-Galerkin pour des ondelettes splines sur l'intervalle ; il faut cependant pour l'efficacité de la méthode effectuer des seuillages très petits, et donc garder un nombre important de coefficients dans la matrice du préconditionneur, ce qui n'est pas compatible avec notre objectif de travailler en 3D.

Une autre possibilité est de construire des ondelettes adaptées à l'opérateur, à partir d'une famille d'ondelettes biorthogonales. Cette idée est issue des travaux de Liandrat et Tchamitchian [106], puis a été reprise par Dahlke et Weinreich [49], et les ondelettes construites sont appelées **vaguelettes**. Le lecteur peut également se référer à l'article de Williams et al. [155] pour une utilisation de ces ondelettes. Dans cette nouvelle base, l'opérateur peut s'inverser avec un coût linéaire.

On peut perfectionner le préconditionneur, en prenant la diagonale de A_Λ , notée D_a , au lieu de D , On étudie $\kappa(\tilde{A})$, avec \tilde{A} définie par :

$$\tilde{A}_\Lambda = D_a^{-1/2} \tilde{F}^{-T} A \tilde{F}^{-1} D_a^{-1/2}.$$

Nous comparons nos résultats avec ceux figurant dans la thèse de Masson [116]. Il a utilisé pour ses expérimentations numériques des B-Splines, une base biorthogonale pour laquelle la fonction d'échelle primale est un polynôme de degré m sur chaque intervalle $[k, k+1]$, k entier, et dont la duale reconstruit localement des polynômes de degré \tilde{m} . On notera dans les tableaux IV.1 et IV.2 $V^{m,\tilde{m}}$ l'espace engendré par les fonctions d'échelle et ondelettes B-splines primales, et $\tilde{V}^{m,\tilde{m}}$ l'espace biorthogonal associé. Ces résultats sont issus de l'article [47], et pour une résolution $J = 7$. On note deux différences entre notre implémentation et la leur :

- Cohen et Masson étudient l'équation de Poisson avec conditions aux bords de Dirichlet. Ils construisent pour cela une famille d'ondelettes *sur l'intervalle*, c'est-à-dire une base dont les fonctions aux bords sont modifiées, de façon à tenir compte des conditions aux bords. Le traitement spécifique des conditions de Dirichlet donne donc, pour les mêmes ondelettes, de moins bons nombres de conditionnement qu'avec des conditions aux bords périodiques.
- La base Ψ_Λ contient les ondelettes des différents niveaux $j_0 \leq j \leq J-1$. Dans le cas périodique, on peut aller jusqu'à $j_0 = 0$. Avec des ondelettes sur l'intervalle, où les fonctions d'échelle ne sont plus invariantes par translation, on prend $j_0 > 1$: ϕ_{j_0} doit contenir les informations aux bords et au milieu de l'intervalle Le laplacien s'écrit alors :

$$A_\Lambda = \begin{pmatrix} \left[a(\bar{\Phi}_{j_0,k}, \Phi_{j_0,l}) \right] & \left[a(\bar{\Phi}_{j_0,k}, \Psi_{j',l}) \right]_{j_0 \leq j' \leq J-1} \\ \left[a(\bar{\Psi}_{j',k}, \Phi_{j_0,l}) \right]_{j_0 \leq j' \leq J-1} & \left[a(\bar{\Psi}_{j,k}, \Psi_{j',l}) \right]_{j_0 \leq j, j' \leq J-1} \end{pmatrix}.$$

Dans notre cas, $\left[a(\bar{\Phi}_{j_0,k}, \Phi_{j_0,l}) \right]$ est réduit à un élément, que nous normalisons à un. Si

IV. DÉTERMINATION DU POTENTIEL ÉLECTROSTATIQUE 3D

$j_0 \geq 0$, alors on doit inverser également ce bloc de matrice pour l'intégrer au préconditionneur D_a :

$$D_\Lambda = \begin{pmatrix} \left[a(\bar{\phi}_{j_0,k}, \phi_{j_0,l}) \right]^{-1} & (0) \\ (0) & D_a^{J-j_0} \end{pmatrix},$$

avec $D_a^{J-j_0}$ la matrice diagonale composée des coefficients $A_{\lambda,\lambda}$, $|\lambda| = j_0, \dots, J-1$.

Les tableaux [IV.1](#) et [IV.2](#) montrent les nombres de conditionnement dans le cas où on préconditionne par la diagonale du laplacien, c'est-à-dire en formant la matrice \check{A}_Λ .

	Primal				Dual	
(m, \tilde{m})	(2,2)	(2,4)	(3,3)	(4,8)	(1,3)	(1,7)
$\kappa(\check{A}_\Lambda)$	3.7	6.1	5.41	22.2	7.08	5.37

TAB. IV.1 – Nombre de conditionnement des matrices \check{A}_Λ dans une formulation de Galerkin en base B-Splines, pour $J = 7$. Primal signifie que $V_J = \bar{V}_J = V_J^{m,\tilde{m}}$, dual que $V_J = \bar{V}_J = \tilde{V}_J^{m,\tilde{m}}$, d'après l'article de Cohen et Masson [\[47\]](#). (m, \tilde{m}) désigne l'ordre des deux fonctions d'échelle de la base biorthogonale.

	Primal		Dual	
(m, \tilde{m})	(3,3)	(3,5)	(1,5)	(1,7)
$\kappa(\check{A}_\Lambda)$	32.8	20.4	9.69	8.8

TAB. IV.2 – Nombre de conditionnement des matrices en formulation de Petrov-Galerkin en base de B-Spline, préconditionnée par leurs diagonales dans la base d'ondelette, d'après l'article de Cohen et Masson [\[116\]](#).

D'après le tableau [IV.1](#), il apparaît que le nombre de conditionnement est meilleur lorsque la solution est recherchée dans la base de fonctions primales. On observe de plus une perte de la propriété pour de grands ordres m et \tilde{m} : dans ce cas, la matrice de rigidité est toujours à diagonale dominante, mais la taille des supports des filtres induit un élargissement des bandes (cf figure [IV.1](#)), qui peut expliquer que le nombre de conditionnement soit plus important. Dans une base de B-Splines, il est plus avantageux d'utiliser une formulation de Galerkin, plutôt que de Petrov-Galerkin, la formulation de Petrov-Galerkin étant plus intéressante lorsque la solution est recherchée dans $V^{m,\tilde{m}}$.

Les tableaux [IV.3](#) et [IV.4](#) donnent les différents nombres de conditionnement, pour la matrice de rigidité non préconditionnée $\kappa(A_\Lambda)$, et la matrice préconditionnée par sa diagonale $\kappa(\check{A}_\Lambda)$, pour des bases de Daubechies, de Deslauriers-Dubuc, et de bases liftées. Le meilleur résultat est obtenu dans une formulation de Galerkin, en exprimant la solution dans la base duale. Cependant, contrairement aux résultats de Cohen et Masson, l'approximation de Petrov-Galerkin se comporte très bien dans les bases interpolantes liftées.

On rappelle ici que ce sont les valeurs singulières que l'on affiche : dans le cas d'une matrice

symétrique, elles sont égales aux valeurs propres de la matrice. Dans le cas de la matrice de Petrov-Galerkin, qui n'est pas normale, les valeurs singulières pour $\mathbb{V}_J = \mathbb{V}_J^{t_2}$ et $\mathbb{V}_J = \tilde{\mathbb{V}}_J^{t_2}$ sont identiques, le conditionnement de la matrice est le même. L'ordre de la méthode dépend ici de la base dans laquelle on exprime la solution : l'algorithme doit donc être meilleur lorsque $\mathbb{V}_J = \mathbb{V}_J^{t_2}$, puisque nous avons utilisé le schéma de lifting tel que $\tilde{m} \leq m$.

Enfin, dans la méthode de collocation, préconditionner par la matrice diagonale D_a donne un nombre de conditionnement de l'ordre de 2^J (démonstré par Donoho [61]). Le nombre d'itérations dans cette méthode va donc dépendre de la résolution.

$V_j = \bar{V}_j$	Daub. 8	Daub. 10	Intp. 6	Intp. 6	Intp. 8	Lift. 4	Lift. 6.	Lift. 4
\tilde{V}_j	Daub. 8	Daub. 10	Lift. 4	Lift. 6	Lift. 4	Intp. 6	Intp. 6.	Intp. 8
$ h + \tilde{h} $	16	20	15	17	19	15	17	19
m, \tilde{m}	(4,4)	(5,5)	(6,2)	(6,3)	(8,2)	(2,6)	(3,6)	(2,8)
$\kappa(A_\Lambda), j=7$	4633	4310	3749	3721	3952	28958	19894	24346
$\kappa(\check{A}_\Lambda), j=7$	6.39	4.99	36.49	20.06	32.23	4.00	4.00	4.00
$\kappa(\check{A}_\Lambda), j=10$	6.74	5.06	46.88	20.75	38.67	4.00	4.00	3.99

TAB. IV.3 – Nombre de conditionnement des matrices Galerkin pour différentes familles. Sont également affichés les tailles des filtres et l'ordre de la fonction d'échelle primale m et de sa duale \tilde{m} . La première ligne donne la famille dans laquelle est exprimée le laplacien, et la deuxième ligne indique la famille utilisée pour représenter le laplacien en base d'ondelettes.

V_j	Intp.6	Intp. 8	Intp. 6	Intp. 6	Intp. 8
\bar{V}_j	Dirac	Dirac	Lift. 4	Lift. 6	Lift. 4
$ h + \tilde{h} $	7	9	15	17	19
$\kappa(A_\Lambda), j=7$	8969	7155	4293	4180	4199
$\kappa(\check{A}_\Lambda), j=7$	935	729	6.04	4.63	5.34
$\kappa(\check{A}_\Lambda), j=10$	21299	16623	6.71	4.69	5.74

TAB. IV.4 – Nombre de conditionnement des matrices dans la formulation de Petrov-Galerkin.

À partir de ces résultats, nous choisissons donc lors du passage en trois dimensions de garder la formulation de Petrov-Galerkin avec la solution projetée dans l'espace primal d'une AMR biorthogonale, et la formulation de Galerkin dans une base orthogonale. Avant de présenter le solveur en trois dimensions, on peut tout d'abord valider l'analyse de ces tableaux en étudiant la convergence d'un algorithme utilisant le préconditionnement par la diagonale du laplacien en base d'ondelettes.

IV.1.4) Résolution de l'équation de Poisson en une dimension - extension au 3D

On note S le vecteur des coefficients $\langle f, \bar{\Phi}_{J,k} \rangle$. Le système à résoudre s'écrit :

$$\left(D_a^{-1/2} \bar{F}^{-T} A_J \check{F}^{-1} D_a^{-1/2} \right) D_a^{1/2} \check{F} U_J = D_a^{-1/2} \tilde{\check{F}}^{-T} S,$$

ce qui donne, en simplifiant :

$$D_a^{-1/2} \tilde{\check{F}}^{-T} A_J U_J = D_a^{-1/2} \tilde{\check{F}}^{-T} S. \quad (\text{IV.5})$$

Les tests numériques des figures IV.3, IV.4 et IV.5 sont réalisés avec la solution test $u(x) = \sin(30\pi x)$ sur l'intervalle $[0, 1]$. La dénomination ‘‘primal’’ dans les figures signifie que la matrice a été discrétisée en utilisant la base primale, c'est-à-dire que la *solution* est représentée dans la base primale, et que le second membre est développé sur la base duale (dans la formulation de Galerkin).

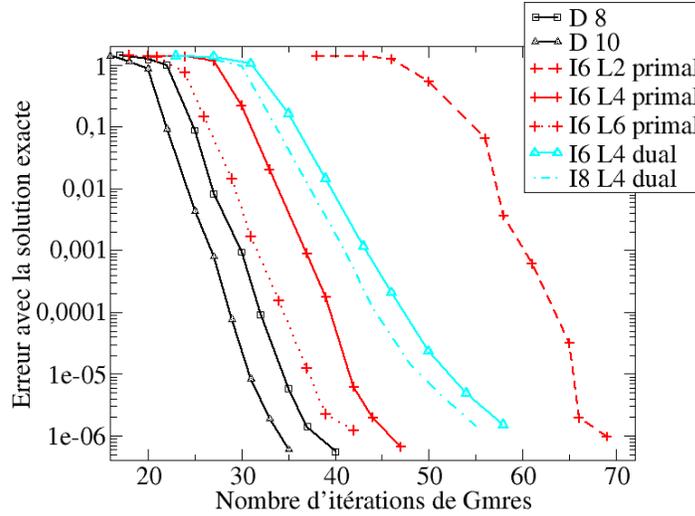


FIG. IV.3 – Pour $J = 7$, en une dimension, erreur L^2 avec la solution exacte en fonction du nombre d'itérations de GMRES, dans la formulation de Galerkin, et avec préconditionnement par D_a . Primal signifie que $A(l, k) = a(\phi_{J,k}, \phi_{J,l})$.

Dans les figures IV.3 et IV.4 sont affichées les évolutions de l'erreur avec la solution exacte en fonction des itérations de GMRES, la première figure étant pour Galerkin et la deuxième pour Petrov-Galerkin. Ce sont les familles de Daubechies qui donnent le meilleur résultat, et dans la figure IV.3, la duale doit être d'ordre au moins égal à 4 pour donner un résultat convenable. Dans tous les cas, on observe la convergence en moins de $2^J = 128$ itérations.

L'importance de la régularité de la duale apparaît de manière plus flagrante dans la figure IV.4. La meilleure solution est lorsque l'opérateur est discrétisé dans la base duale, c'est-à-dire lorsque solution et second membre sont exprimés dans la base primale. En comparant ce

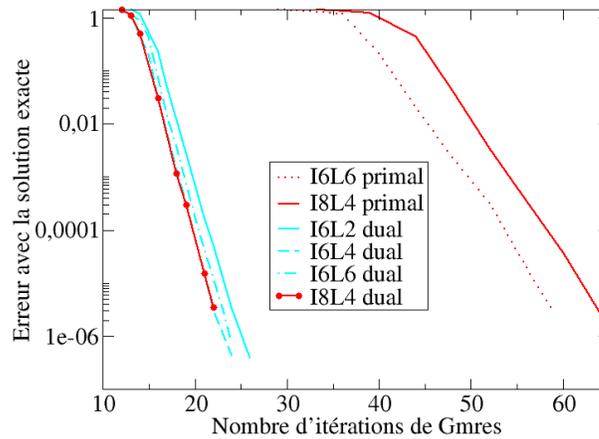


FIG. IV.4 – Pour $J = 7$, en une dimension, erreur L^2 avec la solution exacte en fonction du nombre d'itérations de GMRES, dans la formulation de Petrov-Galerkin, avec préconditionnement par D_a . L'algorithme converge donc plus rapidement lorsque la solution est recherchée dans la base primale.

résultat avec celui de la figure IV.2, montrant dans le cas où $u(x) = e^{-x^2/2}$ une convergence de l'algorithme en 20 itérations, on en déduit que le préconditionnement par la diagonale exacte donne un meilleur résultat : on obtient ici 25 itérations, mais pour une solution beaucoup plus haute en fréquences.

La figure IV.5 permet de rendre compte de la qualité du préconditionneur : dans tous les cas, c'est en exprimant la solution dans la base primale que l'on obtient la meilleure solution. La formulation de Petrov-Galerkin donne de très bons résultats, de même que dans une base de Daubechies.

On choisit donc deux possibilités pour l'extension en trois dimensions de la résolution de l'équation de Poisson : la projection dans une base de Daubechies, ou bien dans le cas de familles biorthogonales, une formulation de Petrov-Galerkin. La figure IV.6 représente l'erreur L^2 en fonction du nombre d'itérations de GMRES en trois dimensions. On utilise pour les décompositions/recompositions en ondelettes périodiques tridimensionnelles le schéma expliqué en annexe C. La solution est $u(x, y, z) = \sin(30\pi x) \sin(30\pi y) \sin(30\pi z)$, sur $[0, 1]^3$. Les bases de Daubechies et liftées ont un comportement similaire, comme en une dimension, et ces deux méthodes donnent une erreur en 10^{-6} avec la solution réelle en une vingtaine d'itérations. Dans le cas interpolant, le nombre d'itérations dépend de J , et il vaut mieux utiliser des fonctions de base duales plus régulières. Dans ce cas, notre méthode en $O(1)$ est compétitive par rapport aux méthodes d'éléments finis.

On a donc maintenant un premier solveur de l'équation de Poisson, en trois dimensions, en projetant la solution dans une base de Daubechies, ou une base d'interpolantes (éventuellement liftées), et en préconditionnant par la diagonale exacte du laplacien. Dans la section suivante, nous présentons une autre méthode, combinant ondelettes et multigrille. Cette étude a fait l'objet d'un article dans le Journal of Theoretical Computational Chemistry [75].

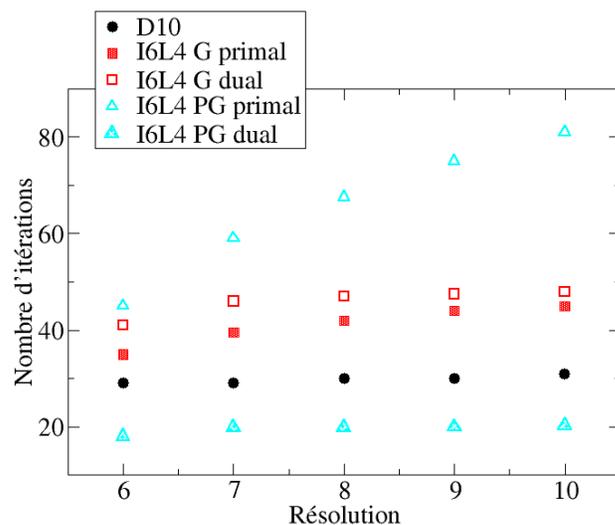


FIG. IV.5 – *Qualité du préconditionneur : en une dimension, pour une erreur L^2 donnée 10^{-4} , nombre d'itérations de GMRES en fonction de la famille d'ondelettes (D désigne Daubechies, $ImL\tilde{m}$ désigne une interpolante d'ordre m liftée \tilde{m} fois.), et de la formulation : G pour Galerkin, PG pour Petrov-Galerkin. primal et dual désignent la base dans laquelle est exprimée la matrice.*

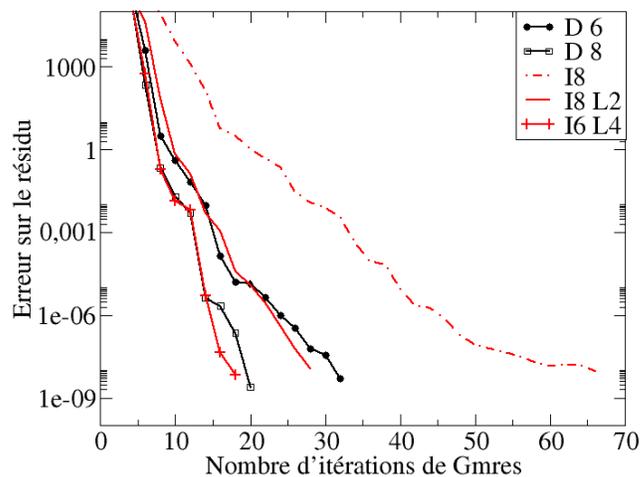


FIG. IV.6 – *Erreur L^2 en trois dimensions sur le résidu, en fonction du nombre d'itérations de GMRES, pour une résolution de 64^3 points.*

IV.2 Principes du multigrille

Les méthodes multigrille datent des années 70 : elles ont été initiées par Brandt, Dendy et al. [3, 12, 58], Hackbush [86], et ont rapidement pris de l'ampleur. Le livre de Trottenberg et al. [144] est une revue de ces méthodes, et Briggs en donne les principes fondamentaux dans [29].

Beck [15] applique cette méthode dans le calcul de structures électroniques, pour déterminer le potentiel coulombien d'un système confiné dans une boîte, avec des conditions aux bords de Dirichlet. Il utilise des fonctions de base interpolantes de Deslauriers et Dubuc ; il détermine ainsi le potentiel de Hartree qu'il intègre dans un solveur des équations de Kohn et Sham sur base interpolante [14, 16, 17].

Le multigrille se base sur l'utilisation d'un ensemble de grilles de différentes résolutions. En faisant le parallèle avec une AMR, chaque grille correspond à la projection des fonctions étudiées dans un espace \mathbb{V}_J dont le pas est $h = 2^{-J}$. On veut résoudre le système linéaire (IV.2) :

$$\mathbb{A}U_J = \widetilde{F}_J, \quad (\text{IV.6})$$

avec \mathbb{A} matrice de rigidité issue d'une formulation de type Galerkin ou Petrov-Galerkin sur deux espaces \mathbb{V}_J et $\widetilde{\mathbb{V}}_J$, et les vecteurs $\widetilde{F}_J = \{\tilde{f}_{J,\mathbf{k}}\}$ et $U_J = \{u_{J,\mathbf{k}}\}$ donnés par :

$$\begin{aligned} \widetilde{\mathbb{P}}_J f &= \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_J} \tilde{f}_{J,\mathbf{k}} \widetilde{\Phi}_{J,\mathbf{k}}, \\ \mathbb{P}_J u &= \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_J} u_{J,\mathbf{k}} \Phi_{J,\mathbf{k}}. \end{aligned}$$

L'objectif est de minimiser, à l'itération m , l'erreur E_J^m entre la projection U_J de la solution sur l'espace \mathbb{V}_J et son approximation U_J^m par l'algorithme :

$$E_J^m = U_J - U_J^m.$$

On introduit alors le **résidu**, ou gradient D_J^m :

$$D_J^m = \widetilde{F}_J - \mathbb{A}U_J^m,$$

et un simple calcul nous montre que le système (IV.6) est équivalent à :

$$\mathbb{A}E_J^m = D_J^m. \quad (\text{IV.7})$$

L'erreur entre la solution exacte et la solution approchée vérifie le même type d'équation, avec un second membre qui tend à être de plus en plus "petit" au cours des itérations. Cette équation (IV.7) n'a donc pas besoin d'être résolue précisément, pourvu que la solution soit lisse. On se place en fait sur un maillage plus grossier pour résoudre (IV.7), puis on met à jour la solution sur le maillage plus fin à l'aide de l'approximation \widetilde{E}_J^m de E_J^m :

$$U_J^{m+1} = U_J^m + \widetilde{E}_J^m.$$

Un tel algorithme nécessite donc d'avoir :

- un **opérateur de restriction** \mathbb{I}_J^{J-1} pour passer d'un maillage de résolution 2^J au maillage 2^{J-1} .
- un **opérateur de prolongation** ou de **prédiction** \mathbb{I}_{J-1}^J , qui à partir des coefficients dans l'espace \mathbb{V}_{J-1} permet de déterminer ceux dans \mathbb{V}_J .
- une **procédure de lissage** GS_J : pour éviter des erreurs dues aux changements de résolution (expliqué par la suite), nous allons devoir appliquer une procédure de lissage à notre solution, avant d'appliquer l'opérateur de restriction, et après avoir appliqué celui de prolongation.

Apparaît ici la différence entre AMR et multigrille : on n'utilise pas d'espaces de détail. La méthode est plus facile à implémenter qu'une méthode (adaptative) en ondelettes, mais ce n'est pas la solution optimale. Le schéma IV.7 donne la procédure pour une résolution à deux grilles.

On effectue v_1 procédures de lissage GS avant restriction, et v_2 après prolongation. Ces nombres vont dépendre de la qualité du lissage, des opérateurs de transferts, et du coût d'une étape de GS. On étend également cet algorithme en effectuant successivement plusieurs restrictions/ prolongations : ce sont les schémas de type V-cycles et W-cycles.

IV.2.1) Procédure de lissage

On choisit d'utiliser une étape de l'itération de l'algorithme de Gauss-Seidel pour lisser la solution, d'où la notation GS. Cette étape s'écrit, dans le cas 1D [80], où $b = (b_i)$ désigne le vecteur du second membre, et les $a_{i,j}$ sont les coefficients de la matrice de rigidité :

$$\begin{aligned}
 & \text{for } i = 1 : n \\
 & \quad x_i^{(k+1)} = \frac{\left(b_i - \sum_{j=1}^{i-1} a_{i,j} x_j^{(k+1)} - \sum_{j=i+1}^n a_{i,j} x_j^{(k)} \right)}{a_{i,i}} \\
 & \text{end}
 \end{aligned} \tag{IV.8}$$

Cet algorithme converge pour toute matrice symétrique définie positive, mais lentement ; il possède des propriétés de lissage de l'erreur très intéressantes, qui incite à le choisir plutôt que d'autres méthodes comme Jacobi, SOR. L'exemple suivant nous permet de comprendre visuellement le comportement de GS.

Exemple IV.2.1 *Considérons l'opérateur bidimensionnel $\varepsilon \frac{d}{dx} + \frac{1}{2} \frac{1}{1+\varepsilon} \frac{d}{dy}$. Pour $\varepsilon \ll 1$, il est fortement anisotrope. Nous avons discrétisé cet opérateur à l'aide de formules aux différences finies d'ordre 1 :*

$$\partial_x f(i, j) = -2f(i-1, j) + f(i, j) - 2f(i+1, j),$$

et appliqué plusieurs itérations de l'algorithme de Gauss-Seidel à partir d'une condition initiale aléatoire. Nous avons obtenu la figure IV.8 : le lissage est très important dans les deux directions, et laisse apparaître une composante monofréquentielle dans la direction y, qui contient le terme prépondérant de l'opérateur, pour $\varepsilon \ll 1$. Dans le cas où $\varepsilon = 1$, on retrouve une erreur régulière dont l'amplitude diminue au fur et à mesure des itérations. Si une dizaine d'itérations suffit à obtenir une erreur lisse et avec une composante fréquentielle principale, la convergence de l'algorithme est cependant longue.

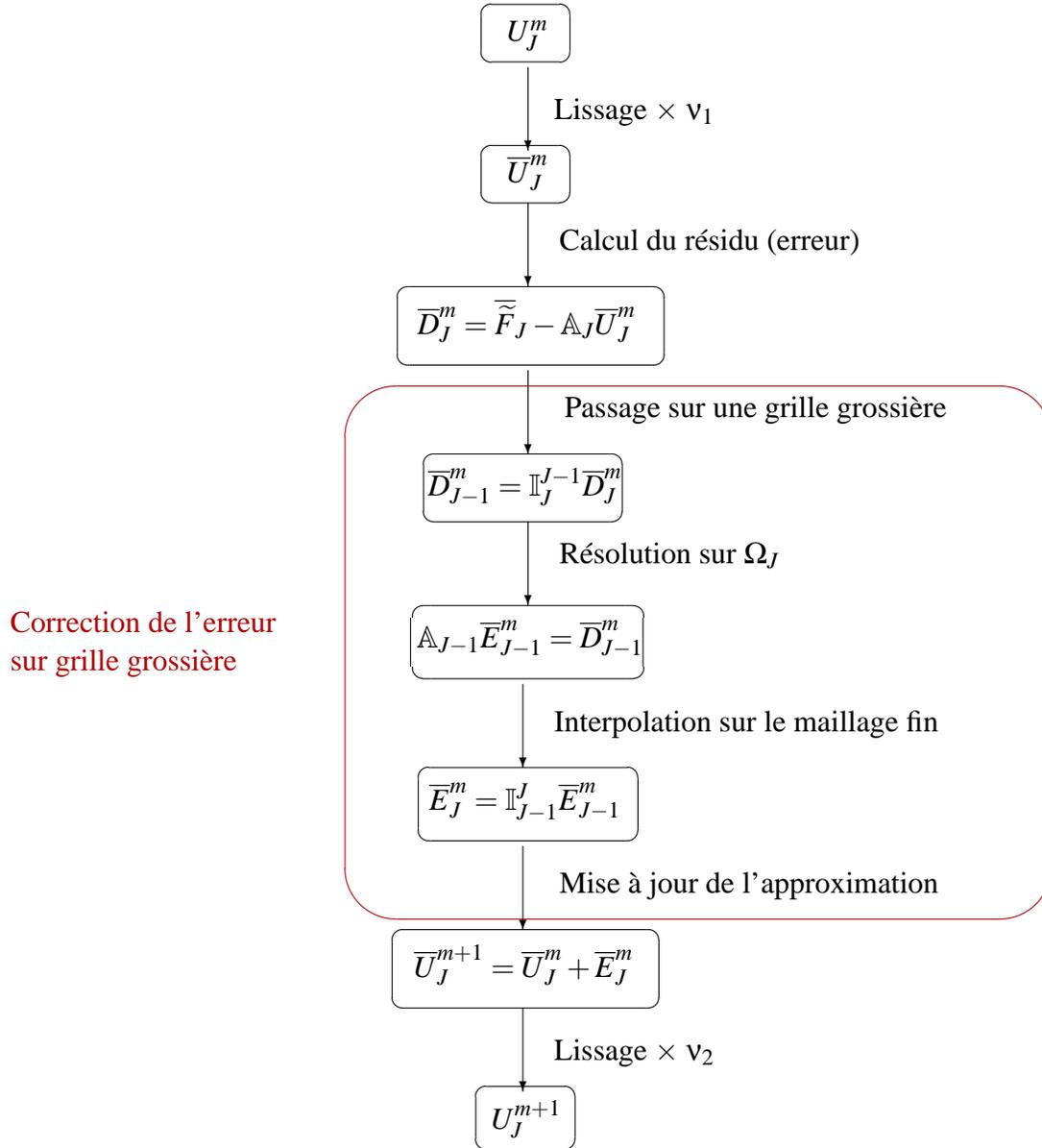


FIG. IV.7 – À l'itération m , schéma à deux grilles pour mettre à jour la solution U_J^m du système linéaire, en utilisant l'équation (IV.7)

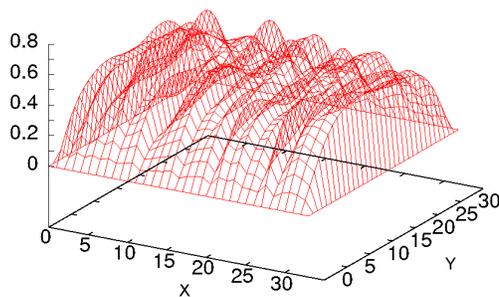


FIG. IV.8 – Dix itérations de Gauss-Seidel appliquées à l’erreur dans un problème linéaire dont l’opérateur est fortement anisotrope ($\varepsilon = 10^{-3}$), et avec conditions aux bords de Dirichlet.

Lorsque l’on met à jour la solution par (IV.8) dans l’ordre $i = 1, \dots, n$, on suit l’ordre *lexicographique*. On peut choisir l’ordre de mise à jour différemment : ainsi, on peut commencer par tous les indices pairs, puis on fait met à jour les coefficients d’indices impairs : cet ordre s’appelle **Red Black**, et Trottenberg [144] montre que l’algorithme Red-Black Gauss Seidel a les meilleures propriétés de lissage de l’erreur.

IV.2.2) Opérateurs de transfert

Dans les schémas classiques de multigrille, les opérateurs de restriction \mathbb{I}_J^{J-1} et de prolongation \mathbb{I}_{J-1}^J sont issus de la théorie de l’interpolation [144]. On peut complexifier ces opérateurs en les adaptant à la géométrie de l’opérateur à inverser : Grauschopf et al. [82] suivent le schéma introduit par Dendy [58], et l’étendent ensuite à une méthode de multigrille algébrique. Celle-ci permet notamment d’établir un maillage adapté pour des géométries complexes. On applique ces opérateurs en effectuant des convolutions par des filtres de petit taille. Classiquement, un algorithme multigrille utilise comme restriction l’opérateur qui à $\{U_{J,\mathbf{k}}\}_{\Omega_J}$ associe $\{U_{J-1,\mathbf{k}}\}_{\Omega_{J-1}}$:

$$U_{J-1,\mathbf{k}} = U_{J,2\mathbf{k}}.$$

Cette méthode simple consiste à garder un point sur deux. On peut également faire selon chaque direction, en chaque position $\mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3)$:

$$U_{J-1,\mathbf{k}} = \frac{1}{2}U_{J,(k_1,k_2,2k_3)} + \frac{1}{4}(U_{J,(k_1,k_2,2k_3-1)} + U_{J,(k_1,k_2,2k_3+1)}).$$

On utilise une combinaison linéaire pondérée des coefficients de l'espace \mathbb{V}_{J-1} pour reconstruire la fonction sur \mathbb{V}_J :

$$\begin{aligned} U_{J,2\mathbf{k}} &= U_{J-1,\mathbf{k}}, \\ U_{J,2\mathbf{k}+1} &= \frac{1}{8} (U_{J-1,\mathbf{k}} + U_{J-1,\mathbf{k}+(1,0,0)} + U_{J-1,\mathbf{k}+(0,1,0)} + U_{J-1,\mathbf{k}+(0,0,1)} \\ &\quad + U_{J-1,\mathbf{k}+(0,1,1)} + U_{J-1,\mathbf{k}+(1,1,0)} + U_{J-1,\mathbf{k}+(1,0,1)} + U_{J-1,\mathbf{k}+(1,1,1)}). \end{aligned}$$

Un tel schéma s'appelle **Full Weighting Scheme** : on pondère les différents coefficients de telle sorte que l'on conserve la moyenne.

L'idée de l'article [75] est de définir \mathbb{I}_J^{J-1} et \mathbb{I}_{J-1}^J en fonction des filtres h et \tilde{h} de fonctions d'échelle. Le passage du maillage fin au maillage moins fin se fait par une étape de transformée en ondelette, qui dans le cas tridimensionnel avec conditions aux bords périodiques a été présenté dans l'équation (III.30), page 81. Pour la prolongation, on utilisera (III.32) en supposant que les coefficients en ondelette sont nuls. Ces filtres des familles d'ondelettes sont présentés dans l'annexe B. Dans la mesure où l'on ne traite pas les coefficients en ondelette dans cette méthode, la qualité de ces filtres en tant que **passé-bas** est primordiale. En effet, nous avons présenté deux types de familles : la famille de Daubechies orthogonale, dont le filtre d'échelle s'appelle h , et la famille interpolante de filtres t et \tilde{t} . La restriction utilise le filtre $\tilde{t}(h)$, et la prolongation $t, (h)$. Les figures III.2, III.5 et III.7 du chapitre III nous montrent les transformées de Fourier des symboles de h, t et \tilde{t} pour différents nombres de moments nuls. Dans ces figures apparaissent des lobes secondaires, plutôt prononcés dans le cas des filtres h des familles de Daubechies. Ces lobes amoindrissent la qualité passe-bas du filtre : cela entraîne lors des changements de grille l'apparition de fréquences parasites dans le signal. L'augmentation de l'ordre m des fonctions d'échelle se traduit sur ces figures par la formation d'un plateau autour de la fréquence nulle. La largeur de ce plateau correspond à la qualité passe-bas du filtre de fonctions d'échelle.

IV.2.3) Discrétisation de l'opérateur différentiel

La matrice de rigidité du laplacien a été construite dans la partie précédente en fonction des fonctions de base sur lesquelles on projette la solution. On a observé en une dimension une certaine stabilité en utilisant des filtres différentiels qui ne sont pas associés à la famille de fonctions d'échelle dans laquelle on projette le problème. On résout le problème suivant :

$$\widehat{\mathbb{A}}U_J = \widetilde{F}_J,$$

où la matrice de rigidité $\widehat{\mathbb{A}}$ est construite indépendamment des bases dans lesquelles on a les coefficients U_J et \widetilde{F}_J . On peut utiliser une discrétisation de Galerkin, ou de Petrov-Galerkin (cf partie IV.1.1)), ou bien un schéma aux différences finies pour construire $\widehat{\mathbb{A}}$; les fonctions sont projetées dans des bases de Daubechies, ou interpolantes.

IV.3 Du multigrille à l'ondelette-multigrille

IV.3.1) Algorithme standard

Nous avons utilisé un algorithme en V-cycle. Le schéma IV.7 présente un cycle utilisant deux résolutions. L'algorithme dans l'encadré suivant décrit un V-cycle. Le résidu D^m est noté d , et $v[J]$ correspond à \bar{U}_J^m sur le schéma IV.7, qui nous donne un cycle.

À chaque itération du V-cycle, on initialise v à 0 sur toutes les grilles ; on effectue une descente de profondeur $J - j_0$, au cours de laquelle on définit à chaque étape le résidu (second membre de l'équation). Sur le maillage grossier (dans nos tests $j_0 = 2$), on résout le système linéaire par une série d'itérations de Gauss-Seidel, puis on remonte jusqu'au maillage fin en corrigeant l'erreur courante avec la solution obtenue sur le maillage précédent.

Dans le schéma classique, v_1 et v_2 (n_1 et n_2 dans le schéma précédent) sont fixés et indépendants de la résolution. Cependant, lorsque l'on est sur une grille grossière, on peut faire plus d'itérations de Gauss-Seidel, sans que cela coûte beaucoup plus cher. C'est pourquoi on fait varier le nombre de lissages en fonction de la résolution.

```

u[J] = VCYCLE[u[J],A[J],f[J]]
Begin
v[:] = 0                ! Erreur nulle à toutes les échelles
d[J] = f[J] - A[J]u[J]  ! Recherche d'une correction de u[J]: v[J]
For j = J, j0
  n1 = 2**(J-j+1)       ! n1 étapes de lissage Gauss Seidel (GS)
  v[j] = GS[n1,v[j],d[j]]
  d[j] = f[j] - A[j] v[j]
  d[j-1] = I[j,j-1] d[j]
Endfor
n2 = 2**(J-j0+2)       ! n2 étapes de lissage GS
v[j0-1] = GS[n2,v[j0-1],d[j0-1]]
For j = j0,J
  n2 = 2**(J-j+2)      ! n2 étapes de lissage GS
  w[j] = I[j-1,j] v[j-1]
  v[j] = v[j] + w[j]
  v[j] = GS[n2,v[j],d[j]]
Endfor
u[J] = u[J] + v[J]
End

```

V-cycle standard. Le résidu est passé sur des bases de plus en plus grossières, en effectuant à chaque fois v_1 étapes de lissage. Le système linéaire est résolu exactement sur le maillage grossier, puis on met à jour la solution sur des bases de plus en plus fines, en lissant à chaque fois l'erreur.

IV.3.2) Analyse multirésolution et multigrille

L'idée de combiner ondelettes et multigrille a déjà été exploitée. Ainsi, Dahlke et Kunoth [48] utilisent des vaguelettes, et construisent par un schéma de lifting une famille biorthogonale

adaptée à l'approximation de l'opérateur sur le maillage grossier.

Yesileten et Arias [159] ont également étudié l'interaction entre multigrille et AMR par le biais des ondelettes interpolantes. Ils utilisent pour cela une formulation de Galerkin, et leur algorithme, appelé algorithme de **Hopgrid**, est assez voisin du notre. Leur étude se limite au cas monodimensionnel, et nous n'avons pu comparer les deux algorithmes numériquement.

Vasilyev et al. [148] présentent dans leur algorithme utilisant des ondelettes de seconde génération un schéma multigrille similaire au V-cycle présenté dans cette partie, avec pour opérateurs de transfert des filtres interpolants. Les étapes de lissage sont effectuées par des ordres moins élevés d'ondelette, et l'algorithme de résolution au niveau le plus bas est un GMRES, ou un BI-CGSTAB. Il combine le calcul de grilles adaptées et la résolution sur une grille fixée par un V-cycle.

L'algorithme standard présenté dans la section précédente effectue des opérations de lissage de la solution courante, avant d'en calculer le gradient et de résoudre sur un maillage plus grossier le système obtenu. La qualité des opérateurs de restriction issus des familles d'ondelettes nous a poussé à éliminer ces étapes de lissage. L'algorithme obtenu, que nous nommerons "Halfway V-Cycle" compte tenu de ces changements, est présenté dans l'encadré suivant.

On corrige l'erreur $v[J]$ en lissant ses composantes à chaque étape de la décomposition en ondelettes du résidu, puis l'on remonte en faisant à chaque étape v_2 lissages. Nous contrebalançons le gain d'opérations de lissages à la descente par un doublement du nombre de lissages au moment de la reconstruction de l'erreur, conservant ainsi le nombre global d'opérations.

```

u[J] = HALFWAY[u[J],A[J],f[J]]
Begin
  v[:] = 0                ! Erreur nulle à toutes les échelles
  d[J] = f[J] - A[J]u[J]
  d[:] = FWT[j0,d[J]]    ! Coefficients en ondelette jusque j0
  For j = j0,J
    n2 = 2*2**(J-j+1)
    v[j] = GS[n2,v[j],d[j]] ! d[j] développement dans V_j
    v[j+1] = I[j,j+1]v[j]
    d[j+1] = I[j,j+1]d[j]
  Endfor
  u[J] = u[J] + v[J]
End

```

Halfway V-cycle, présenté dans [75]. Les filtres des fonctions d'échelle possédant de bonnes propriétés passe-bas, on n'effectue plus de lissage v_1 dans la descente, mais seulement dans la mise à jour de la solution.

IV.3.3) Comparaison entre le V-cycle et la méthode Halfway

Les tests des figures IV.9 et IV.10 sont faits sur 128^3 points, avec comme solution $\sin(30\pi x) \sin(30\pi y) \sin(30\pi z)$, sur $[0, 1]^3$. On a utilisé un cycle de profondeur 4. Les deux méthodes ont le même comportement de convergence pour ce type de solution, et c'est la qualité du filtre de différentiation qui détermine l'ordre de la méthode : dans les deux figures, la meilleure solution est d'utiliser des différences finies plutôt que le filtre correspondant aux fonctions de base. On distingue trois types de comportements asymptotiques (dans les deux figures). Le premier type

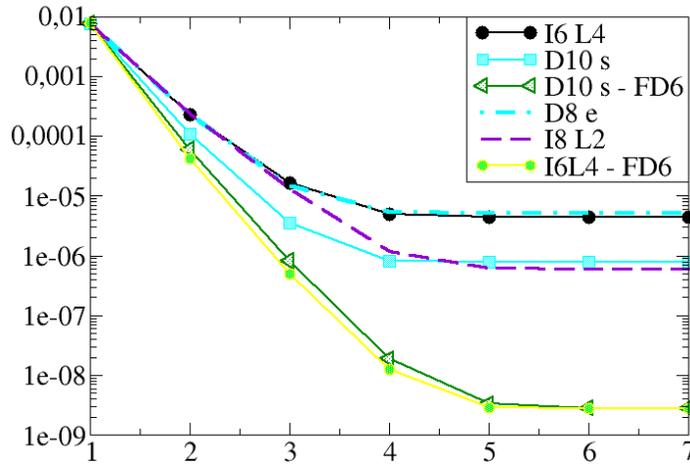


FIG. IV.9 – Erreur L^2 en fonction du nombre de V-cycles, selon l’algorithme multigrille standard. Le filtre de différentiation est celui associé à la famille de discrétisation (D10s, D8, etc), sauf dans deux cas où l’on utilise des différences finies d’ordre 6 (FD6). D8e désigne une famille de Daubechies d’ordre 4, et D8s une famille de Symmlets du même ordre.

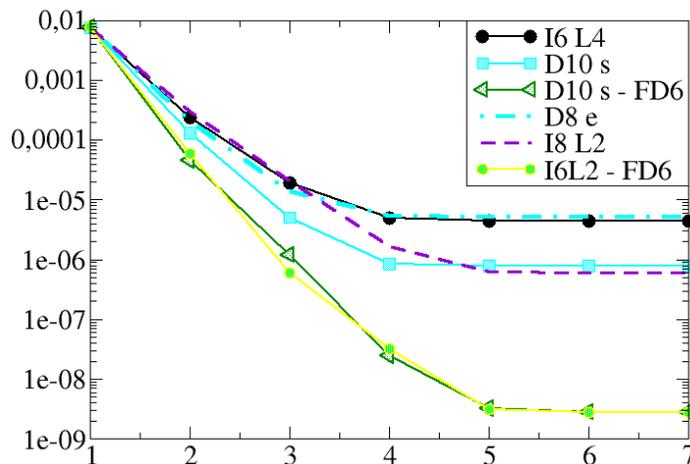


FIG. IV.10 – Erreur L^2 en fonction du nombre de V-cycles, pour notre algorithme. Le filtre de différentiation est celui associé à la famille de discrétisation (D10s, D8, etc), sauf dans deux cas où l’on utilise des différences finies d’ordre 6 (FD6).

correspond à une méthode de Galerkin avec des fonctions de base d'ordre 4 ($D8e$), ou à une méthode de Petrov-Galerkin avec des fonctions primales d'ordre 6, et duales d'ordre 4 ($I6L4$). Dans le deuxième cas, il s'agit des familles $D10s$ et $I8L2$, soit d'ordres respectivement 5 et (8,2). L'erreur est plus petite pour $I8L2$, sans doute grâce au fait que les fonctions d'échelle interpolantes possèdent des moments nuls, et pas les fonctions de Daubechies.

Le troisième utilise le filtre de différences finies d'ordre 6. Nous n'avons pas affiché la courbe $I6L2$, qui donne le même comportement asymptotique que $I6L4$, la convergence étant un peu plus longue. Dans les deux cas, comme dans celui de $D10s - FD6$, on obtient la même erreur asymptotique en $5 \cdot 10^{-9}$. Le facteur déterminant pour la résolution de l'équation de Poisson est donc l'ordre du filtre de différentiation. Ici, nous montrons que dans les deux méthodes, les différences finies permettent d'avoir un très bon résultat.

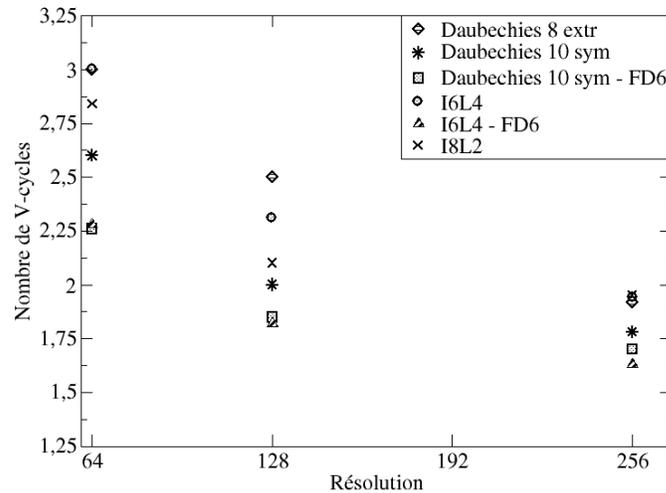


FIG. IV.11 – Nombre de V-cycles en fonction de la résolution, pour atteindre l'erreur 10^{-3} sur une solution gaussienne $e^{-r^2/16}$.

Les figures IV.11 et IV.12 sont réalisées pour une solution gaussienne $e^{-r^2/16}$. Cette solution est suffisamment lisse pour que pour toutes les résolutions et tous les ordres de filtres testés, on atteigne au moins l'erreur $L^2 10^{-3}$ avec la solution exacte. Nous avons tracé pour chaque résolution la courbe de l'erreur en fonction du nombre de V-cycles. Nous avons ensuite pris l'abscisse correspond à l'erreur 10^{-4} , ce qui explique que le nombre de V-cycles n'est pas un entier.

La méthode V-cycle a un meilleur comportement asymptotique que la méthode Halfway : en effet, le nombre de V-cycles à effectuer lorsque 2^J augmente tend à être compris entre 1 et 2, et plus favorablement vers 1. L'utilisation d'un filtre de différences finies donne les meilleurs résultats. L'ordre de la famille duale est également importante : en effet, la convergence est meilleure pour une famille de Daubechies d'ordre 5 ($D10sym$) que pour une méthode de Petrov-Galerkin utilisant une famille interpolante liftée dont la duale est d'ordre 2.

Le tableau IV.5 illustre les temps de convergence pour les deux algorithmes pour une erreur de 10^{-4} sur la solution. Celle-ci est régulière, et modélise le type de solution que nous aurons

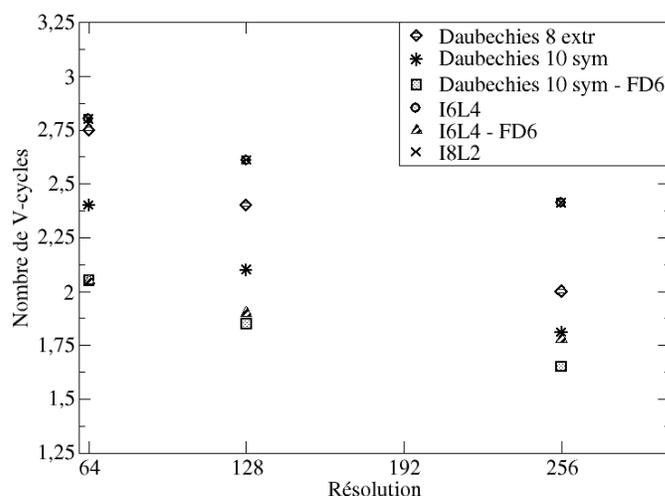


FIG. IV.12 – Nombre de Halfway V-cycles en fonction de la résolution, pour atteindre l'erreur 10^{-3} sur une solution gaussienne $e^{-r^2/16}$.

à trouver dans le cas des équations de Kohn-Sham. Comme cela est expliqué dans le chapitre VI, nous prendrons généralement $2^J = 64$ ou 128 pour résoudre le système autocohérent. Dans ces cas, les deux méthodes avec multigrille sont très rapides. En théorie, le temps doit être proportionnel au nombre de points de la discrétisation. Cette loi n'est pas respectée ici pour de grandes résolutions (entre 128 et 256, le facteur entre les temps de calculs est supérieur à 8, de l'ordre de 12). Cela n'est pas dû au temps de calcul, mais plutôt au temps d'accès à la mémoire. La méthode V-cycle est plus rapide que celle que nous proposons, mais globalement les temps de calcul sont du même ordre de grandeur.

	64	128	256
Halfway I6L2	1.43	11.42	127.23
V-cycle I6L2	1.45	17.09	135.66
Halfway I6L2 - FD6	.83	10.41	124.95
V-cycle I6L2 - FD6	.8	9.56	68.75

TAB. IV.5 – Temps cpu (en secondes) pour résoudre l'équation de Poisson avec une erreur de 10^{-4} , pour différentes résolutions.

En conclusion, nous obtenons deux méthodes combinant ondelettes et multigrille pour résoudre l'équation de Poisson. La première est un V-cycle classique, la deuxième exploite les propriétés de passe-bande des filtres de fonctions d'échelle. Dans les deux cas, c'est la qualité du filtre de différentiation qui détermine la qualité de la solution.

V

RÉSOLUTION AUTOCOHERENTE DES ÉQUATIONS DE KOHN ET SHAM

Nous disposons maintenant des principaux ingrédients pour déterminer l'énergie et la densité de l'état fondamental d'un système électronique. Dans les deux premiers chapitres, nous avons explicité la forme de l'hamiltonien, et en particulier le potentiel moyen auquel sont soumises les orbitales. Après avoir présenté les différentes bases utilisées actuellement pour résoudre un tel système, nous avons introduit les ondelettes, famille de bases dont les propriétés de compression, de localisation dans l'espace spatial et de Fourier, et enfin de mise en place d'algorithmes rapides, permettraient d'améliorer notablement la complexité et la convergence des programmes de calculs de structures électroniques. Nous avons notamment introduit dans le chapitre **IV** le formalisme de résolution en trois dimensions de l'équation de Poisson, en ayant mis en avant la propriété de préconditionnement du laplacien en base d'ondelettes. La propriété de passe-bas du filtre de fonctions d'échelle a également permis de mettre au point un algorithme combinant ondelettes et multigrille.

Ce chapitre détaille la mise en oeuvre de l'algorithme de résolution du problème autocohérent. On recherche l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fini K de noyaux et de N électrons en utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (section **I.2.3**), page **33**).

Nous supposons que les grandeurs du problème (la densité ρ , le potentiel V_{KS} , les orbitales ψ_i) ont des supports contenus dans un ouvert Ω . Dans une première partie, nous justifions ce choix, et en se ramenant à l'étude de ces fonctions sur le tore $\mathbb{T} = (\mathbb{R}/\mathbb{Z})^3$, nous écrivons le système de Kohn et Sham pour des fonctions définies sur \mathbb{T} . Un algorithme de résolution de ce système sera proposé.

Dans une deuxième partie, nous détaillons les différentes étapes de cet algorithme. Bien que nous cherchions les orbitales dans une base orthogonale, la matrice de rigidité associée à l'opérateur potentiel n'est pas obtenue par une formulation de Galerkin : on utilise un opérateur approché, qui fera de notre méthode une méthode de collocation.

V.1 Équations de Kohn et Sham sur le tore \mathbb{T}

On rappelle que dans la DFT, on veut déterminer la densité électronique ρ et l'énergie totale \mathcal{E} d'un système composé de K noyaux positionnés en \mathbf{R}_α , et de N paires d'électrons¹ remplissant occ couches successives d'énergie. On calcule également N_u états non occupés, encore appelés états *virtuels* dans la littérature. Cela signifie que l'on détermine également les orbitales ψ_i , avec $i = occ + 1, \dots, occ + N_u$, et que ces orbitales n'interviennent pas dans la construction du potentiel de l'hamiltonien. Si l'on note $N_t = occ + N_u$ le nombre total d'orbitales, alors la densité électronique s'écrit :

$$\rho = 2 \sum_{i=1}^{occ} n_i |\psi_i|^2, \quad \sum_{i=1}^{occ} n_i = N, \quad 0 \leq n_i \leq 1. \quad (\text{V.1})$$

ou alors $\rho = 2 \sum_{i=1}^{N_t} n_i |\psi_i|^2$, en prenant les $n_i = 0$ pour $i = occ + 1, N_t$.

A priori, la densité ρ et les orbitales ψ_i sont définies sur \mathbb{R}^3 . Les noyaux étant localisés dans l'espace, le potentiel attractif V qu'ils génèrent sur les électrons ainsi que ρ et ψ_i le sont aussi : on suppose qu'assez loin des noyaux, ces grandeurs tendent vers 0, c'est-à-dire qu'elles satisfont l'hypothèse suivante :

Hypothèse V.1.1 (Localisation spatiale d'une fonction f) *En plaçant les K noyaux du système dans un voisinage de l'origine du repère de \mathbb{R}^3 , et à condition de prendre un réel $L > 0$ assez grand, alors f nulle au delà de la sphère de centre 0 et de rayon L :*

$$\exists L > 0, \forall L < |\mathbf{r}|, \quad |f(\mathbf{r})| = 0.$$

Dès lors, on suppose que la densité ρ , les orbitales ψ_i , et V vérifient cette hypothèse² sur l'ouvert $\Omega =]0, L[^3$ (on positionne l'ensemble des atomes au milieu de la boîte). Pour $\psi_i \in H^2(\Omega)$ et orthonormées dans $L^2(\Omega)$, c'est-à-dire $\int_{\Omega} \psi_i \psi_j^* d\mathbf{r} = \delta_{i,j}$, on a $\rho \in L^1(\Omega)$, et il s'agit de calculer l'énergie totale :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}[\rho] &= -2 \sum_{i=1}^{occ} n_i \int_{\Omega} \psi_i(\mathbf{r}) \frac{1}{2} \Delta \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int_{\Omega} V_{KS}[\rho] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad - \frac{1}{2} \int_{\Omega} V_C(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int_{\Omega} V_{xc}[\rho] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int_{\Omega} \varepsilon_{xc}[\rho] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned}$$

Le potentiel de Kohn et Sham V_{KS} se décompose en trois termes :

$$V(\mathbf{r}) = - \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|}, \quad (\text{V.2})$$

$$V_C \text{ t.q. } \Delta V_C = -4\pi\rho, \quad (\text{V.3})$$

$$V_{xc}[\rho] = \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}}{\partial \rho}, \quad (\text{V.4})$$

¹Il s'agit de N électrons au total, et pas par noyau.

²numériquement, il sera nécessaire de couper le potentiel V qui, se comportant en $1/|\mathbf{r}|$, est de longue portée.

où ε_{xc} est calculé selon l'approximation de Padé (II.2), page 41. Les $\{\varepsilon_i, \psi_i\}_{i=1, N_f}$ sont solutions de :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}[\rho] \psi_i &= \varepsilon_i \psi_i, \\ \mathcal{H}[\rho] &= -\frac{1}{2}\Delta + V(\mathbf{r}) + V_C[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad \forall \mathbf{r} \in \Omega. \end{aligned} \quad (\text{V.5})$$

Pour effectuer un calcul de structures électroniques à l'aide de la DFT, d'autres méthodes peuvent être utilisées. Ainsi, Arias et Ismail-Beigi [6, 94] définissent la fonctionnelle énergie \mathcal{L} comme un lagrangien dépendant non seulement des *occ* orbitales ψ_i , mais aussi du potentiel électrostatique V_C :

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(\{\psi_i\}, V_C) &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{occ} f_i \int_{\Omega} \psi_i(\mathbf{r}) \Delta \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int_{\Omega} (V + \varepsilon_{xc}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad - \int_{\Omega} V_C(\mathbf{r}) (\rho(\mathbf{r}) - \rho_0) d\mathbf{r} - \frac{1}{8\pi} \int_{\Omega} |\nabla V_C(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (\text{V.6})$$

Les f_i valent respectivement $2n_i$. On retrouve les mêmes formes pour les énergies issues du potentiel d'interaction avec les ions V (V.2), et du terme d'échange-corrélation ε_{xc} ³. Dans [94], ce sont les pseudo-potentiels de Kleinman et Bylander [98] qui sont utilisés pour former V , avec des parties non locales. On prend dans \mathcal{L} explicitement en compte le fait que l'on utilise des conditions aux bords périodiques, en introduisant la constante ρ_0 , ce qui signifie que l'on résout l'équation de Poisson avec le second membre de moyenne nulle. Le dernier terme, signifiant que l'on cherche V_C tel que la moyenne de son laplacien soit nulle, est encore appelé *self energy* du potentiel de Hartree V_C . On obtient en dérivant la fonctionnelle \mathcal{L} par rapport aux orbitales ψ_i et à V_C le système d'équations de Kohn et Sham d'hamiltonien \mathcal{H} défini par (V.5), couplé avec l'équation de Poisson (V.3). Après avoir introduit notre algorithme, et lors de la discrétisation du système d'équations, nous présentons la méthode utilisée par Arias et al, et la comparons à la nôtre.

Puisque les fonctions sont nulles aux bords de Ω , nous pouvons considérer qu'elles vivent sur le tore $(\mathbb{R}/L\mathbb{Z})^3$, c'est-à-dire quelles sont périodiques sur Ω . Les AMR que nous avons introduites dans le chapitre III sont des AMR de $\mathbb{T} = (\mathbb{R}/\mathbb{Z})^3$. Il existe plusieurs manières d'exprimer à partir des fonctions de base sur \mathbb{T} des fonctions de $(\mathbb{R}/L\mathbb{Z})^3$. Nous avons choisi de considérer ces dernières comme des dilatations de fonctions de \mathbb{T} . La prochaine section détaille la forme des équations de Kohn et Sham adimensionnalisées. Nous présentons ensuite l'algorithme autocohérent, en précisant le passage de Ω à $\Omega_1 =]0, 1]^3$.

V.1.1) Adimensionnalisation du système

On définit le changement de variable suivant :

Définition V.1.2 Soit $f \in L^2((\mathbb{R}/L\mathbb{Z})^3)$, $L > 0$. On peut écrire f comme la dilatation d'une fonction ${}^L f$ de l'espace $L^2(\mathbb{T})$, où \mathbb{T} est le tore $(\mathbb{R}/\mathbb{Z})^3$:

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

³Le terme $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz d'électron uniforme, et l'énergie d'échange-corrélation d'un système de densité ρ s'écrit $\mathcal{E}_{xc}(\rho) = \int_{\Omega} \varepsilon_{xc}(\rho) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$.

Nous effectuons toute l'analyse pour les fonctions ${}^L f$, sur l'ouvert $\Omega_1 =]0, 1[^3$. En particulier, les orbitales sont normalisées pour la norme $L^2(\Omega)$:

$$\begin{aligned} \|\Psi_i\|_{L^2(\Omega)}^2 &= \int_{\Omega} |\Psi_i(X, Y, Z)|^2 dX dY dZ = L^3 \int_{\Omega_1} |\Psi_i(Lx, Ly, Lz)|^2 dx dy dz, \\ &= L^3 \int_{\Omega_1} |{}^L \Psi_i(x, y, z)|^2 dx dy dz = L^3 \|{}^L \Psi_i\|_{L^2(\Omega_1)}^2 = 1. \end{aligned}$$

La densité ${}^L \rho$ associée a donc pour norme $L^1 \frac{2N}{L^3}$, et dans le calcul de l'énergie cinétique de chaque orbitale Ψ_i apparaît un facteur $1/L^2$:

$$\begin{aligned} e_c(\Psi_i) &= \frac{\langle \Psi_i | -\frac{1}{2}\Delta | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle} = \frac{\int_{\Omega} \Psi_i(X, Y, Z) (-\frac{1}{2}\Delta) \Psi_i(X, Y, Z) dX dY dZ}{\|\Psi_i\|_{L^2(\Omega)}^2} \\ &= \frac{L \int_{\Omega_1} {}^L \Psi_i (-\frac{1}{2}\Delta) {}^L \Psi_i}{L^3 \|{}^L \Psi_i\|_{L^2(\Omega_1)}^2} = \frac{1}{2L^2} \frac{\int_{\Omega_1} (\nabla^L \Psi_i)^2}{\|{}^L \Psi_i\|_{L^2(\Omega_1)}^2}. \end{aligned}$$

Ce facteur $\frac{1}{L^2}$ apparaît dans le terme cinétique de l'hamiltonien. Pour le potentiel extérieur V , cela revient juste à faire une dilatation d'un facteur L . Pour le potentiel d'échange-corrélation, défini sous forme intégrale, apparaît un facteur L^3 . Le potentiel coulombien (de Hartree) V_C est résolu sur Ω_1 :

$$\begin{aligned} -\Delta V_C(X, Y, Z) &= 4\pi\rho(X, Y, Z) \quad \forall (X, Y, Z) \in \Omega \\ -\frac{1}{L^2} \Delta V_C(Lx, Ly, Lz) &= 4\pi\rho(Lx, Ly, Lz) \quad \forall (x, y, z) \in \Omega_1 \\ -\frac{1}{L^2} \Delta {}^L V_C &= 4\pi {}^L \rho \quad \text{sur } \Omega_1. \end{aligned}$$

On supposera que ${}^L \rho \in H^{-1}(\Omega_1)$, et alors ${}^L V_C \in H^1(\Omega_1)$. On détermine la solution V_C associée au second membre de moyenne nulle, c'est-à-dire que l'on effectue un décalage de $\frac{N}{L^3}$ de la densité. Numériquement, nous obtiendrons aux bords de la boîte $[0, 1[^3$ que le potentiel ${}^L V_C$ est assez petit (de l'ordre de 10^{-4}) loin des noyaux, mais pas nul. Il est donc légèrement décalé par rapport au potentiel coulombien attendu, ce qui induit également un décalage dans l'évaluation des énergies. Nous présentons dans le chapitre VI la limite physique de ce modèle.

On applique l'hamiltonien de Kohn et Sham à des fonctions définies sur Ω_1 :

$${}^L \mathcal{H}[{}^L \rho] = -\frac{1}{2L^2} \Delta + {}^L V(\mathbf{r}) + {}^L V_C[{}^L \rho(\mathbf{r})] + {}^L V_{xc}[{}^L \rho(\mathbf{r})] \quad \forall \mathbf{r} \in \mathbb{T}. \quad (\text{V.7})$$

et l'on veut trouver les *occ* orbitales ${}^L \Psi_i$ orthogonales solutions de

$$\forall i = 1, N_t, \quad {}^L \mathcal{H} {}^L \Psi_i = \varepsilon_i {}^L \Psi_i. \quad (\text{V.8})$$

On résout donc le système sur Ω_1 , et on en déduit la densité et l'énergie fondamentale du système défini sur Ω . La partie suivante donne l'algorithme de résolution de ce système auto-cohérent. On explicite le passage de Ω à Ω_1 à chaque étape, en privilégiant les notations sur Ω pour plus de clarté.

V.1.2) Algorithme de résolution

Le problème à résoudre est un problème autocohérent : l'hamiltonien dépend des orbitales ψ_i , $i = 1, \dots, occ$ par l'intermédiaire de ρ (V.1). Nous avons choisi de programmer cet algorithme par une méthode itérative de recherche de point fixe. La figure V.1 schématise les différentes étapes d'une itération. La question de la convergence d'un tel algorithme sera discutée dans la section V.2.5), page 137.

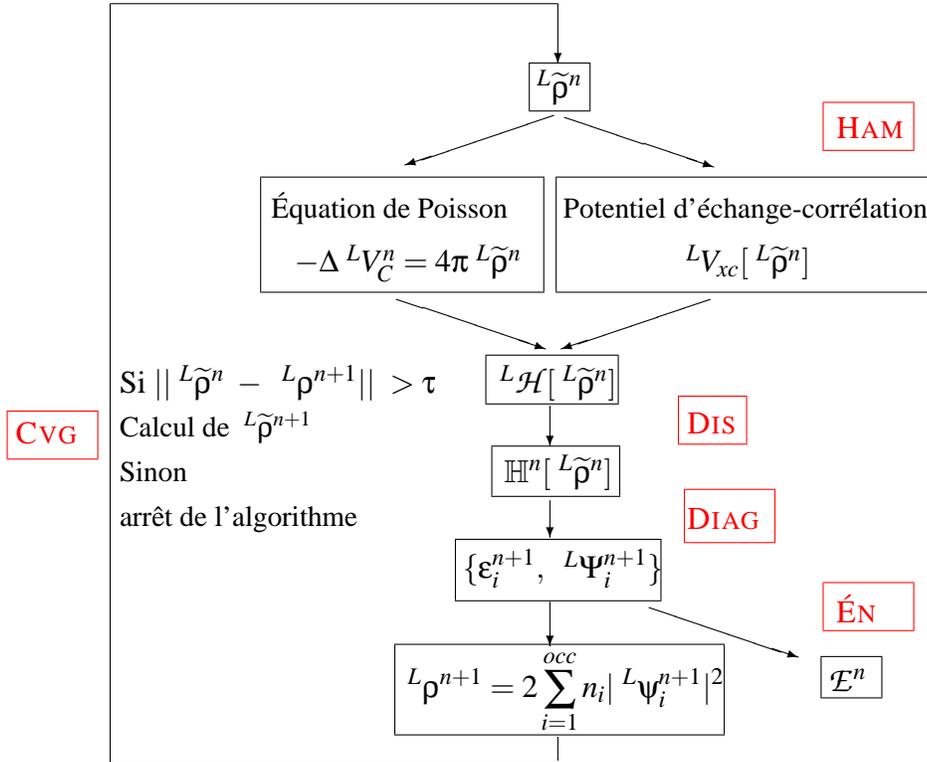


FIG. V.1 – Algorithme de résolution des équations de Kohn et Sham

Étape HAM : construction de l'hamiltonien pour une densité donnée

On suppose en entrée de l'itération n disposer de la densité $\tilde{\rho}^n$. La première étape de l'algorithme est de construire l'hamiltonien $\mathcal{H}[\tilde{\rho}^n]$ en fonction des potentiels dépendants de cette densité, V_C et V_{xc} , à partir de la formule (V.5). On détaille ici les quatre termes de l'hamiltonien :

- Le laplacien $-\frac{1}{2}\Delta$.
- Le potentiel V créé par les noyaux, défini par (V.2). L'utilisation d'un pseudo-potentiel élimine les singularités en chaque noyau, et prend éventuellement en compte les électrons de cœur, c'est-à-dire les électrons les plus proches du noyau :

$$\forall \mathbf{r} \in \Omega, \quad V(\mathbf{r}) \sim \sum_{\alpha=1}^K V_{loc}^{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}),$$

avec V_{loc}^α le pseudo-potential défini par (éq. (II.3), page 42) :

$$V_{loc}^\alpha(\mathbf{r}) = -\frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}|} \operatorname{erf}\left(\frac{|\mathbf{r}|}{\sqrt{2} r_{loc}}\right) + e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{|\mathbf{r}|}{r_{loc}}\right)^2} \left(C_1 + C_2 \left(\frac{|\mathbf{r}|}{r_{loc}}\right)^2 + C_3 \left(\frac{|\mathbf{r}|}{r_{loc}}\right)^4 + C_4 \left(\frac{|\mathbf{r}|}{r_{loc}}\right)^6 \right), \quad (\text{V.9})$$

où erf est la fonction de répartition de la loi normale définie page 42, et les constantes C_i et r_{loc} données pour tous les éléments de la classification périodique dans l'article [92]. Le potentiel V_{loc}^α est donc moins profond autour de \mathbf{R}_α , ce qui implique :

$$V < \sum_{\alpha=1}^K V_{loc}^\alpha(\cdot - \mathbf{R}_\alpha).$$

D'autre part, le comportement de V_{loc} est en $1/|\mathbf{r}|$, et donc à longue portée. Comme nous nous plaçons dans un ouvert Ω avec conditions aux bords périodiques, il est nécessaire de couper V_{loc} en lui appliquant une fenêtre, comme il a été question dans le chapitre II, page 50. Nous approcherons donc le potentiel V par le potentiel \tilde{V} :

$$\forall \mathbf{r} \in \Omega, \quad \tilde{V}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^K \frac{V_{loc}^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha)}{1 + e^{\beta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha - \mathbf{x}_0)}}. \quad (\text{V.10})$$

Le paramètre \mathbf{x}_0 est la distance au noyau à partir de laquelle le potentiel est annulé, et β est un paramètre de lissage de la fenêtre. On a donc :

$$\sum_{\alpha=1}^K V_{loc}^\alpha(\cdot - \mathbf{R}_\alpha) < \tilde{V}.$$

La densité $\tilde{\rho}^n$ est définie comme une densité de probabilité, et est donc positive. Dès lors, l'énergie associée à \tilde{V} sera plus grande algébriquement que l'énergie associée à V :

$$\int_{\Omega} V(\mathbf{r}) \tilde{\rho}^n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} < \int_{\Omega} \tilde{V}(\mathbf{r}) \tilde{\rho}^n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

D'autres pseudo-potentials pourraient être implémentés, comme par exemple celui de l'article de Harrison et al. [89]. Ce type de potentiel est relativement doux, c'est-à-dire qu'il est peu profond autour des noyaux, (moins attractif), et permet d'obtenir des orbitales ψ_i plus lisses.

- Le potentiel de Hartree V_C (V.3) est déterminé en résolvant l'équation de Poisson. On utilise pour cela un des algorithmes présentés au chapitre IV. Nous avons dans un premier temps intégré l'algorithme à base d'ondelettes, utilisant la méthode itérative Gmres.
- Le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}[\tilde{\rho}^n]$ se calcule à partir de l'énergie d'échange-corrélation d'une particule $\epsilon_{xc}[\tilde{\rho}^n]$ (V.4). En posant $r_s = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} (\tilde{\rho}^n)^{-1/3}$, alors cette énergie vaut :

$$\epsilon_{xc}(r_s) = -\frac{a_0 + a_1 r_s + a_2 r_s^2 + a_3 r_s^3}{b_1 r_s + b_2 r_s^2 + b_3 r_s^3 + b_4 r_s^4}. \quad (\text{V.11})$$

Les coefficients a_i et b_i figurent dans l'article [92]. Pour ce terme, il est donc nécessaire de connaître les valeurs aux points de discrétisation de $\tilde{\rho}^n$. La somme des trois potentiels est égale au potentiel de Kohn et Sham :

$$V_{KS} = \tilde{V} + V_C + V_{xc}.$$

Le potentiel de Kohn et Sham V_{KS} est exprimé sur $\Omega =]0, L[^3$. Après un changement de variable nous ramenant sur $\Omega_1 =]0, 1[^3$, ($\forall \mathbf{r} \in \Omega$, $V_{KS}(\mathbf{r}) = {}^L V_{KS}(\mathbf{r}')$, $\forall \mathbf{r}' \in \Omega_1$), on obtient un système d'équations adimensionnalisés.

La densité $\tilde{\rho}$ étant une somme des modules au carré des orbitales, on la calcule, notamment dans les codes utilisant des ondes planes, avec une résolution deux fois plus fine que celle utilisée pour résoudre le problème aux valeurs propres ⁴. Le calcul du potentiel d'échange-corrélation V_{xc} nécessite de plus de connaître les valeurs aux points de la densité. En entrée de cette étape, on connaît la projection de ${}^L \tilde{\rho}^n$ sur la base de collocation $\Theta_{J+\ell}^\# = \{\Theta_{J+\ell, \mathbf{k}}^\#\}_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}}$, notée $I_{J+\ell}^\# {}^L \tilde{\rho}^n$, et on calcule $I_{J+\ell}^\# {}^L V_C^n$ et $I_{J+\ell}^\# {}^L V_{xc}^n$. Si on note $\Omega_{J+\ell} = [0, 1, \dots, 2^{J+\ell} - 1]^3$ les $2^{3(J+\ell)}$ indices des fonctions de base de $\mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2}$, alors on construit $\langle {}^L V_{KS}^n | \tilde{\Theta}_{J+\ell, \mathbf{k}}^\# \rangle$, pour $\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}$. On obtient ainsi :

$${}^L \mathcal{H}[{}^L \tilde{\rho}^n] = -\frac{1}{2L^2} \Delta + I_{J+\ell}^\# {}^L V_{KS}^n(\mathbf{r}), I_{J+\ell}^\# {}^L V_{KS}^n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}} {}^L V_{KS}^n(x_{J+\ell, \mathbf{k}}) \Theta_{J+\ell, \mathbf{k}}^\#(\mathbf{r}).$$

Dans la partie [V.2.1](#), nous détaillons la construction de l'opérateur ${}^L \mathcal{H}[{}^L \tilde{\rho}^n]$, et son calcul dans la base de collocation $\Theta_{J+\ell}^\#$.

Étape DIS : discrétisation du système

On associe à l'opérateur $\mathcal{H}[\tilde{\rho}]$ la forme bilinéaire symétrique suivante :

$$h_{\tilde{\rho}}(u, v) = \frac{1}{2} \int_{\Omega} \nabla u \nabla v \, d\mathbf{r} + \int_{\Omega} \tilde{V} u v \, d\mathbf{r} + \int_{\Omega} V_C[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] u v \, d\mathbf{r} + \int_{\Omega} V_{xc}[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] u v \, d\mathbf{r}. \quad (\text{V.12})$$

On suppose que $h_{\tilde{\rho}}$ est définie sur $H^1(\Omega) \times H^1(\Omega)$. Sous forme faible, les équations de Kohn et Sham s'écrivent :

Trouver $(\varepsilon_i^{n+1}, \Psi_i^{n+1})_{i=1, N_t}$ solutions de :

$$\forall v \in H^1(\Omega), \quad h_{\tilde{\rho}^n}(\Psi_i^{n+1}, v) = \varepsilon_i^{n+1} \int_{\Omega} \Psi_i^{n+1} v \, d\mathbf{r}.$$

Si on fait le changement de variable $\mathbf{r} = L \mathbf{r}'$, alors le problème s'écrit :

Trouver $(\varepsilon_i^{n+1}, {}^L \Psi_i^{n+1})_{i=1, N_t}$ solutions de :

$$\forall v \in H^1(\Omega_1), \quad L^3 \int_{\Omega_1} {}^L \mathcal{H}[\tilde{\rho}^n] {}^L \Psi_i^{n+1} v \, d\mathbf{r}' = L^3 \varepsilon_i^{n+1} \int_{\Omega_1} {}^L \Psi_i^{n+1} v \, d\mathbf{r}'.$$

Nous allons chercher les solutions ${}^L \Psi_i^{n+1}$ dans l'espace orthogonal $\mathbb{V}_J^{t_1}$ de dimension 2^{3J} :

$$\mathbb{P}_J^{t_1} {}^L \Psi_i^{n+1} = {}^L \Psi_i^J = \sum_{\mathbf{k}} c_{J, \mathbf{k}}^i \Phi_{J, \mathbf{k}}.$$

⁴Cela a été explicité dans le chapitre [II](#), page [47](#).

Cet espace \mathbb{V}_J^1 diffère de celui utilisé pour exprimer les potentiels, \mathbb{V}_J^2 , car nous voulons combiner une AMR interpolante pour traiter la non linéarité de V_{xc} , et une AMR orthogonale dans laquelle la procédure de diagonalisation est peu coûteuse. Les fonctions tests sont également les fonctions de base de \mathbb{V}_J^1 : la discrétisation ressemble à une méthode de Galerkin, dans laquelle on construit la matrice de rigidité

$$\mathbb{H}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^n = \int_{\Omega_1} {}^L \mathcal{H}[\tilde{\rho}^n] \Phi_{J,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \Phi_{J,\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Cependant, pour traiter la non linéarité du potentiel, nous effectuons un changement de base (de \mathbb{V}_J^1 à $\mathbb{V}_{J+\ell}^2$) pour appliquer le potentiel à l'orbitale. Nous considérons donc \mathbb{H}^n (du moins la partie potentielle \mathbb{B}^n) sous une forme approchée, par le biais d'une méthode de collocation. L'intérêt d'une telle méthode est la rapidité de calcul qui dépend linéairement des supports des filtres des familles t_1 et t_2 : on peut en particulier utiliser une famille de Coiflets, dont le support est plus long qu'une famille de Daubechies pour le même ordre, sans augmenter drastiquement le temps de calcul.

La partie **V.2.2)** est consacrée à la construction de \mathbb{H}^n selon une méthode de collocation.

Étape DIAG : détermination des plus petites valeurs propres et des vecteurs propres associés

On cherche les plus petites valeurs propres ε_i de l'opérateur linéarisé $\mathcal{H}[\tilde{\rho}^n]$. Ces valeurs propres appartiennent au spectre de l'hamiltonien, que nous définissons par :

Définition V.1.3 (Ensemble résolvant et spectre d'un opérateur) Soit \mathcal{H}_λ l'opérateur défini sur le domaine $D(\mathcal{H}) = H^2(\Omega)$ par :

$$\mathcal{H}_\lambda = \lambda I - \mathcal{H}[\tilde{\rho}^n].$$

L'ensemble résolvant de $\mathcal{H}[\tilde{\rho}^n]$, noté $n(\mathcal{H}[\tilde{\rho}^n])$ est composé des $\lambda \in \mathbb{C}$ tels que :

- $\mathcal{H}_\lambda(D(\mathcal{H}))$ est dense sur $L^2(\Omega)$.
- \mathcal{H}_λ^{-1} existe et est continu sur $L^2(\Omega)$.

L'ensemble complémentaire de $n(\mathcal{H}[\tilde{\rho}^n])$ dans \mathbb{C} est noté $\sigma(\mathcal{H}[\tilde{\rho}^n])$, et il est défini par :

Définition V.1.4 Le spectre de l'opérateur $\mathcal{H}[\tilde{\rho}^n]$ est la réunion de trois ensembles disjoints :

- Le spectre discret σ_p est composé des $\lambda \in \mathbb{C}$ tels que \mathcal{H}_λ est non inversible.
- Le spectre continu σ_c est composé des $\lambda \in \mathbb{C}$ tels que \mathcal{H}_λ^{-1} est non borné dans $L^2(\Omega)$, de domaine dense dans $L^2(\Omega)$.
- Le spectre résiduel σ_r est composé des $\lambda \in \mathbb{C}$ tels que \mathcal{H}_λ^{-1} existe, de domaine non dense dans $L^2(\Omega)$.

Nous conjecturons, avec l'hypothèse de localisation spatiale des potentiels composant l'opérateur et en supposant qu'ils sont réguliers que l'opérateur est compact. Si cette conjecture est vraie, alors Dautray et Lions [54] montrent que le spectre de l'hamiltonien est discret et réel,

c'est-à-dire $\sigma = \sigma_p \cup \{0\}$, et que l'ensemble des valeurs propres peut être rangé en une suite réelle convergeant vers 0. Ces valeurs propres s'écrivent :

$$\text{Pour } i = 1, \dots, N_t, \quad \varepsilon_i^{n+1} = \frac{\langle \Psi_i^{n+1}, \mathcal{H}[\tilde{\rho}^n] \Psi_i^{n+1} \rangle}{\langle \Psi_i^{n+1}, \Psi_i^{n+1} \rangle}.$$

Dans la mesure où nous ne sommes pas à même de démontrer rigoureusement la propriété de compacité de $\mathcal{H}[\tilde{\rho}^n]$, nous nous contenterons de supposer qu'il existe des valeurs propres discrètes pour $\mathcal{H}[\tilde{\rho}^n]$, et que la méthode variationnelle que nous utilisons nous permet de les calculer. Évidemment, la discrétisation du problème induit que toutes les valeurs numériques trouvées seront discrètes. Nous verrons comment les calculer, en fonction de la manière dont on calcule la matrice de rigidité \mathbb{H}^J de l'hamiltonien.

Pour l'instant, nous avons observé numériquement le spectre de l'hamiltonien. Pour les opérateurs que nous avons construits, les énergies sont négatives et associées à des orbitales qui ne respectent pas forcément les symétries des fonctions d'onde électroniques. Nous rappelons que la théorie de la fonctionnelle de la densité nous permet de découpler le problème à $2N$ électrons en *occ* problèmes à une orbitale, et que ces orbitales n'ont plus de signification physique : *l'espace des solutions des équations de Kohn et Sham n'est pas inclus dans l'espace des solutions de l'équation de Schrödinger.*

Dans la partie [V.2.3](#)), on présente différents algorithmes de détermination des N_t plus petites valeurs propres ε_i^{n+1} de \mathbb{H}^n et des vecteurs propres associés ${}^L\Psi_i^J$.

Étape ÉN : construction de la nouvelle densité, et calcul de l'énergie totale associée

On détermine la nouvelle densité ρ^{n+1} selon la formule :

$$\rho^{n+1} = 2 \sum_{i=1}^{occ} n_i |\Psi_i^{n+1}|^2.$$

Comme nous allons voir dans la partie suivante CVG, les n_i sont tels que l'on respecte l'*Aufbau* principe, c'est-à-dire que l'on remplit entièrement les couches électroniques en commençant par celles de plus petite énergie. Les orbitales ${}^L\Psi_i^{n+1}$ sont exprimées dans \mathbb{V}_J^1 , et l'on cherche la densité dans un espace de collocation \mathbb{V}_{J+l}^2 , i.e. on évalue $I_{J+l}^\# {}^L\rho^{n+1}$. Sachant qu'à l'étape précédente nous avons calculé les valeurs propres ε_i^{n+1} , on peut former l'énergie totale :

$$\mathcal{E}^n = 2 \sum_{i=1}^{occ} n_i \varepsilon_i^{n+1} - \frac{1}{2} \int_{\Omega} V_C[\tilde{\rho}^n](\mathbf{r}) \rho^{n+1}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \mathcal{E}_{xc}[\rho^{n+1}] - \int_{\Omega} V_{xc}[\tilde{\rho}^n] \rho^{n+1}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{V.13})$$

Dans la partie [V.2.4](#)), nous calculons la densité ρ^{n+1} et l'énergie du système à l'itération n , \mathcal{E}^n .

Étape CVG : critère de convergence pour l'algorithme autocohérent

On a construit dans la partie précédente une nouvelle densité ρ^{n+1} selon l'*Aufbau* principe. L'algorithme a convergé lorsque la différence est inférieure à τ fixé :

$$\|\rho^{n+1} - \tilde{\rho}^n\|_2 \leq \tau.$$

S'il n'a pas convergé, il faut calculer une autre densité d'entrée $\tilde{\rho}^{n+1}$. On utilisera $\tilde{\rho}^{n+1} = \rho^{n+1}$. Cette méthode est appelée algorithme de Roothaan [127]. Pour justifier les propriétés de convergence d'un tel algorithme, nous nous référons à la thèse de Éric Cancès [31] en formalisant le problème de la manière suivante : on cherche un algorithme de minimisation de l'énergie totale \mathcal{E} . Jusqu'à présent, nous avons formulé \mathcal{E} en fonction des orbitales ψ_i et de la densité ρ . Il est possible d'unifier les notations, en introduisant l'ensemble \mathcal{B} des configurations d'orbitales :

$$\mathcal{B} = \{\Phi = \{\psi_i\}_{1 \leq i \leq N_t}, \psi_i \in H^1, \langle \psi_i, \psi_j \rangle = \delta_{i,j}, \forall i, j = 1, \dots, N_t\}.$$

À chaque élément $\Phi = \{\psi_i\}_{i=1, N_t}$ de \mathcal{B} , on associe l'opérateur densité :

$$\mathcal{D} = \sum_{i=1}^{N_t} n_i \langle \psi_i | \cdot \rangle \psi_i,$$

la matrice densité $\tau(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 2 \sum_{i=1}^{N_t} n_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}')$, et la densité $\rho = \tau(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N_t} n_i |\psi_i|^2(\mathbf{r})$.

Dans notre convention (closed shell), les n_i sont compris entre 0 et 1. Un simple calcul montre alors que $\mathcal{D}^2 \leq \mathcal{D}$. Si l'on introduit de plus la trace d'un opérateur \mathcal{A} défini sur \mathcal{B} par :

$$Tr(\mathcal{A}) = \sum_{j=1}^{N_t} \mathcal{A} \psi_j,$$

alors on obtient $Tr(\mathcal{D}) = N$, N étant le nombre de paires d'électrons. La minimisation de l'énergie de Kohn et Sham s'écrit dans ce formalisme :

Trouver \mathcal{D} avec $\mathcal{D}^2 \leq \mathcal{D}$ et $Tr(\mathcal{D}) = N$ qui minimise

$$\mathcal{E}(\mathcal{D}) = 2Tr(H\mathcal{D}) + Tr(J(\mathcal{D})\mathcal{D}) + \mathcal{E}_{xc}(\mathcal{D}),$$

avec

$$H = -\frac{1}{2}\Delta + V, \quad J(\mathcal{D}) = V_C[\rho](\mathbf{r}) = \int_{\Omega} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}',$$

$$\mathcal{E}_{xc}(\mathcal{D}) = \int_{\Omega} \varepsilon_{xc}(\rho) \rho d\mathbf{r}.$$

Cette formulation permet d'exprimer le problème en fonction d'une inconnue, \mathcal{D} . Dans notre schéma, on suppose à l'itération n que $\tilde{\mathcal{D}}^n$ est donnée. On construit alors l'opérateur associé, dit opérateur de Fock :

$$\mathcal{F}(\tilde{\mathcal{D}}^n) = H + J(\tilde{\mathcal{D}}^n) + F_{xc}(\tilde{\mathcal{D}}^n),$$

où F_{xc} est l'opérateur potentiel d'échange-corrélation associé à l'énergie \mathcal{E}_{xc} . Nous le prendrons dans l'approximation de la densité locale égal à :

$$F_{xc}[\tilde{\mathcal{D}}^n] = V_{xc}[\tilde{\rho}^n] = \epsilon_{xc}[\tilde{\rho}^n] + \tilde{\rho}^n \frac{\partial}{\partial \rho} \epsilon_{xc}[\tilde{\rho}^n].$$

Le problème de minimisation peut s'écrire avec l'opérateur de Fock \mathcal{F} par :

$$\inf_{\mathcal{D}} \left\{ \text{Tr}(\mathcal{F}(\tilde{\mathcal{D}}^n)\mathcal{D}) \right\}, \quad (\text{V.14})$$

avec \mathcal{D} tel que $\mathcal{D}^2 \leq \mathcal{D}$ et $\text{Tr}(\mathcal{D}) = N$. L'existence d'une solution est liée à l'existence de N_f valeurs propres de l'opérateur de Fock \mathcal{F} . En discrétisant cet opérateur dans un espace de dimension finie, nous sommes sûrs de trouver des états propres. L'unicité de la solution dépend de la multiplicité du dernier état propre : en effet, si l'espace propre associé à la valeur propre ϵ_{occ} est dégénéré, et pas totalement rempli, alors l'état $occ + 1$ a la même énergie, et on peut trouver au moins deux orbitales différentes ψ_{occ} telle que la densité associée minimise l'énergie totale.

Pour l'algorithme de Roothaan, on choisit $\tilde{\mathcal{D}}^{n+1} = \mathcal{D}^n$; l'opérateur densité en sortie \mathcal{D}^n est construit selon l'*Aufbau* principe (c'est-à-dire en peuplant les niveaux de plus petite énergie). Si on suppose que le problème est bien posé, alors Cancès [31] montre que l'algorithme de Roothaan peut converger de deux manières possibles :

- Ou bien il converge vers un unique \mathcal{D}^f , et alors le minimum de l'énergie \mathcal{E} est atteint en \mathcal{D}^f .
- Ou bien il converge vers un cycle, i.e. vers un couple $\mathcal{D}^{2f}, \mathcal{D}^{2f+1}$ tel que la solution du problème (V.14) pour l'opérateur de Fock $\mathcal{F}(\mathcal{D}^{2f})$ soit \mathcal{D}^{2f+1} , et inversement. Dans ce cas, ni \mathcal{D}^{2f} ni \mathcal{D}^{2f+1} n'est une solution du problème de minimisation de \mathcal{E} .

Une illustration de ces deux cas est donnée dans la figure V.2. Dans la mesure où nous étudions pour l'instant de petits systèmes (dans ce manuscrit sont présentées des simulations pour un atome, et quelques électrons), cet algorithme a jusqu'à présent convergé vers le minimum de l'énergie. Cela se justifie par le fait que pour de petits systèmes électroniques, le terme non linéaire V_{xc} n'est pas important.

Pour de plus gros systèmes il est nécessaire de faire appel à des algorithmes plus complexes. Nous citons notamment la méthode de Pulay [125], appelée **inversion directe dans l'espace d'itération (DIIS)**, et celle proposée par Cancès et al., **ODA Optimal Damping Algorithm** ([33, 34, 35, 36]). Ces méthodes sont utilisées autant dans l'approximation de Hartree-Fock, que dans le cadre de la DFT. En particulier, Cancès [32] montre que cet algorithme converge inconditionnellement vers le minimum de l'énergie \mathcal{E} dans le cadre de la DFT. Cet algorithme de relaxation des contraintes se présente de la manière suivante :

1. À partir de $\tilde{\mathcal{D}}^n$, former l'hamiltonien $\mathcal{H}[\tilde{\mathcal{D}}^n]$, le diagonaliser, et en déduire \mathcal{D}^{n+1} selon l'*Aufbau* principe. Cela correspond aux étapes HAM, DIS et DIAG.
2. Étape CVG : Utiliser un algorithme de descente pour déterminer $\tilde{\mathcal{D}}^{n+1}$: c'est l'opérateur densité qui minimise l'énergie \mathcal{E} sur le segment $\text{Seg}[\tilde{\mathcal{D}}^n, \mathcal{D}^{n+1}]$:

$$\tilde{\mathcal{D}}^{n+1} = \text{arginf} \left\{ \mathcal{E}[\tilde{\mathcal{D}}], \tilde{\mathcal{D}} \in \text{Seg}[\tilde{\mathcal{D}}^n, \mathcal{D}^{n+1}] \right\}.$$

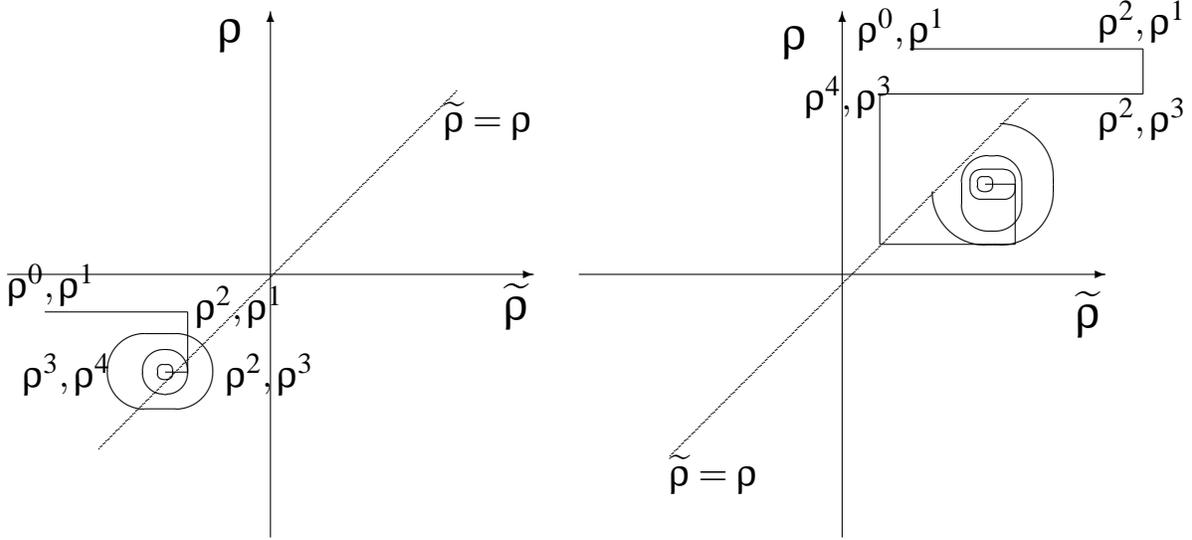


FIG. V.2 – Convergence du système autocohérent (à gauche), et cas d'un système oscillant (à droite) selon l'algorithme de Roothaan.

Il s'agit donc de minimiser $\mathcal{E}[\lambda \tilde{\mathcal{D}}^n + (1 - \lambda) \mathcal{D}^{n+1}]$, $\lambda \in [0, 1]$. Cette énergie, calculée dans l'étape ÉN, se sépare en deux termes : on peut calculer la dérivée par rapport à λ des termes linéaire et coulombien avec un coût raisonnable. Par contre, l'énergie d'échange-corrélation demande une attention plus particulière.

Dans notre algorithme, nous utilisons la méthode de Roothaan, et testons la différence entre la densité d'entrée $\tilde{\rho}^n$ et la densité de sortie ρ^{n+1} construite selon l'*Aufbau* principe.

Dans la partie [V.2.5](#), nous concluons sur l'algorithme utilisé, et introduisons les tests effectués sur la convergence de l'algorithme autocohérent.

Dans l'article de Ismail-Beigi et Arias [94], la méthode de résolution est un algorithme de minimisation de l'énergie \mathcal{L} (V.6) classique, de type plus grande pente, ou gradient conjugué. Dans le cas d'un algorithme de gradient conjugué, on minimise à chaque itération l'énergie selon une direction spécifique. Après avoir évalué l'énergie pour des coefficients d'orbitale C^i , $i = 1, \dots, occ$ donnés (les inconnues à chaque itération), on calcule une direction de recherche, le long de laquelle on va minimiser \mathcal{L} . L'intérêt de cette méthode est que l'on minimise \mathcal{L} selon toutes les orbitales C^i , $i = 1, \dots, occ$ simultanément. Dans [94] sont utilisées les bases d'ondes planes, présentées dans le chapitre II. L'objectif de cet article est de montrer le haut potentiel d'optimisation (structures de blocs) et de parallélisation des tâches pour minimiser \mathcal{L} . Aucun résultat physique n'est présenté, en revanche le code est optimisé de telle sorte qu'une exécution ait un temps de calcul proportionnel à l'inverse du nombre de processeurs utilisés.

Nous détaillons dans la partie suivante les choix pour la mise en œuvre de l'algorithme dont les cinq parties viennent d'être présentées. Dans la première partie, on explicite la discrétisation de l'opérateur potentiel dans une base de collocation. Dans la deuxième, on construit la matrice de rigidité de l'opérateur hamiltonien \mathbb{H}^n . Puis on détermine les N_t plus petites valeurs propres ϵ_i^{n+1} et les orbitales associées ψ_i^{n+1} . Enfin, on forme la nouvelle densité électronique ρ^{n+1} , on calcule l'énergie totale du système \mathcal{E}^n , et on teste la convergence de l'algorithme.

V.2 Étapes de l'algorithme autocohérent

V.2.1) Construction de l'opérateur hamiltonien

Étape HAM

À partir de $L\rho^n$, on construit les potentiels $L V_C^n$ et $L V_{xc}^n$. Si on note $\Omega_{J+\ell} = [0, 1, \dots, 2^{J+\ell} - 1]^3$, on veut connaître les potentiels sur les points de la grille $\{x_{J+\ell, \mathbf{k}} = \mathbf{k}/2^{(J+\ell)}\}_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}}$. Dit autrement, on exprime le potentiel de Kohn et Sham $L V_{KS}^n$ sur une base de collocation de dimension $2^{3(J+\ell)}$. On notera par la suite $\mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2}$, $\tilde{\mathbb{V}}_{J+\ell}^{t_2}$ les espaces associés à deux AMR biorthogonales⁵ périodiques⁶, engendrés par les ensembles de fonctions d'échelle $\Theta_{J+\ell} = \{\Theta_{J+\ell, \mathbf{k}}\}_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}}$ et $\tilde{\Theta}_{J+\ell} = \{\tilde{\Theta}_{J+\ell, \mathbf{k}}\}_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}}$. La projection dans la base $\Theta_{J+\ell}$ sera notée $I_{J+\ell}$. On rappelle que dans la base composée des $\Theta_{J+\ell, \mathbf{k}}^\sharp = 2^{-3(J+\ell)/2} \Theta_{J+\ell, \mathbf{k}}$, les coefficients d'échelle sont exactement les valeurs aux points $x_{J+\ell, \mathbf{k}}$ de la fonction projetée ; la projection $I_{J+\ell}^\sharp L V_{KS}^n$ dans $\mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2}$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \forall \mathbf{r} \in \mathbb{T}, I_{J+\ell}^\sharp L V_{KS}^n(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}} \langle L V_{KS}^n | \tilde{\Theta}_{J+\ell, \mathbf{k}}^\sharp \rangle \Theta_{J+\ell, \mathbf{k}}^\sharp(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}} L V_{KS}^n(x_{J+\ell, \mathbf{k}}) \Theta_{J+\ell, \mathbf{k}}^\sharp(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

La fonction d'échelle duale associée à $\Theta_{J+\ell, \mathbf{k}}^\sharp$ s'écrit $\tilde{\Theta}_{J+\ell, \mathbf{k}}^\sharp = 2^{3(J+\ell)/2} \tilde{\Theta}_{J+\ell, \mathbf{k}}$, afin de garder une normalisation homogène entre les couples de bases $(\Theta_{J+\ell}, \tilde{\Theta}_{J+\ell})$ et $(\Theta_{J+\ell}^\sharp, \tilde{\Theta}_{J+\ell}^\sharp)$. On a d'ores et déjà le potentiel extérieur \tilde{V} approché par une somme de pseudo-potentiels, et coupé par une fenêtre de longueur r_c :

$$\forall \mathbf{r} \in \Omega, \tilde{V}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^K \frac{V_{loc}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha)}{1 + e^{\beta(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha| - r_c)}}.$$

Contracté sur Ω_1 puis projeté sur $\mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2}$, cela donne :

$$\forall \mathbf{r} \in \Omega_1, I_{J+\ell}^\sharp L \tilde{V}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}} L \tilde{V}(x_{J+\ell, \mathbf{k}}) \Theta_{J+\ell, \mathbf{k}}^\sharp(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}} \tilde{V}(L x_{J+\ell, \mathbf{k}}) \Theta_{J+\ell, \mathbf{k}}^\sharp(\mathbf{r}).$$

⁵On distingue l'AMR orthogonale \mathbb{V}_J^1 dans laquelle on diagonalise l'hamiltonien de l'AMR interpolante $\mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2}$ dans laquelle on exprime les potentiels.

⁶La construction d'AMR périodiques de $L^2(\mathbb{T})$ figure à la page 80.

En entrée de l'itération n , on dispose des valeurs aux points de $L\tilde{\rho}^n$:

$$\forall \mathbf{r} \in \mathbb{T}, I_{J+\ell}^\# L\tilde{\rho}^n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}} L\tilde{\rho}^n(x_{J+\ell, \mathbf{k}}) \Theta_{J+\ell, \mathbf{k}}^\#(\mathbf{r}).$$

Les valeurs aux points de la densité forment le second membre de la méthode de collocation utilisée pour déterminer le potentiel coulombien :

$$\forall \mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}, -\frac{1}{L^2} \mathbb{D}_{J+\ell} L V_C^n(x_{J+\ell, \mathbf{k}}) = 4\pi L\rho^n(x_{J+\ell, \mathbf{k}}),$$

où $\mathbb{D}_{J+\ell}$ est la matrice de rigidité du laplacien dans une base d'interpolantes, éventuellement liftées. On utilise alors une des deux méthodes présentées dans le chapitre IV. Dans nos tests, nous avons utilisé la méthode Gmres avec préconditionnement en base d'ondelettes pour calculer la projection de $L V_C^n$ dans $\mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2}$:

$$I_{J+\ell}^\# L V_C^n = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}} L V_C^n(x_{J+\ell, \mathbf{k}}) \Theta_{J+\ell, \mathbf{k}}^\#.$$

Pour le potentiel d'échange-corrélation, on calcule $r_s(\mathbf{k}) = (\frac{3}{4\pi})^{1/3} L\rho^n(x_{J+\ell, \mathbf{k}})^{-1/3}$, ce qui nous donne l'énergie ε_{xc} pour chaque point $x_{J+\ell, \mathbf{k}}$, $\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}$, et alors chaque valeur au point de $L V_{xc}$ s'écrit :

$$L V_{xc}^n(x_{J+\ell, \mathbf{k}}) = L\varepsilon_{xc}(r_s(\mathbf{k})) + L\rho^n(x_{J+\ell, \mathbf{k}}) \frac{\partial L\varepsilon_{xc}}{\partial r}(r_s(\mathbf{k}))$$

On forme alors l'hamiltonien $L\mathcal{H}[L\tilde{\rho}^n]$ (V.5) à l'aide de ces trois projections de potentiels en base de collocation :

$$\begin{aligned} L\mathcal{H}[L\tilde{\rho}^n] &= -\frac{1}{2L^2} \Delta + I_{J+\ell}^\# L V_{KS}^n(\mathbf{r}), \\ I_{J+\ell}^\# L V_{KS}^n(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}} L V_{KS}^n(x_{J+\ell, \mathbf{k}}) \Theta_{J+\ell, \mathbf{k}}^\#(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (\text{V.15})$$

Remarque V.2.1 *On obtient les mêmes coefficients d'échelle lorsqu'on développe le potentiel de Kohn et Sham dans une base interpolante liftée. En effet, à partir de l'expression (V.15), on doit calculer chaque coefficient $\langle I_{J+\ell}^\# L V_{KS}^n, \tilde{\Theta}_{J+\ell, \mathbf{k}'}^{\tilde{m}} \rangle$, où $\tilde{\Theta}_{J+\ell, \mathbf{k}'}^{\tilde{m}}$ est la fonction d'échelle duale liftée d'ordre \tilde{m} . Le calcul conduit à :*

$$\langle I_{J+\ell}^\# L V_{KS}^n, \tilde{\Theta}_{J+\ell, \mathbf{k}'}^{\tilde{m}} \rangle = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}} L V_{KS}^n(x_{J+\ell, \mathbf{k}}) \langle \Theta_{J+\ell, \mathbf{k}}^\#, \tilde{\Theta}_{J+\ell, \mathbf{k}'}^{\tilde{m}} \rangle = L V_{KS}^n(x_{J+\ell, \mathbf{k}'}).$$

L'expression dans la base de collocation donne donc directement accès aux coefficients dans la base liftée. On peut utiliser un solveur de l'équation de Poisson dans une base d'interpolantes liftées, qui donne un meilleur résultat de convergence.

V.2.2) Matrice de rigidité de l'hamiltonien

Étape DIS

On peut maintenant discrétiser les équations de Kohn et Sham en formant la matrice de rigidité associée à ${}^L\mathcal{H}[{}^L\tilde{\rho}^n]$. On cherche les N_t orbitales ${}^L\Psi_i^{n+1}$ dans l'espace $\mathbb{V}_J^{t_1}$ d'une AMR orthogonale de $L^2(\mathbb{T})$. Pour les projections dans $\mathbb{V}_J^{t_1}$, on abandonne la notation n relative à l'itération.

$$\mathbb{P}_J^{t_1} {}^L\Psi_i^{n+1} = {}^L\Psi_i^J = \sum_{\mathbf{k}} c_{J,\mathbf{k}}^i \Phi_{J,\mathbf{k}}. \quad (\text{V.16})$$

Remarque V.2.2 *Les solutions du problème approché sont cherchées dans $\mathbb{V}_J^{t_1}$, espace engendré par des fonctions de base orthogonales. Dans la mesure où les orbitales $\{\Psi_i^{n+1}\}$ sont orthogonales, cette hypothèse se révèle pratique ; l'utilisation des ondelettes de Daubechies s'avère de plus être appropriée, car elles permettent de calculer rapidement les différents termes, pour une précision élevée. C'est pourquoi on les retrouve dans le calcul de structures électroniques [71], [153], [145]. À ma connaissance le seul groupe ayant utilisé des bases biorthogonales, formé par Arias, Cho, Joannopoulos et de collaborateurs [7, 6, 63], a utilisé une base d'ondelettes interpolantes, afin de disposer directement des valeurs aux points des orbitales, et ainsi traiter aisément les non linéarités de l'opérateur.*

En notant C_J^i le vecteur de coefficients $\{c_{J,\mathbf{k}}^i\}_{\mathbf{k} \in \Omega_J}$ de l'orbitale ${}^L\Psi_i^J$, on obtient alors à partir de la forme bilinéaire $h_{\tilde{\rho}^n}$ définie par (V.12) la formulation matricielle suivante :

$$\begin{aligned} \mathbb{H}^n C_J^i &= \varepsilon_i^{n+1} C_J^i, \\ [\mathbb{A} + \mathbb{B}^n] C_J^i &= \varepsilon_i^{n+1} C_J^i, \\ \mathbb{A}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} &= \frac{1}{2L^2} \int_{\Omega_1} \nabla \Phi_{J,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \nabla \Phi_{J,\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \\ \mathbb{B}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^n &= \int_{\Omega_1} \Phi_{J,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) I_{J+\ell}^\# {}^L V_{KS}^n(\mathbf{r}) \Phi_{J,\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned}$$

La matrice de rigidité du laplacien en trois dimensions \mathbb{A} a été explicitée dans la partie IV.1, page 87.

Nous avons plusieurs manières de calculer $\mathbb{B}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^n$. Une première manière, issue des travaux de Sweldens et Piessens [141], Dahmen et Micchelli [51], consisterait à projeter le potentiel dans l'espace $\mathbb{V}_J^{t_1}$:

$$v_{J,\mathbf{k}}^{t_1} = \langle I_{J+\ell}^\# {}^L V_{KS}^n | \Phi_{J,\mathbf{k}} \rangle, \quad \forall \mathbf{k} \in \Omega_J.$$

On utiliserait alors des formules de quadrature selon l'article de Sweldens et Piessens [141], pour en déduire :

$$\begin{aligned} \mathbb{B}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^n &= \iint_{\Omega_1^2} \mathcal{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Phi_{J,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \Phi_{J,\mathbf{k}'}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &= \sum_{\mathbf{k}'' \in \Omega_J} v_{J,\mathbf{k}''}^{t_1} \int_{\Omega_1} \Phi_{J,\mathbf{k}''}(\mathbf{r}) \Phi_{J,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \Phi_{J,\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ \mathcal{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= I_J^\# {}^L V_{KS}^n(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \end{aligned}$$

On appelle \mathcal{K} le noyau de l'opérateur $I_{J+\ell}^\sharp L V_{KS}^n$. Cela nécessite alors la connaissance des intégrales des produits de trois fonctions d'échelles de $\mathbb{V}_J^{t_1}$, encore appelées coefficients de connection dans la littérature. Ces intégrales représentent le recouvrement de trois fonctions de base, plus ou moins important en fonction du support et de la localisation spatiale de chacune de ces trois fonctions. C'est cette méthode qui a été utilisée par P. Fischer [67, 68] et Morissette et al. [118].

Dans notre méthode, nous tenons à garder le potentiel exprimé dans la base interpolante de $\mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2}$. Le terme ${}^G\mathbb{B}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ (G pour Galerkin) peut alors être calculé de la manière suivante :

$${}^G\mathbb{B}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^n = 2^{-3(J+\ell)/2} \sum_{\mathbf{m} \in \Omega_{J+\ell}} L V_{KS}^n(x_{J+\ell, \mathbf{v}}) \int_{\Omega_1} \Phi_{J, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) \Theta_{J+\ell, \mathbf{m}}(\mathbf{r}) \Phi_{J, \mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Si l'on appelle $\mathbf{T}_{J, J+\ell}$ la matrice de ces intégrales,

$$\mathbf{T}_{J, J+\ell}(\mathbf{k} - 2^{-\ell} \mathbf{m}, \mathbf{k}' - 2^{-\ell} \mathbf{m}) = \int_{\Omega_1} \Phi_{J, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) \Theta_{J+\ell, \mathbf{m}}(\mathbf{r}) \Phi_{J, \mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (\text{V.17})$$

alors on peut l'écrire comme le produit tensoriel de trois matrices bidimensionnelles $T_{J, J+\ell}$:

$$\forall \mathbf{k}, \mathbf{k}' \in \Omega_J, \quad \mathbf{T}_{J, J+\ell}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \check{T}_{0, \ell}(k_1, k'_1) \check{T}_{0, \ell}(k_2, k'_2) \check{T}_{0, \ell}(k_3, k'_3),$$

$\check{T}_{0, \ell}$ étant la 2^J -périodisation selon deux directions du filtre $T_{0, \ell}$:

$$\begin{aligned} \check{T}_{0, \ell}(k, k') &= \sum_{\mathbf{v}, \mu \in \mathbb{Z}} T_{0, \ell}(k + 2^J \mathbf{v}, k' + 2^J \mu), \\ T_{0, \ell}(k, k') &= \int_{\mathbb{R}} \phi(x - k) \theta(2^\ell x) \phi(x - k') dx. \end{aligned} \quad (\text{V.18})$$

On peut calculer $T_{0, \ell}$ en se ramenant à la recherche d'un point fixe [123], ou de vecteur propre [51].

Le nombre de coefficients non nuls de $\mathbf{T}_{J, J+\ell}$ est cubique par rapport au support de $T_{0, \ell}$ (V.18). L'utilisation d'une formule de Galerkin semble alors compromise, si l'on veut garder une complexité raisonnable par rapport aux supports des filtres. Nous présentons dans le chapitre suivant un exemple d'utilisation d'une telle matrice, pour calculer l'énergie potentielle de l'oscillateur harmonique. Ce modèle de l'oscillateur harmonique permet, par des propriétés de séparabilité du potentiel et de la fonction d'onde, de nous ramener à un calcul en une dimension. Cette évaluation donne un moyen de comparaison entre notre méthode - que nous présentons plus bas - et une formulation de Galerkin.

En effet nous avons choisi, pour garder une complexité linéaire par rapport à la taille des supports des fonctions de base, d'exprimer d'abord $I_{J+\ell}^\sharp L V_{KS}^n L \Psi_i^J$ sur la base des fonctions interpolantes t_2 , puis de passer à la base t_1 en appliquant un opérateur de changement de base présenté dans l'annexe A. L'application de l'opérateur potentiel à une orbitale (i.e. la construction de la matrice de rigidité \mathbb{B}^J) se décompose alors en trois étapes :

- Changement de base : on exprime l'orbitale $L \Psi_i^J$ dans l'AMR interpolante $\mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2}$ ou dans l'espace dual $\tilde{\mathbb{V}}_{J+\ell}^{t_2}$.
- On effectue le produit de $I_{J+\ell}^\sharp L V_{KS}^n$ par l'orbitale exprimée dans $\mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2}$ (ou $\tilde{\mathbb{V}}_{J+\ell}^{t_2}$).

- On repasse dans l'espace $\mathbb{V}_J^{t_1}$ en projetant le produit précédent contre les fonctions de base Φ_J .

Ce schéma de changement de base pour appliquer le potentiel revient à faire une méthode de collocation sur les potentiels. L'intérêt est que l'on diagonalise \mathbb{H}^n dans une base orthogonale, et l'on n'a pas donc à traiter le problème de la matrice de recouvrement. Nous utilisons également pour t_1 des familles de Coiflets. Puisque nous quittons le formalisme de Galerkin, on perd le critère variationnel de minimisation de l'énergie : nous ne sommes plus assurés que les énergies propres ε_i^{n+1} et l'énergie totale \mathcal{E} pour une discrétisation donnée J soient supérieures aux énergies dans le cas continu.

On introduit pour ces changements de base les opérateurs suivants :

Définition V.2.3 (Opérateurs de changements de base) Soit $\mathbb{V}_J^{t_1}$ l'espace de dimension 2^{3J} associé à une AMR orthogonale de $L^2(\mathbb{T})$, et soit $\Phi_J = \{\Phi_{J,\mathbf{k}}\}_{\mathbf{k} \in \Omega_J}$ la base de fonctions d'échelle de $\mathbb{V}_J^{t_1}$.

Soient $\mathbb{V}_J^{t_2}$ et $\tilde{\mathbb{V}}_J^{t_2}$ des espaces de deux AMR biorthogonales, de bases $\Theta_J = \{\Theta_{J,\mathbf{k}}\}_{\mathbf{k} \in \Omega_J}$ et $\tilde{\Theta}_J = \{\tilde{\Theta}_{J,\mathbf{k}}\}_{\mathbf{k} \in \Omega_J}$.

On définit par $X_\ell^{t_1,t_2} \in \mathcal{M}_{\Omega_{J+\ell},\Omega_J}(\mathbb{R})$ la matrice permettant de projeter une fonction de $\mathbb{V}_J^{t_1}$ dans $\mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2}$. Un coefficient de cette matrice est de la forme :

$$\forall \mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}, \mathbf{k}' \in \Omega_J, X_\ell^{t_1,t_2}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \int_{\Omega_1} \Phi_{J,\mathbf{k}'} \tilde{\Theta}_{J+\ell,\mathbf{k}}.$$

On introduit alors l'opérateur X , qui à toute fonction de $\mathbb{V}_J^{t_1}$ associe une fonction de $\mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2}$:

$$\begin{aligned} X : \mathbb{V}_J^{t_1} &\longrightarrow \mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2} \\ f_1 &\longmapsto f_2, \end{aligned}$$

tel que pour $f_1 = \sum_{\mathbf{v} \in \Omega_J} c_{J,\mathbf{v}}^1 \Phi_{J,\mathbf{v}}$, f_2 soit égal à : $f_2 = X f_1 = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}} \sum_{\mathbf{v} \in \Omega_J} c_{J,\mathbf{v}}^1 X_\ell^{t_1,t_2}(\mathbf{v}, \mathbf{k}) \Theta_{J,\mathbf{k}}$.

De la même manière, la matrice de passage $Z_\ell^{t_2,t_1}$ de $\mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2}$ dans $\mathbb{V}_J^{t_1}$ est de la forme :

$$\forall \mathbf{k} \in \Omega_J, \mathbf{k}' \in \Omega_{J+\ell}, Z_\ell^{t_2,t_1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \int_{\Omega_1} \Theta_{J+\ell,\mathbf{k}'} \Phi_{J,\mathbf{k}}.$$

L'opérateur Z est défini par :

$$\begin{aligned} Z : \mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2} &\longrightarrow \mathbb{V}_J^{t_1} \\ f_2 &\longmapsto f_1, \end{aligned}$$

et associe pour chaque f_2 de la forme $\sum_{\mathbf{v} \in \Omega_{J+\ell}} c_{J+\ell,\mathbf{v}}^2 \Theta_{J+\ell,\mathbf{v}}$ une fonction

$$f_1 = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_J} \sum_{\mathbf{v} \in \Omega_{J+\ell}} c_{J+\ell,\mathbf{v}}^2 Z_\ell^{t_2,t_1}(\mathbf{v}, \mathbf{k}) \Phi_{J,\mathbf{k}}.$$

Le calcul des matrices $X_\ell^{t_1,t_2}$ et $Z_\ell^{t_2,t_1}$ est détaillé dans l'annexe A. On garde le choix d'exprimer l'orbitale $L\psi_i$ dans $\mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2}$ ou $\tilde{\mathbb{V}}_{J+\ell}^{t_2}$, et nous étudions les deux possibilités dans un cas

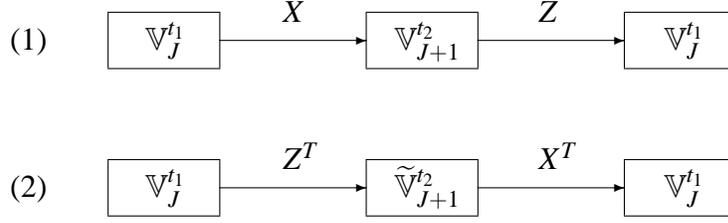


FIG. V.3 – Opérateurs de projection d’une fonction de $\mathbb{V}_J^{t_1}$ dans (1) la base primale interpolante $\Theta_{J+\ell}$ ou (2) la base duale $\tilde{\Theta}_{J+\ell}$, puis retour à $\mathbb{V}_J^{t_1}$.

simple, l’oscillateur harmonique (section VI.1.1)). Ces changements de base sont schématisés dans la figure V.3. Les opérateurs de changement de base ont été définis entre bases normalisées en norme L^2 . Cependant, on utilise ici la base de collocation $\Theta_{J+\ell}^\sharp$. On définit alors un opérateur de normalisation permettant de passer de $\Theta_{J+\ell}$ à $\Theta_{J+\ell}^\sharp$:

Définition V.2.4 (Opérateur de normalisation) Soit $\{\mathbb{V}_J^{t_2}, \tilde{\mathbb{V}}_J^{t_2}\}$ un couple d’AMR biorthogonales interpolantes. On définit la projection sur la base $\Theta_{J,\mathbf{k}}$ de $\mathbb{V}_J^{t_2}$ par :

$$\forall f \in C^0(\mathbb{T}), \quad I_J f = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_J} f_{J,\mathbf{k}} \Theta_{J,\mathbf{k}}.$$

Les coefficients $f_{J,\mathbf{k}}$ valent $2^{-3J/2} f(x_{J,\mathbf{k}})$. En posant $\Theta_{J,\mathbf{k}}^\sharp = 2^{-3J/2} \Theta_{J,\mathbf{k}}$, alors l’écriture de cette projection dans la base Θ_J^\sharp s’écrit :

$$\forall f \in C^0(\mathbb{T}), \quad I_J^\sharp f = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_J} f(x_{J,\mathbf{k}}) \Theta_{J,\mathbf{k}}^\sharp.$$

Soit N_J l’opérateur permettant de passer de Θ_J à la base Θ_J^\sharp . La relation entre les deux bases implique :

$$\forall f \in C^0(\mathbb{T}), \quad I_J^\sharp f = N_J I_J f.$$

La matrice associée à l’opérateur N_J sera notée D_J . D_J appartient à $\mathcal{M}_{2^{3J}, 2^{3J}}(\mathbb{R})$, et c’est la matrice diagonale égale à $2^{3J/2}$ fois l’identité.

L’opérateur d’interpolation I_J est unique, nous distinguons néanmoins par \sharp la normalisation de la base, afin de détailler complètement les différentes étapes de normalisation dans notre implémentation. À l’aide de ces différents opérateurs, on peut donc formaliser les différentes méthodes pour calculer un élément de la matrice de rigidité \mathbb{B}^n .

Méthode 1

On projette ${}^L\Psi_i^J$ dans l’espace $\mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2}$ des fonctions interpolantes :

$$I_{J+\ell}^\sharp {}^L\Psi_i = N_{J+\ell} X {}^L\Psi_i^J.$$

Si on note $F = \{ {}^L \Psi_i(x_{J+\ell, \mathbf{k}}) \}_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}}$, cela se traduit en terme de coefficients par :

$$F = D_{J+\ell} X_\ell^{t_1, t_2} C_J^i$$

On multiplie ensuite point par point les valeurs aux points de l'orbitale $I_{J+\ell}^\# {}^L \Psi_i$ par les valeurs aux points du potentiel $I_{J+\ell}^\# {}^L V_{KS}^n$:

$$I_{J+\ell}^\# {}^L V_{KS}^n I_{J+\ell}^\# \Psi_i^J = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}} {}^L V_{KS}^n(x_{J+\ell, \mathbf{k}}) {}^L \Psi_i(x_{J+\ell, \mathbf{k}}) \Theta_{J, \mathbf{k}}^\#$$

ce qui revient à calculer les coefficients de la projection $I_{J+\ell}^\# {}^L V_{KS}^n \Psi_i^J$. On note ici qu'on pourrait aussi calculer la projection du produit ${}^L V_{KS}^n \Psi_i^J$ sur la base duale $\tilde{\Theta}_{J+\ell}^\#$, base de Dirac. Cependant, le calcul n'est pas intéressant, puisqu'il nécessite d'évaluer l'intégrale du produit de trois fonctions d'échelle interpolantes.

De $I_{J+\ell}^\# {}^L V_{KS}^n \Psi_i^J$, on passe dans l'espace $\mathbb{V}_J^{t_1}$, en projetant cette fonction sur chaque $\Phi_{J, \mathbf{k}}$:

$$\langle I_{J+\ell}^\# {}^L V_{KS}^n \Psi_i^J | \Phi_{J, \mathbf{k}} \rangle = 2^{-3(J+\ell)/2} \sum_{\mathbf{v} \in \Omega_J} {}^L V_{KS}^n(x_{J+\ell, \mathbf{v}}) {}^L \Psi_i(x_{J+\ell, \mathbf{v}}) \int_{\Omega_1} \Theta_{J, \mathbf{v}}(\mathbf{r}) \Phi_{J, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

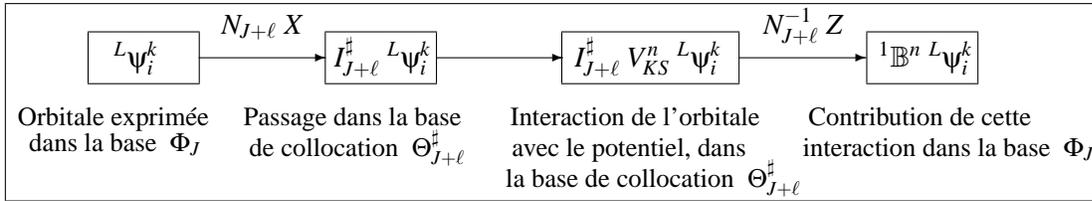
Cela revient donc à effectuer un changement de base, de $\mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2}$ à $\mathbb{V}_J^{t_1}$, et donc à appliquer l'opérateur Z introduit dans la définition précédente A.0.2. On considère l'opérateur approché :

$${}^1 \mathbb{B}^n = N_{J+\ell}^{-1} Z \left(I_{J+\ell}^\# {}^L V_{KS}^n \right) N_{J+\ell} X.$$

En terme de coefficients, en posant $V^n = \{ {}^L V_{KS}^n(x_{J+\ell, \mathbf{k}}) \}_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}}$, l'application de l'opérateur ${}^1 \mathbb{B}^n$ au vecteur C_J^i se fait par :

$${}^1 \mathbb{B}^n C_J^i = D_{J+\ell}^{-1} Z_\ell^{t_2, t_1} V^n D_{J+\ell} X_\ell^{t_1, t_2} C_J^i = D_{J+\ell}^{-1} Z_\ell^{t_2, t_1} V^n F.$$

L'application de l'opérateur potentiel à une orbitale de $\mathbb{V}_J^{t_1}$ se schématise alors de la manière suivante :



Comme cela est indiqué en annexe, on peut appliquer les matrices $Z_\ell^{t_2, t_1}$ et $X_\ell^{t_1, t_2}$ avec un coût linéaire par rapport au nombre de points de la discrétisation 2^{3J} . Le préfacteur dépend linéairement du support des filtres des fonctions d'échelle des familles t_1 et t_2 .

Wei et Chou [153] utilisent une méthode similaire pour appliquer l'opérateur à une orbitale, comme cela est expliqué dans l'article de Arias [6]. La différence par rapport à notre implémentation réside dans le fait qu'ils effectuent les deux changements de base à l'aide de formules de quadratures, et non avec les filtres exacts que nous proposons ici. Nous étudions la précision et l'ordre de la méthode, et en particulier l'impact du raffinement ℓ , dans la section

VI.1.1), page 140.

Méthode 2

La deuxième possibilité est de passer dans la base de fonctions d'échelle duales :

$$\tilde{I}_{J+l}^\# L\Psi_i = N_{J+l}^{-1} Z^T L\Psi_i^J.$$

À partir de C_J^i , on obtient donc le vecteur de coefficients $\tilde{F} = \{ \langle L\Psi_i | \Theta_{J+l,\mathbf{k}}^\# \rangle \}_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+l}}$:

$$\tilde{F} = D_{J+l}^{-1} (Z_{\ell}^{t_2, t_1})^T C_J^i.$$

On a projeté l'orbitale dans la base des fonctions d'échelle duales. La multiplication par le potentiel peut alors se calculer soit dans l'espace primal $\mathbb{V}_{J+l}^{t_2}$, soit dans l'espace dual $\mathbb{V}_{J+l}^{t_2}$. On a donc le choix entre le calcul de

$$\langle I_{J+l}^\# L V_{KS}^n \tilde{I}_{J+l}^\# L\Psi_i | \Theta_{J+l,\mathbf{k}}^\# \rangle \quad \text{ou} \quad \langle I_{J+l}^\# L V_{KS}^n \tilde{I}_{J+l}^\# L\Psi_i | \tilde{\Theta}_{J+l,\mathbf{k}}^\# \rangle,$$

mais un simple calcul montre que ces deux produits scalaires ont la même valeur, au facteur 2^{3J} près :

$$\langle I_{J+l}^\# L V_{KS}^n \tilde{I}_{J+l}^\# L\Psi_i | \Theta_{J+l,\mathbf{k}}^\# \rangle = L V_{KS}^n(x_{J+l,\mathbf{k}}) \tilde{F}_{\mathbf{k}} \quad (\text{V.19})$$

$$\langle I_{J+l}^\# L V_{KS}^n \tilde{I}_{J+l}^\# L\Psi_i | \tilde{\Theta}_{J+l,\mathbf{k}}^\# \rangle = 2^{3J} L V_{KS}^n(x_{J+l,\mathbf{k}}) \tilde{F}_{\mathbf{k}}. \quad (\text{V.20})$$

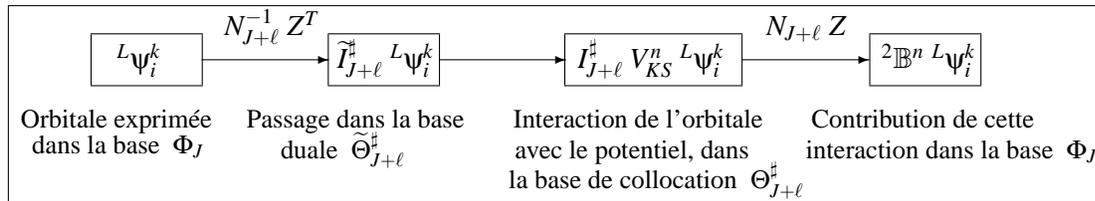
Dans le cas où l'on exprime le produit dans l'espace primal, c'est-à-dire que l'on calcule la projection de $I_{J+l}^\# L V_{KS}^n \tilde{I}_{J+l}^\# L\Psi_i$ selon la base $\tilde{\Theta}_{J+l}^\#$, on obtient l'expression :

$$I_{J+l}^\# L V_{KS}^n L\Psi_i^J = 2^{3J} \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+l}} L V_{KS}^n(x_{J+l,\mathbf{k}}) \tilde{F}_{\mathbf{k}} \Theta_{J+l,\mathbf{k}}^\#.$$

Pour évaluer l'interaction du potentiel sur une fonction de la base Φ_J , on applique le changement de base Z . L'opérateur potentiel est alors de la forme :

$${}^2\mathbb{B}^n = N_{J+l} Z \left(I_{J+l}^\# L V_{KS}^n \right) N_{J+l}^{-1} Z^T.$$

Pour appliquer le potentiel à une orbitale, on suit le schéma suivant :



Si l'on considère maintenant le choix (V.19), on évalue l'interaction avec le potentiel sur la base duale $\tilde{\Theta}_{J+l}^\#$:

$$\tilde{I}_{J+l}^\# L V_{KS}^n L\Psi_i^J = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+l}} L V_{KS}^n(x_{J+l,\mathbf{k}}) \tilde{F}_{\mathbf{k}} \tilde{\Theta}_{J+l,\mathbf{k}}^\#.$$

Cela signifie que l'on se place sur la base des Dirac pour calculer le produit, puis on repasse dans la base de $\mathbb{V}_J^{t_1}$ par changement de base, pour obtenir

$${}^3\mathbb{B}^n = N_{J+\ell} X^T \left(I_{J+\ell}^\# \ L V_{KS}^n \right) N_{J+\ell}^{-1} Z^T.$$

La base des Dirac $\tilde{\Theta}_{J+\ell}^\#$ est trop pauvre pour que l'on puisse y exprimer précisément l'application du potentiel. Les tests numériques vont d'ailleurs dans ce sens. C'est pourquoi nous abandonnons cette méthode, et nous ne nous intéressons aux approximations ${}^1\mathbb{B}^n$ et ${}^2\mathbb{B}^n$ de l'opérateur potentiel. Dans le chapitre VI, la première section est destinée à évaluer l'ordre de ces différentes approximations de \mathbb{B}^n . Nous utilisons pour cela un premier opérateur hamiltonien linéaire, et pour lequel le potentiel est de régularité C^∞ : l'oscillateur harmonique. Puis nous étudions le cas de l'hydrogène, pour lequel le potentiel est singulier et l'orbitale moins régulière : ici, l'ordre de la méthode est limitée par la régularité de l'orbitale.

Arias et ses collaborateurs ont procédé autrement pour discrétiser le problème. Ils utilisent des bases interpolantes de type Deslauriers-Dubuc (présentées dans le chapitre III) pour exprimer les orbitales, ce qui transforme les équations de Kohn et Sham en un problème aux valeurs propres généralisé. Pour éviter cette formulation, ils effectuent un changement de variable, par lequel on se ramène à rechercher les vecteurs propres d'une matrice sans contrainte d'orthogonalité [8]. L'article de Lippert, Arias et Edelman [111] décrit la construction de la base interpolante. Nous avons vu dans le chapitre III que l'ondelette ζ associée à la fonction d'échelle interpolante θ est égale à $\zeta(\cdot - k) = \theta(2 \cdot - k)$. En utilisant cette propriété, la base est construite en subdivisant l'intervalle (i.e. le cube en trois dimensions) à l'intérieur duquel les variations des coefficients d'échelle sont importantes. L'application à la DFT est donnée dans l'article de Engeness et Arias [63]. À la différence de notre implémentation, ils utilisent une approximation appelée *smearred nuclei*, dans laquelle on ne considère pas les noyaux comme des *points*, mais comme des *boules* : le potentiel de chaque noyau est multiplié par une gaussienne, décrivant la région de présence du noyau. Dans les simulations montrées dans cet article, on présente les performances de l'algorithme en simulant les atomes de calcium et d'aluminium. Ils utilisent l'énergie d'échange-corrélation ε_{xc} de Vosko et al. [152, 151], et un pseudo-potential dont la méthode de construction est présentée succinctement dans l'article [126]. Dans la mesure où nous n'obtenons pas des énergies physiques réalistes, nous ne pouvons pour l'instant pas comparer nos résultats avec ceux de l'article [63].

V.2.3) Détermination des plus petites énergies propres

Étape DIAG

On cherche dans cette étape les N_t plus petites valeurs propres (au sens algébrique) de la matrice de rigidité de l'hamiltonien :

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

où C_J^i correspond aux coefficients de chaque orbitale projetée sur $\mathbb{V}_J^{t_1}$: $\mathbb{P}_J^{t_1} L\Psi_i^{n+1} = L\Psi_i^J$. Les énergies ε_i^{n+1} valent :

$$\varepsilon_i^{n+1} = \frac{\langle L\Psi_i^J, \mathbb{H}^n L\Psi_i^J \rangle}{\langle L\Psi_i^J, L\Psi_i^J \rangle},$$

et sont la somme de l'énergie cinétique $\tilde{e}_{cin_i}^J$ et de l'énergie potentielle $\tilde{e}_{p_i}^J$. L'énergie cinétique se calcule directement avec la matrice de rigidité \mathbb{A} du laplacien adimensionnalisé :

$$\tilde{e}_{cin_i}^J = \frac{(C_J^i)^T \mathbb{A} C_J^i}{(C_J^i)^T C_J^i}.$$

Le potentiel ${}^L V_{KS}^n$ étant discrétisé dans une base de collocation, l'énergie potentielle va être de la forme :

$$\tilde{e}_{p_i}^J = \frac{(C_J^i)^T \mathbb{B}^n C_J^i}{(C_J^i)^T C_J^i}.$$

On part de l'orbitale ${}^L \psi_i^J$ de coefficients C_J dans la base $\mathbb{V}_J^{t_1}$. On a alors deux possibilités de calculer son énergie potentielle, en fonction des deux approximations possibles de la matrice de rigidité du potentiel :

Méthode 1

Dans la première approche, la matrice de rigidité s'écrit :

$${}^1 \mathbb{B}^n = N_{J+l}^{-1} Z \left(I_{J+l}^\# {}^L V_{KS}^n \right) N_{J+l} X.$$

Avec V^n le vecteur de coefficients associé à la décomposition $I_{J+l}^\# {}^L V_{KS}^n$ à l'itération n , on écrit l'énergie potentielle de l'orbitale ${}^L \psi_i$:

$$\begin{aligned} {}^1 \tilde{e}_{p_i}^J &= \frac{(C_J^i)^T {}^1 \mathbb{B}^n C_J^i}{\langle C_J^i | C_J^i \rangle} \\ &= \frac{(C_J^i)^T D_{J+l}^{-1} Z_\ell^{t_2, t_1} V^n D_{J+l} X_\ell^{t_1, t_2} C_J^i}{(C_J^i)^T D_{J+l}^{-1} Z_\ell^{t_2, t_1} D_{J+l} X_\ell^{t_1, t_2} C_J^i} \\ &= \frac{\left(D_{J+l}^{-1} (Z_\ell^{t_2, t_1})^T C_J^i \right)^T V^n D_{J+l} X_\ell^{t_1, t_2} C_J^i}{\left(D_{J+l}^{-1} (Z_\ell^{t_2, t_1})^T C_J^i \right)^T D_{J+l} X_\ell^{t_1, t_2} C_J^i}. \end{aligned}$$

On remarque ici que le diviseur $\langle C_J^i | C_J^i \rangle$ se calcule de la même manière que le dividende. On reste homogène dans le produit scalaire $\langle \cdot | \cdot \rangle$ pour évaluer les deux termes du quotient.

Remarque V.2.5 Si on avait utilisé une expression directe de \mathbb{B}^n sous forme d'intégrale de produits de trois fonctions de base, alors le produit scalaire figurant dans l'énergie potentielle aurait été le produit scalaire L^2 : on aurait eu comme dividende $\| {}^L \psi_i^{n+1} \|_2^2 = \frac{1}{L^3}$.

De plus, on peut réduire cette expression, en rappelant des notations utilisées dans la sous-section précédente : $F = D_{J+l} X_\ell^{t_1, t_2} C_J^i$ et $\tilde{F} = D_{J+l}^{-1} (Z_\ell^{t_2, t_1})^T C_J^i$ correspondent respectivement aux valeurs aux points de ${}^L \psi_i^J$, et à ses coefficients dans la base duale $\langle {}^L \psi_i^J | \tilde{\Theta}_{J+l, \mathbf{k}}^\# \rangle$. On approche donc $\tilde{e}_{p_i}^J$ par :

$${}^1 \tilde{e}_{p_i}^J = \frac{\tilde{F}^T V^n F}{\tilde{F}^T F}.$$

Ici, le diviseur est directement $\tilde{F}^T F$, car on exprime les deux fonctions du produit scalaire dans les deux bases biorthogonales $\Theta_{J+l}^\#$ et $\tilde{\Theta}_{J+l}^\#$.

Remarque V.2.6 Si l'on considère l'opérateur approché

$${}^3\mathbb{B}^n = N_{J+\ell} X^T \begin{pmatrix} I_{J+\ell}^\# & {}^L V_{KS}^n \end{pmatrix} N_{J+\ell}^{-1} Z^T,$$

issu du calcul de l'interaction du potentiel avec l'orbitale dans la base interpolante duale, et que l'on évalue l'énergie potentielle associée, on trouve :

$${}^3\tilde{e}_{p_i}^J = \frac{F^T V^n \tilde{F}}{F^T \tilde{F}},$$

qui est la transposée du calcul de ${}^1\tilde{e}_{p_i}^J$. On peut donc associer à deux constructions différentes de la matrice de rigidité la même énergie. Nous privilégions la construction 1, dans laquelle on exprime l'orbitale dans la base de collocation $\mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2}$. Ainsi, on reste homogène avec le calcul de la nouvelle densité ρ^{n+1} . Les tests du chapitre précédent ont montré dans le cas du laplacien qu'il valait mieux se placer sur la base primale pour exprimer la solution.

Méthode 2

On rappelle la deuxième forme d'approximation de la matrice de rigidité :

$${}^2\mathbb{B}^n = N_{J+\ell} Z \begin{pmatrix} I_{J+\ell}^\# & {}^L V_{KS}^n \end{pmatrix} N_{J+\ell}^{-1} Z^T.$$

En utilisant la même démarche que dans la méthode 1, on trouve que l'énergie potentielle s'écrit :

$${}^2\tilde{e}_{p_i}^J = \frac{\tilde{F}^T \begin{pmatrix} I_{J+\ell}^\# & V^n \end{pmatrix} \tilde{F}}{\tilde{F}^T \tilde{F}}.$$

Nous montrons dans le chapitre suivant les tests numériques relatifs à ce choix de matrice de rigidité. Il apparaîtra que la deuxième méthode d'évaluation de l'énergie potentielle est d'ordre quadratique en m_1 , i.e. du même ordre que l'évaluation de l'énergie cinétique.

Après avoir exprimé le calcul des énergies en fonction de l'expression de la matrice de rigidité, on présente l'algorithme de diagonalisation. Nous utilisons une routine de la librairie ARPACK, dont l'algorithme est connu sous le nom de IRAM (Implicit Restarted Arnoldi Method). Dans le paragraphe suivant, nous présentons brièvement cette méthode, et la comparons avec une autre méthode très utilisée dans le calcul de structures électroniques : la méthode de Davidson.

Implicit Restarted Arnoldi Method (IRAM)

Dans notre formalisme, la matrice est symétrique, réelle. Plusieurs méthodes de diagonalisation existent, les plus répandues étant celles de Lanczos et Davidson. On note ici A la matrice carrée pour laquelle on veut déterminer N_t éléments propres. On construit une projection de cette matrice $\bar{H}_m \in \mathcal{M}_{m,m}$ dans une base orthonormée $\mathcal{V}_m = \{v_1, \dots, v_m\}$, qui est une matrice de Hessenberg. On présente la construction de cette matrice dans l'encadré suivant par $[H, \mathcal{V}] = \text{Arnoldi}(H, v_1, A, 0, m)$.

```

[H, v] = Arnoldi (H, v, A, l, m)      ! H projection de la mat-
                                     ! rice A dans la base v

Pour j = l+1, m
  v[j+1] = A v[j]
  Pour i = 1, j
    H[i, j] = <v[i] A v[j] >
    v[j+1] = v[j+1] - H[i, j] v[i]
  Finpour
  H[j+1, j] = || v[j+1] ||
  v[j+1] = v[j+1] / H[j+1, j]
Finpour

```

En construisant successivement les m vecteurs v_j à partir de v_0 selon :

$$v_{j+1} = Av_j - \sum_{i=1}^j \langle v_i A v_j \rangle v_i, \quad v_{j+1} = \frac{v_{j+1}}{\|v_{j+1}\|},$$

on obtient l'égalité en terme d'espaces $A\mathcal{V}_m = \mathcal{V}_m \bar{H}_m + re_m^T = \mathcal{V}_{m+1} H_m$, et \mathcal{V}_m est une base orthonormée de l'espace de Krylov $\mathcal{K}_m(v_1, A) = \text{Vect}(v_1, Av_1, \dots, A^{m-1}v_1)$, $r \in \mathbb{R}^n$ et $\mathcal{V}_m^T r = 0$. La norme de r est égale au résidu de l'approximation des valeurs propres de A par celles de \bar{H}_m .

L'idée de Sorensen [136] est ensuite de recommencer l'algorithme en donnant un meilleur générateur de l'espace de Krylov. Pour cela, on calcule (par une factorisation QR par exemple) les éléments propres de \bar{H}_m . Parmi ces éléments propres, on en désire N_t : on effectue alors un shift dans H_m par une série de factorisations QR , afin d'éliminer toutes les composantes sur les vecteurs e_i des vecteurs propres qui ne nous intéressent pas dans la matrice. À chaque itération, on choisit donc la partie du spectre de H_m qui nous intéresse par une factorisation QR et un "shift" vers les plus petites valeurs propres de H_m . On garde les nt (N_t) premières colonnes de H_m , et l'on complète H_m par une procédure d'Arnoldi. De la même manière que dans la procédure classique de Arnoldi, le critère d'arrêt se fait sur la norme de v_{N_t+1} .

Il existe une version libre de cette procédure, dans la librairie ARPACK développée par Lehoucq, Mashhoff, Sorensen et Yang [137], [104], [103].

```

[s, U] = IRAM(A, nt, p, tol)          ! Calcul de nt valeurs propres
Init(v[1])                          ! Dim espace Krylov : m = nt + p
[H, v] = Arnoldi (H, v, A, l, m)
f = v[m]
Tant que || r || > tol
  [s, U] = EspacePropre(H)           ! Calcul du spectre de H
  Pour j = 1, p                      ! Implicit shifted QR pour éliminer
    mu = s[nt+j]                    ! la contribution des p vcp non désirés
    [Q, R] = FactoQR(H-mu I)        ! dans H[1:n]
    H = Q* H Q; v = v Q
  Fin Pour
r = v[nt+1] ||r|| + f s[nt]         ! Complétion de H et v
[H, v] = Arnoldi (H, v, A, nt, m)
Fin

```

Dans son article [157], Wu considère que l'IRAM est la méthode la plus efficace pour la plupart des problèmes aux valeurs propres. Si c est le nombre de valeurs non nulles d'une ligne de la matrice, alors la construction de la matrice de Rayleigh-Ritz de taille $m \times m$ coûtera $Nm(c + 3 + m)$ opérations.

Remarque V.2.7 Si la matrice A est symétrique, alors la matrice H_m est tridiagonale, et l'on se ramène à une méthode de Lanczos [80], [128]. La construction de la matrice \bar{H}_m coûte alors, dans le cas où le nombre moyen de coefficients non nuls sur une ligne de la matrice A est c , $Nm(c + 5)$, ce qui réduit d'un facteur m la construction de la matrice de Hessenberg. Dans nos tests, nous avons pris m entre 15 et 50 (on garde m très grand devant N_t le nombre de valeurs propres à calculer). Si la matrice est non symétrique, cela conduit donc à un coût en m^2 élevé.

Il existe une autre méthode également très répandue appelé méthode de Davidson. Introduite par Shavitt et al. [133] sous le nom de *méthode de relaxation optimale (MOR)*, elle a ensuite été reprise par Davidson en 1975 [55, 56].

	N	NNZ	IRAM		Davidson	
			matvec	temps(sec)	matvec	temps(sec)
662BUS	662	1568	3729	46.8	872	23.5
685BUS	685	1967	2327	31.9	773	21.3
BCSSTK02	66	2211	233	1.1	192	2.
BCSSTK05	153	1288	801	3.5	414	5.4
BCSSTK09	1083	9760	1028	27.3	780	35.1
BCSSTK16	4884	147631	1601	352.1	808	206.4
BCSSTM10	1086	11578	329	9.5	258	11.6
BCSSTM27	1224	28675	3665	159.3	2587	152.5
GR3030	900	4322	274	5.6	56	1.9
LUNDA	147	1298	4285	17.4	225	2.7
LUNDB	147	1294	>5000	-	356	4.3
NOS3	960	8402	735	17.2	612	24.5
NOS4	100	347	233	.9	216	2.5
NOS5	468	2820	2879	28.8	801	17.0
ZENIOS	2873	15032	82	6.0	85	9.1

TAB. V.1 – Calcul de 5 valeurs propres, pour différentes matrices symétriques (Harwell-Boeing collection) caractérisées par leur dimension N et le nombre d'éléments non nuls NNZ . Comparaison entre l'IRAM, et un algorithme de Davidson avec préconditionnement diagonal.

Dans sa thèse [156], Wu compare plusieurs versions d'Arnoldi et de Davidson. Nous avons repris quelques comparaisons dans le tableau V.1. Il conclut que sans préconditionnement, c'est Arnoldi qui est meilleur, avec un coût moindre par itération. Cependant, l'orthogonalité de la base est perdue dans l'implémentation numérique, et on doit donc appliquer une procédure de Gram-Schmidt à chaque itération, ce qui induit une perte d'efficacité de l'algorithme. En cas de préconditionnement, c'est la méthode de Davidson qui est plus intéressante en terme de nombre d'opérations. Le temps de résolution selon IRAM et Davidson préconditionné est à

peu près identique. La méthode de Davidson s'adaptant mieux aux matrices à diagonale dominante, il serait intéressant par la suite de développer cet algorithme, lorsque nous exprimerons le problème dans une base d'ondelettes.

L'implémentation d'un algorithme de type Lanczos dans une base d'ondelettes a été réalisée par P. Fischer [67, 68]. L'étude est faite en une dimension, et en testant plusieurs types de potentiels. Les ondelettes utilisées sont des ondelettes de Daubechies, et l'opérateur hamiltonien a été mis sous forme non standard [25, 24]. Celle-ci permet d'effectuer un produit matrice-vecteur rapide.

Remarque V.2.8 *Lorsque le système est composé d'un unique noyau, nous nous assurons que son changement de position dans la boîte n'influence pas le résultat. En fait, la procédure de diagonalisation ne prend pas en compte cela : pour deux positions du noyau différentes, nous obtenons les mêmes énergies pour les états propres, mais les orbitales sont légèrement modifiées.*

V.2.4) Calcul de l'énergie totale

Étape ÉN

Pour un $\tilde{\rho}^n$ donné, on obtient donc un ensemble de valeurs propres ε_i^{n+1} , $i = 1, \dots, N_t$, éventuellement dégénérées (on peut avoir $\varepsilon_i^{n+1} = \varepsilon_j^{n+1}$ pour $j = i + 1, i + 2, \dots$). Le nombre maximum de dégénérescence est en théorie pour les éléments de la classification périodique égal à 7, pour une sous-couche f .

Dans la sous-section précédente, nous avons explicité la forme de ces valeurs propres, en fonction des approximations utilisées. L'objectif est maintenant de calculer l'énergie totale \mathcal{E}^n :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^n = & 2 \sum_{i=1}^{occ} n_i \varepsilon_i^{n+1} - \frac{L^3}{2} \int_{\Omega_1} L\rho^{n+1}(\mathbf{r}) L V_C^n [L\tilde{\rho}^n](\mathbf{r}) d\mathbf{r} + L^3 L\mathcal{E}_{xc} [L\rho^{n+1}] \\ & - L^3 \int_{\Omega_1} L V_{xc}^n [L\tilde{\rho}^n] L\rho^{n+1}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned}$$

On a besoin pour cela de déterminer la densité $L\rho^{n+1}$, afin de former la nouvelle énergie $L\mathcal{E}_{xc}[\rho^{n+1}]$, et de calculer les différentes intégrales. En posant $F = D_{J+l} X_\ell^{t_1, t_2} C_J^i$, on peut déterminer les coefficients $R_{J+l}^{n+1} = \{L\rho(x_{J+l, \mathbf{k}})\}_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+l}}$ de la densité sur $\mathbb{V}_{J+l}^{t_2}$:

$$\begin{aligned} I_{J+l}^\# L\rho^{n+1} &= 2 \sum_{i=1}^{occ} n_i \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+l}} (L\Psi_i^{n+1}(x_{J+l, \mathbf{k}}))^2 \Theta_{J+l, \mathbf{k}}^\#, \\ R_{J+l}^{n+1} &= 2 \sum_{i=1}^{occ} n_i [F_\mu^2]_{\mu \in \Omega_{J+l}}. \end{aligned}$$

On connaît le potentiel de Coulomb sur $\mathbb{V}_{J+l}^{t_2}$ par ses coefficients $H_{J+l}^n = \{L V_C^n(x_{J+l, \mathbf{k}})\}_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+l}}$ calculés au début de l'itération n . L'énergie coulombienne se calcule alors par une formule de quadrature :

$$e_C^{n+1} = \frac{L^3}{2^{3(J+l)}} (H_{J+l}^n)^T R_{J+l}^{n+1}.$$

On évalue de la même manière l'énergie associée au potentiel d'échange-corrélation, en fonction de ses valeurs aux points $E_{J+\ell}^n = \{ {}^L V_{xc}^n(x_{J+\ell, \mathbf{k}}) \}_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}}$, et l'énergie d'échange-corrélation \mathcal{E}_{xc}^{n+1} :

$$e_{xc}^{n+1} = \frac{L^3}{2^{3(J+\ell)}} (E_{J+\ell}^n)^T R_{J+\ell}^{n+1}, \quad \mathcal{E}_{xc}^{n+1} = \frac{L^3}{2^{3(J+\ell)}} \varepsilon_{xc}[R_{J+\ell}^{n+1}] R_{J+\ell}^{n+1}.$$

V.2.5) Arrêt de l'algorithme

Étape CVG

Dans l'étape précédente, on a construit ${}^L \rho^{n+1}$. Si l'on respecte l'*Aufbau* principe, et si l'on a peuplé entièrement tous les états dégénérés, alors on est théoriquement assurés de l'unicité de la suite des ρ^n minimisant l'énergie totale. Cette suite converge dans l'algorithme de Roothaan, soit vers un point fixe, soit vers un "couple fixe". Dans nos tests, nous avons toujours convergé vers une unique densité, comme le montreront les exemples du chapitre suivant.

Nous montrons également un cas où nous n'avons pas respecté le principe *Aufbau* : ainsi, dans le cas de l'hélium, au lieu de peupler entièrement le premier niveau d'énergie ($n_1 = 1$), nous avons également étudié le comportement de l'algorithme en mettant un électron dans les deux premières couches ($n_1 = n_2 = 1/2$). La DFT est une méthode permettant de déterminer l'état fondamental d'un système électronique. Ne pas respecter l'*Aufbau* principe revient physiquement à déterminer la structure électronique d'un système excité, ce qui ne modélise pas la DFT. Nous sommes donc bien conscient que cet exemple est à caractère mathématique, et non physique. Nous y verrons en particulier que l'énergie d'un tel système sera plus élevée que celle de l'état fondamental.

Après avoir présenté une adimensionnalisation des équations, afin de projeter les fonctions / opérateurs du système dans des AMR de $L^2(\mathbb{T})$, nous avons détaillé les différentes étapes de l'algorithme. En particulier, nous avons discrétisé l'opérateur potentiel ${}^L V_{KS}^n$ dans une base biorthogonale interpolante, tandis que les orbitales sont recherchées dans une base orthogonale. L'intérêt de ce choix est de traiter la linéarité du potentiel d'échange-corrélation dans l'espace réel, et de diagonaliser la matrice de rigidité de l'hamiltonien, qui est réelle symétrique, à l'aide d'une méthode efficace.

Le chapitre suivant illustre numériquement les différentes étapes de cet algorithme : après avoir estimé l'ordre de la méthode dans un cas test (l'oscillateur harmonique), on donne des premiers résultats sur l'hydrogène, puis pour des atomes plus gros. Nous présentons tout d'abord les avantages de cette méthode sur un maillage uniforme (de fonctions d'échelles) par rapport aux méthodes existantes, puis nous présentons une analyse sur la compressibilité des orbitales.

VI

DE L'HAMILTONIEN LINÉAIRE AU MODÈLE DE LA DFT-LDA

Dans la première partie de ce chapitre, nous considérons des hamiltoniens linéaires, pour lesquels nous connaissons analytiquement la plus petite valeur propre et le vecteur propre associé : l'oscillateur harmonique et l'atome d'hydrogène. Après avoir calculé l'énergie potentielle de l'oscillateur harmonique par une formulation de Galerkin, nous comparons cette méthode avec les deux approximations de l'opérateur \mathbb{B} présentées dans le chapitre précédent. Le critère d'approximation de l'énergie dépend des propriétés de la base orthogonale t_1 , à condition que son ordre m_1 vérifie une certaine condition par rapport à m_2 l'ordre de la base interpolante. À partir de ces observations, nous pouvons tirer des conclusions sur la régularité de la fonction d'onde fondamentale de l'hydrogène.

Dans la deuxième partie, nous présentons les résultats relatifs à la résolution des équations de Kohn et Sham pour de petits atomes. Nous étudions tout d'abord la convergence de l'algorithme autocohérent : minimisation de l'énergie totale, comportement des différentes énergies au cours des itérations, utilisation de l'*Aufbau* principe pour construire une nouvelle densité.

Les noyaux seront placés sur les points du maillage. Nous nous sommes efforcés d'obtenir des résultats invariants par changement de position des noyaux (ceci n'est pas tout à fait vrai dans la procédure de diagonalisation, que nous ne contrôlons pas). L'intérêt de ce choix est que l'on peut décrire précisément le comportement des orbitales au niveau des noyaux. Dans le cas où le potentiel généré par un noyau est singulier, cela est encore vrai, à condition de prendre un niveau élevé de raffinement dans son voisinage.

VI.1 Évaluation de la méthode sur des opérateurs linéaires

Dans cette partie, on étudie en trois dimensions deux formes simples de l'hamiltonien. Dans la première, le modèle, appelé oscillateur harmonique, permet par l'extrême régularité du potentiel et de la fonction d'onde solution de déterminer l'ordre de notre méthode en fonction des propriétés des fonctions de base de type t_1 et t_2 . Nous analysons également l'intérêt du paramètre ℓ . Dans le deuxième exemple, nous regardons comment se comporte la méthode dans un système pour lequel la fonction d'onde fondamentale n'est plus aussi régulière : l'atome d'hydrogène.

VI.1.1) L'oscillateur harmonique

L'oscillateur harmonique est un cas test permettant de valider l'ordre de la méthode. En effet, l'hamiltonien associé à l'oscillateur harmonique sur Ω est de la forme :

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\Delta + \frac{1}{2}|\mathbf{r}|^2.$$

Une solution (\mathcal{E}, ψ) du problème aux valeurs propres $\mathcal{H}\psi = \mathcal{E}\psi$ est connue analytiquement, soit :

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) &= C_N e^{-|\mathbf{r}|^2/2}, \quad \forall \mathbf{r} \in \Omega \\ \mathcal{E} &= e_{cin} + e_p, \\ e_{cin} &= \frac{\langle \psi | -\frac{1}{2}\Delta | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = 0.75, \quad e_p = \frac{\langle \psi | \frac{1}{2}|\mathbf{r}|^2 | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = 0.75 \end{aligned}$$

C_N est un facteur de normalisation de ψ . On le prend généralement tel que $\|\psi\|_2 = \langle \psi | \psi \rangle = 1$. De plus, on choisit Ω tel que ψ soit nul aux bords de Ω , ce qui arrive pour de petites valeurs de L , étant donné la décroissance rapide de ψ .

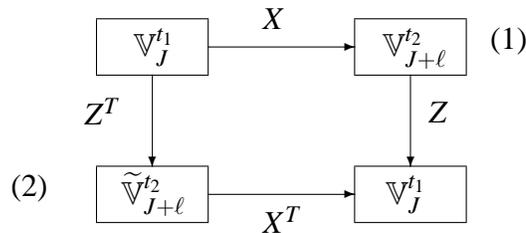
Le potentiel et la solution étant de classe C^∞ , seules la qualité de la discrétisation et la méthode de calcul vont impacter sur l'approximation des énergies cinétique et potentielle. Connaissant la forme analytique de la solution ψ , on peut écrire sa décomposition dans l'espace $\mathbb{V}_J^{t_2}$ des fonctions d'échelle interpolantes d'ordre m_2 :

$$I_J^\# L\psi = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_J} L\psi(x_{J,\mathbf{k}}) \Theta_{J,\mathbf{k}}^\# \quad (\text{VI.1})$$

On évalue les énergies cinétique et potentielle (notées \tilde{e}_{cin}^J et \tilde{e}_p^J) à partir de la projection de ψ dans la base orthogonale t_1 d'ordre m_1 , puisque c'est dans cette base que l'on effectue la diagonalisation de l'hamiltonien (cf page 125). On utilise donc le vecteur de coefficients $C_J = \{c_{J,\mathbf{k}}\}_{\mathbf{k} \in \Omega_J}$ obtenu en exprimant ψ dans $\mathbb{V}_J^{t_1}$:

$$P_J L\psi = L\psi^J = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_J} c_{J,\mathbf{k}} \Phi_{J,\mathbf{k}} \quad (\text{VI.2})$$

On rappelle le schéma nommant les opérateurs de changement de base utilisés pour traiter la partie potentielle :



et l'opérateur de normalisation $N_J = 2^{3J/2} I$. L'expression de $L\psi$ dans $\mathbb{V}_J^{t_1}$ à partir de son expression dans $\mathbb{V}_{J+l}^{t_2}$ s'écrit donc $L\psi^J = N_J^{-1} Z I_J^\# L\psi$.

Énergie cinétique

Le calcul de l'énergie cinétique se fait directement dans la base t_1 , à l'aide de la matrice de rigidité de l'opérateur cinétique $-\frac{1}{2}\Delta$ dans cette base :

$$\tilde{e}_{cin}^J = \frac{(C_J)^T \mathbb{A} C_J}{(C_J)^T C_J}.$$

La matrice de rigidité \mathbb{A} dans la formulation de Galerkin a d'abord été introduite dans le chapitre [IV](#), page [87](#), puis lors de la discrétisation de l'hamiltonien, dans la section [V.2.2](#)), page [125](#).

Remarque VI.1.1 *Dans nos tests sur l'ordre de la méthode, on calculera l'erreur relative entre l'énergie obtenue en discrétisant l'expression de l'énergie exacte, et l'énergie obtenue avec notre approximation. Dans toute la suite, lorsque nous parlerons de e_{cin} et e_p , nous ferons référence à cette énergie discrétisée, calculée de la manière suivante :*

$$e_{cin}^J \sim \frac{L^3}{2^{3J}} \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_J} (\nabla^L \Psi(x_{J,\mathbf{k}}))^2, \quad e_p^J \sim \frac{L^3}{2^{3J}} \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_J} {}^L V(x_{J,\mathbf{k}}) ({}^L \Psi(x_{J,\mathbf{k}}))^2,$$

et qui est toujours inférieure à l'énergie exacte.

La figure [VI.1](#) montre le comportement de l'erreur relative $\frac{|e_{cin}^J - \tilde{e}_{cin}^J|}{|e_{cin}^J|}$ en fonction de la résolution selon une dimension 2^J . On a utilisé deux familles interpolantes, d'ordres $m_2 = 6$ et $m_2 = 8$, pour passer de l'expression $I_J^\sharp {}^L \Psi$ à $P_J {}^L \Psi$, dans le cas où $t_1 = D8$. La dépendance en m_2 de l'erreur d'approximation est faible : on observe juste un léger décalage selon l'axe des ordonnées entre ces deux courbes, qui correspond à deux constantes C différentes. En échelle log/log, les courbes obtenues pour différents ordres m_1 de la famille t_1 sont des droites, et l'on obtient le comportement suivant :

$$\frac{|e_{cin}^J - \tilde{e}_{cin}^J|}{|e_{cin}^J|} \sim C 2^{-2J(m_1-1)}.$$

D'autre part, on observe que l'erreur n'a plus le comportement attendu lorsqu'elle devient inférieure à 10^{-10} : on se situe dans la limite de précision de la machine. Nous n'avons pas précisé ici quel type de famille de Daubechies est utilisé. En fait, la matrice de rigidité est identique pour la famille avec le nombre maximal de moments nuls, et la famille la plus symétrique (Symmlets). La différence sur l'énergie cinétique entre famille de Daubechies et Symmlet est infime.

J	D8I8	C2I8
5	0.75018128058	0.75014211657
6	0.75000329836	0.75000302797

TAB. VI.1 – Comparaison de l'énergie cinétique \tilde{e}_{cin}^J de l'oscillateur harmonique évaluée dans une base de Daubechies, et une base de Coiflet du même ordre 4.

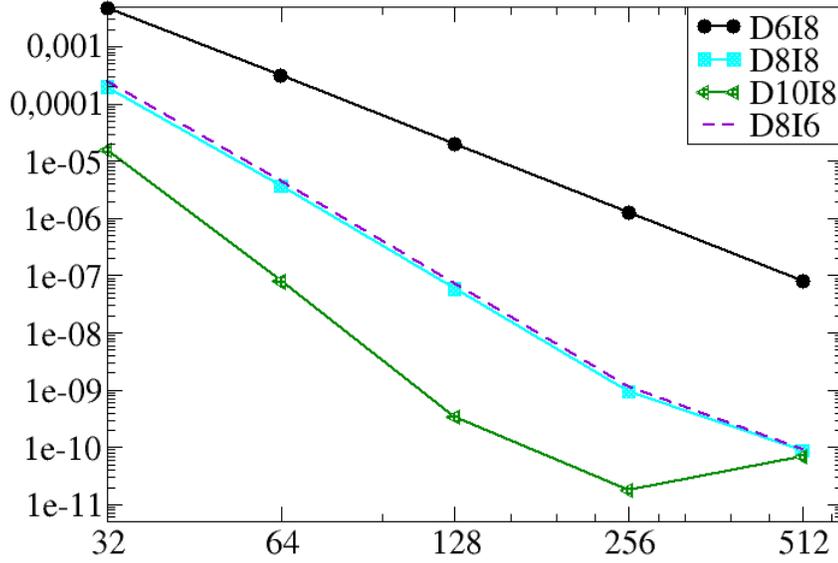


FIG. VI.1 – Pour l'oscillateur harmonique, erreur d'approximation de l'énergie cinétique \tilde{e}_{cin}^J en fonction de 2^J . En ordonnée : erreur relative entre e_{cin}^J et \tilde{e}_{cin}^J pour différents ordres de fonctions d'échelle de Daubechies. L'orbitale solution est d'abord projetée sur la base interpolante $t_2 = 18$ d'ordre 8, puis l'opérateur Z permet de passer en base de Daubechies $t_1 = Dx$, avec $x = 6, 8, 10$ (i.e. ordres 3, 4, 5). La courbe en trait discontinu correspond à un ordre d'interpolation égal à 6.

Pour un ordre donné m_1 , le choix de la famille orthogonale importe peu pour évaluer l'énergie cinétique, comme le montre le tableau VI.1. Une famille de Daubechies est donc plus adaptée, car les supports de ses fonctions de base sont plus courts, et permettent donc des calculs plus rapides.

L'ordre obtenu pour approcher l'énergie cinétique $2(m_1 - 1)$ révèle l'intérêt d'utiliser de telles bases : en effet, si l'erreur pour évaluer une fonction dans l'espace $\mathbb{V}_J^{t_1}$ est de ϵ , alors on commettra une erreur de ϵ^2 pour évaluer son énergie cinétique. En passant en base d'ondelettes, et en effectuant un seuillage sur les coefficients supérieurs à ϵ , alors l'erreur commise sur l'énergie sera quadratique par rapport à ϵ , i.e. très petite. L'utilisation des ondelettes dans de tels systèmes est donc très prometteuse.

L'énergie potentielle approchée \tilde{e}_p peut être calculée par plusieurs moyens, de manière homogène avec la construction de la matrice de rigidité de l'opérateur potentiel \mathbb{B} . Le potentiel est discrétisé sur la base de collocation $\Theta_{J+\ell}^\sharp$ selon les coefficients $V = \{ {}^L V(x_{J+\ell, \mathbf{k}})_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}} \}$:

$$I_{J+\ell}^\sharp {}^L V = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}} {}^L V(x_{J+\ell, \mathbf{k}}) \Theta_{J+\ell, \mathbf{k}}^\sharp.$$

Nous avons vu deux possibilités d'approcher l'énergie potentielle dans le chapitre précédent, que nous testons dans le cas de l'oscillateur harmonique. En particulier, nous comparons les valeurs numériques entre formulation de Galerkin et ces deux méthodes.

Formulation de Galerkin

Dans une formulation de Galerkin, la matrice de rigidité $G_{\mathbb{B}}$ est de la forme :

$$\begin{aligned} G_{\mathbb{B},\mathbf{k},\mathbf{k}'} &= \int_{\Omega_1} \Phi_{J,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) I_{J+\ell}^{\sharp} L V(\mathbf{r}) \Phi_{J,\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}} L V(x_{J+\ell}, \mathbf{m}) \int_{\Omega_1} \Phi_{J,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \Theta_{J+\ell, \mathbf{m}}^{\sharp}(\mathbf{r}) \Phi_{J,\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= 2^{-3(J+\ell)/2} \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}} L V(x_{J+\ell}, \mathbf{m}) \mathbf{T}_{J,J+\ell}(\mathbf{k} - 2^{-\ell} \mathbf{m}, \mathbf{k}' - 2^{-\ell} \mathbf{m}). \end{aligned}$$

La matrice $\mathbf{T}_{J,J+\ell}$ est le produit tensoriel de trois matrices bidimensionnelles périodisées $\tilde{T}_{J,J+\ell}$, et on la calcule à partir des coefficients de connection en une dimension :

$$T_{0,\ell}(k, k') = \int_{\mathbb{R}} \phi(x-k) \theta(2^{\ell} x) \phi(x-k') dx.$$

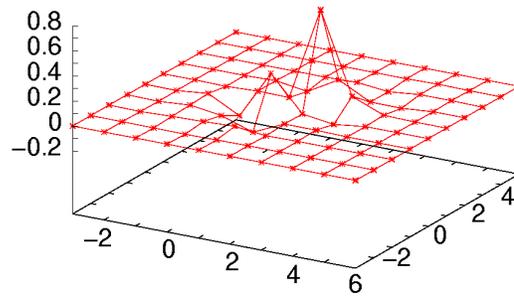


FIG. VI.2 – Valeurs des coefficients de connection entre trois fonctions d'échelles $T_{0,0}$. En abscisse et ordonnée (k, k') . θ est la fonction d'échelle interpolante d'ordre 8, et ϕ la fonction d'échelle de Daubechies d'ordre 4.

On a calculé les coefficients de $T_{0,\ell}$ selon la méthode de l'article [123]. Un exemple de valeurs de ces intégrales pour différents k, k' est présenté dans la figure VI.2. Le support semble être de taille raisonnable sur cette figure, d'une trentaine d'éléments.

Une série de convolutions bidimensionnelles par cette matrice permettent de calculer l'énergie potentielle associée à $G_{\mathbb{B}}$:

$$G_{\tilde{e}_p} = \frac{C_J^T G_{\mathbb{B}} C_J}{C_J^T C_J}.$$

Nous n'avons pas implémenté ce calcul en trois dimensions, sa complexité étant trop élevée. Le tableau VI.2 donne la répartition des coefficients de $\mathbf{T}_{J,J}$ selon leur ordre de grandeur, pour le couple $D4 I4$. Leurs filtres ont de petits supports, et déjà le nombre de coefficients de $\mathbf{T}_{J,J}$ non nuls est important. 634 coefficients sont supérieurs à 10^{-4} , et plus de 10000 sont supérieurs à 10^{-8} . Les coefficients importants se situent autour de la diagonale, i.e. pour $|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|$ petit.

Ordre de grandeur	$> 10^{-2}$	$> 10^{-4}$	$> 10^{-8}$	$> 10^{-9}$	$> 10^{-11}$	$> 10^{-16}$
Nombre	47	637	9420	4976	10004	12475

TAB. VI.2 – Évaluation de la taille des coefficients de la matrice $\mathbf{T}_{J,J}$ pour $t_1 = D4$ et $t_2 = I4$. Cette matrice à 6 dimensions est le produit tensoriel de trois matrices à deux dimensions. On affiche le nombre de coefficients compris entre deux ordres de grandeurs. 47 est le nombre de coefficients supérieurs à 10^{-2} , et 637 est le nombre de coefficients compris entre 10^{-2} et 10^{-4} .

Nous avons essayé de diminuer ce coût, en travaillant sur la matrice $T_{J,J}$. La première idée a été de comprimer cette matrice, mais l'impact sur l'erreur d'évaluation de l'énergie potentielle est trop important, si l'on utilise un taux de compression élevé. Puis, cette matrice étant symétrique, nous l'avons diagonalisée pour regarder s'il y avait des directions propres prépondérantes, et donc un moyen d'approcher cette matrice en ne gardant que les directions associées aux plus grandes valeurs propres. Ce genre de méthode s'est révélée infructueuse. Travailler sur cette matrice ne semble pas être une bonne solution si l'on veut améliorer la complexité de l'algorithme.

Il est tout de même possible dans le cas de l'oscillateur harmonique d'évaluer $G\tilde{e}_p$, en utilisant les propriétés de séparabilité du potentiel et de la solution :

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2}(x^2 + y^2 + z^2) = v(x) + v(y) + v(z), \quad v(x) = \frac{1}{2}x^2, \\ \psi(\mathbf{r}) &= C_N e^{-|\mathbf{r}|^2/2} = f(x) f(y) f(z), \quad f(x) = C_N^{1/3} e^{-x^2/2}. \end{aligned}$$

On suppose que $\|\psi\|_{L^2(\Omega)} = 1$. Si on note $\omega =]0, L[$, l'énergie potentielle se simplifie :

$$\begin{aligned} e_p &= \int_{\Omega} \psi(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 3 \int_{\omega} v(x) f^2(x) dx \int_{\omega} f^2(y) dy \int_{\omega} f^2(z) dz \\ &= 3 \int_{\omega} v(x) f^2(x) dx = 3 \times \frac{1}{4}. \end{aligned}$$

Nous nous plaçons donc sur ω , en discrétisant Lf et Lv selon le même schéma que pour ψ et V , mais en utilisant des AMR périodiques sur $]0, 1[$. Nous prenons par la suite $\ell = 0$. L'énergie potentielle monodimensionnelle s'écrit alors :

$$\begin{aligned} G1d \tilde{e}_p &= \frac{\sum_{k \in \omega_J} f_{J,k} f_{J,k'} v_{J,l} \int_{\omega} \phi_{J,k}(x) \theta_{J,l}^{\sharp}(x) \phi_{J,k'}(x) dx}{\sum_{k \in \omega_J} f_{J,k}^2} \\ &= \frac{2^{-J/2} \sum_{k \in \omega_J} f_{J,k} f_{J,k'} v_{J,l} T_{J,J}(k-l, k'-l)}{\sum_{k \in \omega_J} f_{J,k}^2}. \end{aligned}$$

	D8I8	D6I8	D6I4
32	0.7500070985	0.750043907	0.75055975
64	0.750000030114	0.75000067514	0.750033937
128	0.750000000058755	0.750000010427	0.750000010427

TAB. VI.3 – Énergie potentielle ${}^G\tilde{e}_p^J$ de l'oscillateur harmonique selon une formulation de Galerkin. On affiche les 5 premiers chiffres significatifs. Cette énergie du système en trois dimensions est calculée en utilisant les propriétés de séparabilité du potentiel V et de la fonction d'onde ψ .

Le tableau VI.3 donne les valeurs de l'énergie potentielle en trois dimensions à partir de celles en une dimension. L'ordre obtenu dans les trois cas est respectivement 8.5, 6.2 et 4. Cela suggère un comportement de l'erreur en

$$\frac{|e_p^J - {}^G\tilde{e}_p^J|}{|e_p^J|} \sim C 2^{-J \min(2m_1 + \alpha, m_2)}, \quad \alpha \leq \frac{1}{2}.$$

Il apparaît donc qu'il vaut mieux utiliser une famille interpolante d'ordre $m_2 \geq 2m_1$. Ceci n'est pas gênant dans la mesure où les fonctions de base des AMR interpolantes sont symétriques : on effectue les opérations non pas sur les $2m_2$ coefficients des filtres, mais uniquement sur les m_2 positifs.

Nous comparons par la suite les valeurs du tableau VI.3 avec celles obtenus par méthode de collocation. Dans une telle méthode, on ne pourra cependant pas prédire le signe de $\tilde{e}_p^J - e_p^J$.

Méthode 1

Dans la première méthode, la matrice de rigidité est de la forme :

$${}^1\mathbb{B} = N_{J+\ell}^{-1} Z \left(I_{J+\ell}^\# \quad {}^L V \right) N_{J+\ell} X.$$

Si on pose $F = D_{J+\ell} X_\ell^{t_1, t_2} C_J$, c'est-à-dire que F est le vecteur des points de collocation de ${}^L\psi$ sur $\Omega_{J+\ell}$, et $\tilde{F} = D_{J+\ell}^{-1} (Z_\ell^{t_2, t_1})^T C_J$, qui correspond aux coefficients dans la base duale $\langle {}^L\psi | \Theta_{J+\ell, \mathbf{k}}^\# \rangle$, alors on approche \tilde{e}_p par :

$${}^1\tilde{e}_p^J = \frac{\tilde{F}^T V F}{\tilde{F}^T F}.$$

La figure VI.3 montre pour différents ordres (t_1, t_2) l'évolution de l'erreur relative sur \tilde{e}_p^J pour différentes discrétisations. Là encore, on observe des droites, qui dépendent non pas de la discrétisation dans le volume (en 2^{3J}), mais bien de la résolution selon *une* direction. Numériquement, on obtient la loi de comportement :

$$\frac{|e_p^J - {}^1\tilde{e}_p^J|}{|e_p^J|} \sim C_1 2^{-Jm_1}.$$

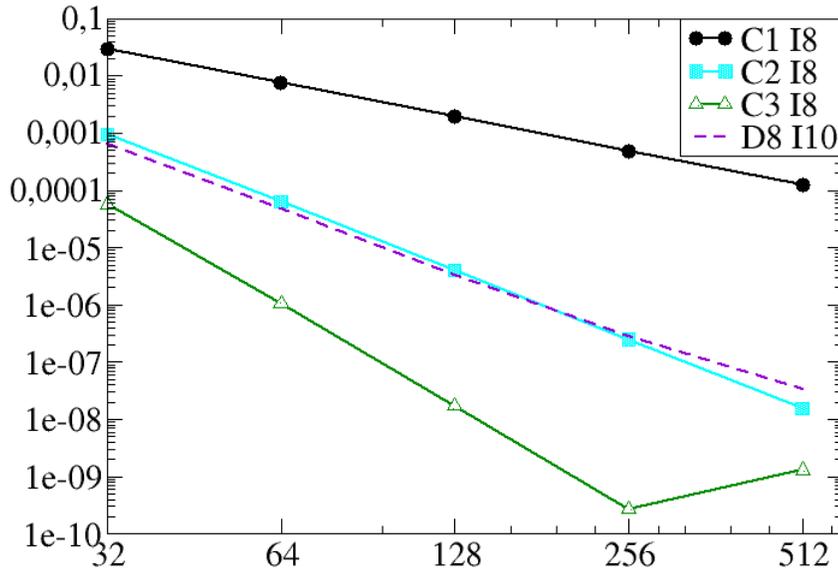


FIG. VI.3 – Pour l'oscillateur harmonique, erreur relative sur ${}^1\tilde{\epsilon}_p$. En abscisse : 2^J . Dans les trois premières courbes, t_1 est une base de Coiflets de trois ordres différents 2, 4 et 6. La dernière courbe D8 I10 illustre le fait que pour le même ordre (4), une base de Daubechies se comporte moins bien qu'une base de Coiflets.

Le tableau VI.4 donne pour différents couples (t_1, t_2) les pentes obtenues numériquement pour les courbes de la figure VI.3. L'avantage de l'utilisation d'une famille de Daubechies n'est plus aussi évident, par rapport à une famille de Coiflet. La courbe en pointillé de la figure VI.3, et la dernière colonne du tableau VI.4 donnent des exemples de ce phénomène. On peut expliquer cela par le fait que la fonction d'échelle de Daubechies ne possède pas de moments nuls, mais également par le centrage de ces fonctions. Nous avons montré dans la figure VI.3 le cas d'une famille d'ordre $m_1 = 4$. Ce décalage s'accroît en utilisant des fonctions encore plus décentrées¹. A contrario, les fonctions d'échelle de Coifman sont centrées, et possèdent un certain nombre de moments nuls, ce qui améliore nettement le résultat.

Si l'on veut tout de même rester dans une base de Daubechies, une solution peut être d'utiliser une base de Daubechies *complexe*, qui est symétrique. Lina et al. [109] proposent une construction de ces ondelettes. Un exemple d'utilisation pour résoudre un modèle simple d'équation de Schrödinger non linéaire dépendant du temps, se trouve dans l'article [73]. Ces fonctions de base possèdent alors les propriétés d'interpolation nécessaires au traitement du terme non linéaire.

¹Les graphes de ces fonctions ont été tracés aux pages 63 et 64. À part la fonction d'échelle de Daubechies d'ordre 3, toutes les fonctions de Daubechies et Symmlets sont décentrées.

C1 I8	C2 I8	C3 I8	D8e I10	D8s I8
2	4	6	4	4
1.97	4.	5.9	3.75	3.5

TAB. VI.4 – *Ordre d’approximation de l’énergie potentielle selon la méthode 1., pour différents couples (t_1, t_2) . La deuxième ligne correspond à l’ordre des fonctions de type t_1 . s correspond à une Symmlet, et e à une fonction de Daubechies.*

	D6 I8	D8I8
32	0.7538240	0.75049425
64	0.7511514	0.750035962
128	0.7503008	0.7500025261

TAB. VI.5 – *Oscillateur harmonique, exemples de valeurs ${}^1\tilde{e}_p^J$ selon la méthode 1., pour deux couples (t_1, t_2) .*

Dans le tableau VI.5, nous affichons les énergies ${}^1\tilde{e}_p^J$ pour différents J . La différence avec ${}^G\tilde{e}_p^J$ (cf tableau VI.3) est assez grande. On perd plusieurs ordres de grandeur, et la loi n’est plus quadratique avec m_1 . La complexité de l’algorithme est considérablement diminuée par rapport au cas de Galerkin, et l’on peut considérer que pour ce coût moindre, on obtient une évaluation qui n’est pas trop mauvaise.

Nous avons introduit dans nos calculs un paramètre, ℓ , qui correspond à un changement de résolution pour appliquer l’opérateur potentiel à une orbitale. Dans les programmes de calculs de structure électronique utilisant des ondes planes, on calcule les valeurs aux points de la densité sur un maillage de résolution deux fois plus fine ($\ell = 1$) que la résolution utilisée dans la base d’ondes planes.

Nous avons testé l’impact d’une telle méthode avec des bases de fonctions d’échelle. Cela a nécessité l’implémentation de structures et d’opérateurs de passage présentés dans l’annexe A. Dans le tableau VI.6, on compare l’effet du doublement du nombre de fonctions de base $J = 6, \ell = 1$ avec le cas sans raffinement $J = 6, \ell = 0$, et le cas où les fonctions sont exprimées dès le début dans une résolution plus fine $J + \ell$. Nous voyions que l’on peut atteindre la même erreur que pour $J + 1, \ell = 0$. Cela signifie que l’on peut résoudre les équations dans une base de résolution J , et élever cette résolution à $J + \ell$ uniquement pour le calcul de l’énergie potentielle, et l’application de l’opérateur potentiel.

Cependant, cette méthode est loin d’être idéale : ainsi, en augmentant encore le paramètre ℓ , on n’obtiendra pas forcément une erreur plus petite, *et pour cause* : passer d’un espace de dimension J à un espace de dimension $J + \ell$ à la manière d’une méthode multigrille induit une perte d’information non négligeable : pour passer de $\mathbb{V}_J^{t_1}$ à $\mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2}$, il est nécessaire d’inclure des ondelettes.

	C1I8	C2I8	C3I8
ordre t_1	2	4	6
6,0	7.72 e-3	6.28 e-5	3.17 e-4
6,1	1.90 e-3	4.12 e-6	1.81 e-7
7,0	1.95 e-3	3.97 e-6	1.72 e-8

TAB. VI.6 – Erreur relative pour la méthode 1., pour t_1 égal à une famille de Coiflets de différents ordres. Étude de l'impact du paramètre ℓ (raffinement du maillage sur lequel est exprimé le potentiel). Pour $J, \ell = 1$, l'erreur d'approximation est proche de l'erreur pour $J + 1, \ell = 0$.

Si l'on prend $\ell = 1$, on peut donc obtenir une évaluation de l'énergie potentielle très précise, par rapport à la résolution dans laquelle on calcule les orbitales. Dans la procédure de diagonalisation, il faudrait pouvoir contrôler l'application de la matrice \mathbb{B} à un vecteur C_j^i , mais aussi l'évaluation de l'énergie associée. Nous avons dans nos tests utilisé une routine de ARPACK pour déterminer les plus petites valeurs propres, dans laquelle nous ne contrôlons pas le calcul des énergies. Il faudrait alors implémenter une méthode, par exemple de Lanczos, comme dans l'article [68], en utilisant notre construction de l'opérateur potentiel, et en particulier la possibilité de passer à une résolution plus fine $\ell = 1$ pour le calcul de l'énergie potentielle.

Méthode 2

Dans la deuxième méthode, on exprime l'orbitale dans $\tilde{\mathbb{V}}_{J+\ell}^{t_2}$, et le produit $\tilde{I}_{J+\ell}^\# L\Psi$ par $I_{J+\ell}^\# LV$ est développé dans $\mathbb{V}_J^{t_2}$. On applique ensuite l'opérateur Z pour repasser en base t_1 :

$${}^2\mathbb{B}^J = N_{J+\ell} Z \left(I_{J+\ell}^\# LV \right) N_{J+\ell}^{-1} Z^T.$$

L'énergie potentielle s'écrit alors :

$${}^2\tilde{e}_p^J = \frac{\tilde{F}^T V \tilde{F}}{\tilde{F}^T \tilde{F}}.$$

Les tests numériques révèlent que cette méthode a un ordre d'approximation relativement élevé. En effet, on a trouvé à partir des pentes des courbes présentées dans les figures VI.4 que l'erreur est quadratique, i.e. :

$$\frac{|e_p^J - {}^2\tilde{e}_p^J|}{|e_p^J|} \sim C_2 2^{-J \min(2m_1, m_2)},$$

le préfacteur C_2 dépendant des deux normes $\|\Psi\|_{H^{m_1}}$ et $\|\Psi\|_{H^{m_2}}$. Ici, la différence entre Daubechies et Coiflets n'est plus si nette : on n'observe pas de dégénérescence de l'ordre. Cela provient certainement du fait que l'on n'exprime pas l'orbitale dans la base de $\mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2}$, mais dans sa duale.

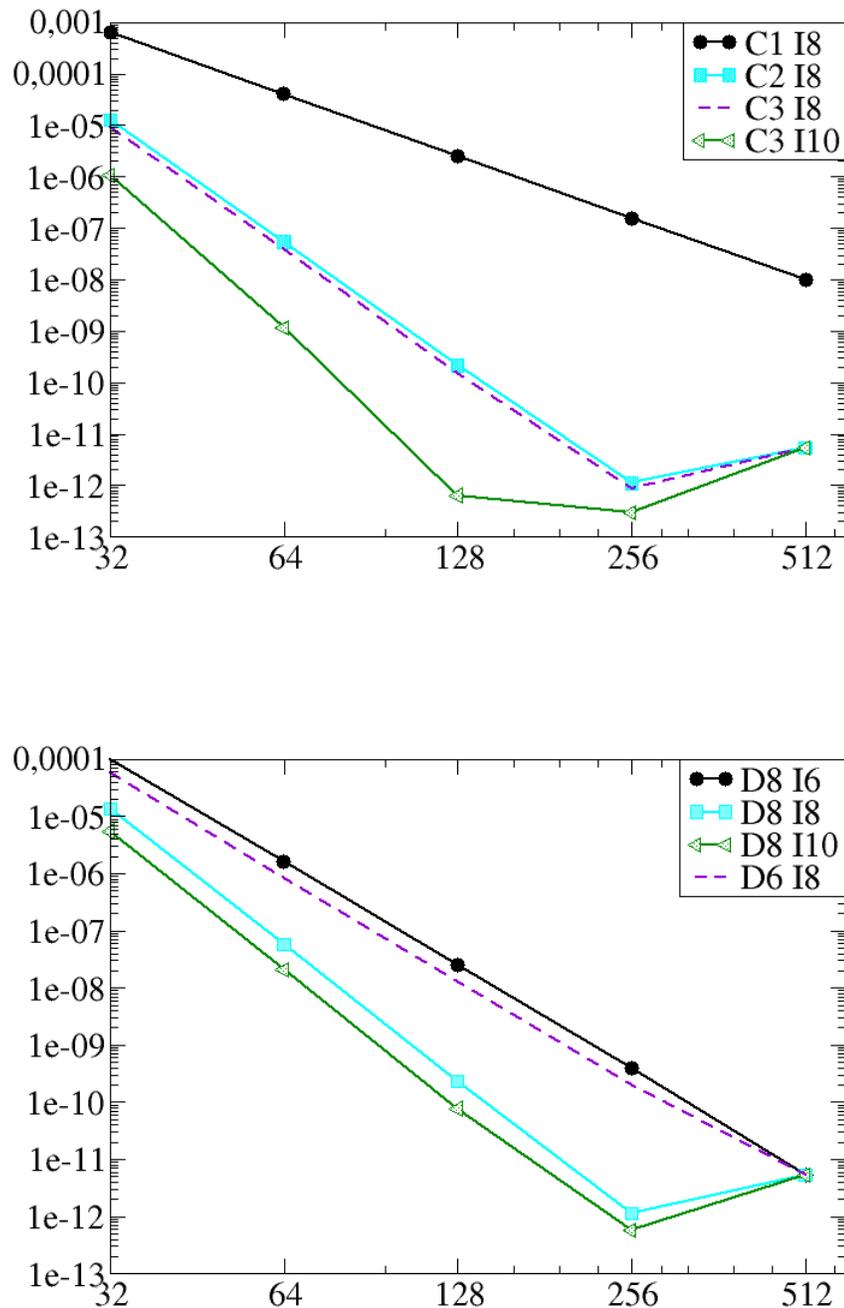


FIG. VI.4 – Pour l'oscillateur harmonique. En abscisse : 2^J . En ordonnée : erreur sur l'énergie potentielle selon la méthode 2. En haut, étude pour différents ordres de Coiflets (2,4 et 6). En bas, influence de m_2 sur l'approximation, en prenant une famille de Daubechies d'ordre $m_1 = 4$. On a rajouté dans les deux figures les courbes C3 I10 et D6 I8 pour mieux évaluer l'influence des deux familles t_1 et t_2 sur l'ordre de la méthode.

Dans la figure du haut de VI.4, la courbe en pointillé suit la courbe de C2I8 alors qu'elle est associée à un ordre plus élevé $m_1 = 6$. Dès que l'on prend une famille d'interpolantes d'ordre plus élevé 10, la droite est de pente 10.6 : c'est pourquoi nous supposons que l'ordre de la méthode dépend de la régularité minimale utilisée pour exprimer la fonction d'onde et le potentiel. La méthode est d'ordre quadratique par rapport à m_1 car on fait le produit de deux représentations d'une fonction d'onde ${}^L\psi$: là encore, si on suppose que l'erreur d'approximation de ${}^L\psi$ dans $\mathbb{V}_J^{t_1}$ est de ε , alors l'erreur de son carré sera en ε^2 , et nous pouvons évaluer l'énergie potentielle en respectant cette erreur : cette méthode d'évaluation de l'énergie potentielle semble être optimale.

Dans la figure de droite, on a étudié l'autre possibilité : pour un ordre $m_1 = 4$, on étudie différents ordres m_2 d'interpolantes. Les courbes semblent bien vérifier cette loi.

	Méthode 2.		
J	D6I8	D8I8	C2I8
5	.750043053	.750010176	.7500094682
6	.75000062740	.750000043524	.750000040569
7	.750000009528	.750000001122	.7500000010048

TAB. VI.7 – Oscillateur harmonique. Méthode 2. pour l'évaluation de l'énergie potentielle. ${}^2\tilde{e}_p^J$ pour différents J et différents (t_1, t_2) .

Nous affichons les énergies ${}^2\tilde{e}_p^J$ de la méthode 2 dans le tableau VI.7. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus dans la méthode de Galerkin, du tableau VI.3, page 145. Que ce soit pour Daubechies ou Coifman, les résultats sont du même ordre de grandeur que dans la méthode de Galerkin. Notons de plus que la famille de Coifman est extraordinairement proche du résultat de Galerkin. Il arrive (notamment pour D6 I8, $J = 7$) que ${}^2\tilde{e}_p^J$ soit plus petite que ${}^G\tilde{e}_p^J$. Cela est dû au fait que notre méthode est une méthode de collocation.

Au terme de cette étude, nous pouvons donc conclure que nous avons une méthode optimale pour évaluer l'énergie potentielle, puisqu'elle se comporte de la même manière que la méthode de Galerkin, et que les énergies sont du même ordre de grandeur. Cette méthode est donc très intéressante, puisqu'elle va permettre de calculer l'énergie et appliquer ${}^2\mathbb{B}$ avec un coût linéaire par rapport aux supports de t_1 et t_2 , au lieu d'un coût quadratique.

VI.1.2) L'atome d'hydrogène

On suit la même démarche que dans la partie précédente mais en utilisant un hamiltonien différent. Pour l'atome d'hydrogène, l'hamiltonien s'écrit $\mathcal{H}_e = -\frac{1}{2}\Delta + V$, avec $V(\mathbf{r}) = -\frac{1}{|\mathbf{r}|}$. L'état fondamental de l'atome d'hydrogène est caractérisé par une valeur propre de \mathcal{H}_e ; on doit alors résoudre l'équation de Schrödinger $\mathcal{H}_e \psi = \mathcal{E} \psi$. Ici, l'équation est exacte, ψ est une fonction d'onde. On connaît analytiquement le couple (\mathcal{E}_e, ψ_e) solution :

$$\psi_e(\mathbf{r}) = C_N e^{-|\mathbf{r}|},$$

où C_N est une constante de normalisation, et les différentes énergies du système valent :

- L'énergie cinétique vaut $e_{cin} = 0.5 H$.
- L'énergie potentielle vaut $e_p = -1. H$.
- L'énergie fondamentale de l'hydrogène vaut $\mathcal{E}_e = e_{cin} + e_p = -0.5 H$.

Dans notre étude, nous nous plaçons sur $\Omega =]0, L]^3$, avec conditions aux bords périodiques. Il est nécessaire d'annuler artificiellement ce potentiel se comportant en $1/|\mathbf{r}|$ aux bords de Ω . De plus, on élimine la singularité de V en l'approchant par un pseudo-potentiel V_{loc} . On utilise alors l'hamiltonien \mathcal{H} :

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\Delta + \tilde{V} = -\frac{1}{2}\Delta + \frac{V_{loc}(\mathbf{r})}{1 + e^{\beta(|\mathbf{r}| - r_c)}},$$

où V_{loc} est le pseudo-potentiel suivant :

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

La fonction d'onde ψ_1 associée à l'état fondamental du système décrit par \mathcal{H} n'est pas égale à ψ_e . Nous utiliserons pourtant le couple \tilde{V}, ψ_e dans nos tests numériques. On a l'inégalité

$$\forall \mathbf{r} \in \Omega, \quad V(\mathbf{r}) \leq \tilde{V}(\mathbf{r}),$$

ce qui signifie en terme d'énergie que

$$e_p \leq \frac{\langle \psi_e, \tilde{V} \psi_e \rangle}{\langle \psi_e, \psi_e \rangle}.$$

La fonction d'onde ψ_1 de l'état fondamental pour le potentiel \tilde{V} doit en fait vérifier la même inégalité :

$$e_p \leq \frac{\langle \psi_1, \tilde{V} \psi_1 \rangle}{\langle \psi_1, \psi_1 \rangle}.$$

En effet, le potentiel \tilde{V} est moins profond que V , et l'électron est moins attiré par le noyau : cela implique également que l'énergie cinétique $e_{cin_1} = \frac{\langle \psi_e, -\frac{1}{2}\Delta \psi_e \rangle}{\langle \psi_e, \psi_e \rangle}$ augmente lorsque l'on résout numériquement le problème de minimisation. Nous montrerons un exemple de résolution en fin de cette partie, mais pour l'instant voulons plutôt estimer, à partir de \tilde{V} et ψ_e , l'erreur d'approximation en fonction de la résolution des bases t_1 et t_2 , et de leurs régularités.

Dans les tests de cette partie, on se place dans un cube de côté $L = 10 a.u.$, la fenêtre a pour paramètres $r_c = 6 a.u.$, $\beta = 7$. On s'est de plus assuré que le changement de position du noyau dans la boîte ne changeait rien dans les valeurs obtenues.

On suit donc la même démarche que dans la partie précédente : on discrétise la fonction d'onde ${}^L\psi_e$ sur $\Theta_{J,\mathbf{k}}^\sharp$, puis on l'exprime dans l'espace $\mathbb{V}_J^{t_1}$ en appliquant un changement de base. On obtient alors $P_J {}^L\psi_e$, à partir duquel on évalue les différentes énergies. La figure VI.5 donne pour différents couples (t_1, t_2) l'évolution de l'erreur d'approximation de l'énergie cinétique \tilde{e}_{cin}^J . Cela se traduit par des droites de même pente, et décalées selon l'axe des ordonnées : le préfacteur dépend ici inversement de l'ordre des fonctions de base t_1 , et croît avec la régularité de t_1 .

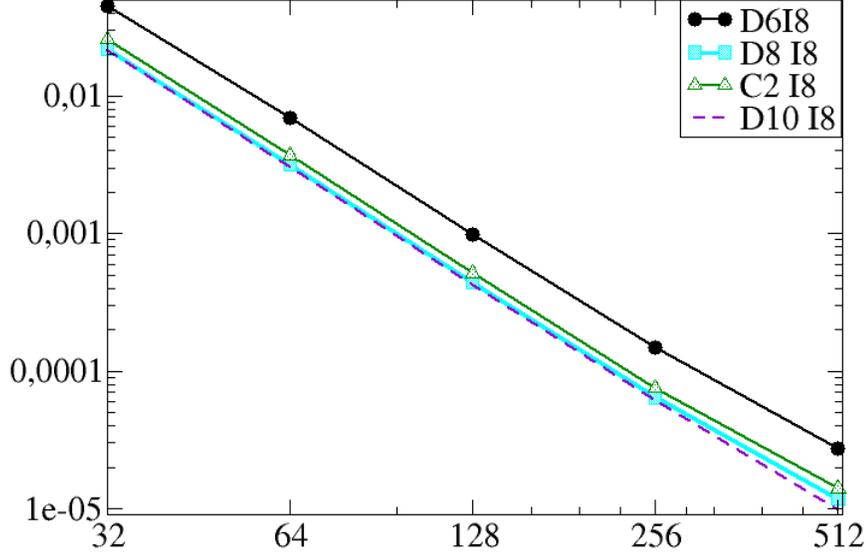


FIG. VI.5 – Pour l’hydrogène : erreur d’approximation de l’énergie cinétique en fonction de 2^J , pour différents couples t_1, t_2 .

La fonction d’onde ψ_e n’est pas aussi régulière que la gaussienne utilisée dans l’exemple de l’oscillateur harmonique. C’est pourquoi les pentes des droites de la figure VI.5 sont toutes identiques (on les a évaluées égales à 2.8), et ne dépendent plus de l’ordre m_1 de la base t_1 . On note qu’ici la courbe relative à $D8$ est plus basse que celle de $t_1 = C2$. En fait, comme il a été question dans le chapitre IV, la matrice de rigidité du laplacien est identique dans une base de Daubechies et dans une base interpolante. Cela veut dire qu’on évalue l’énergie cinétique de la même manière dans les deux bases, et que la différence avec e_{cin}^J sera plus petite qu’avec n’importe quelle autre base de même ordre : pour une famille de Coifman d’ordre 4 ($t_1 = C2$) la courbe est légèrement au dessus.

Si on pose $\psi_e \in H^s$, $s > 1$, alors par analogie avec la partie précédente, on va supposer que l’erreur sur l’énergie cinétique est de la forme :

$$\frac{|e_{cin}^J - \tilde{e}_{cin}^J|}{|e_{cin}^J|} \sim C 2^{-2J(\min(m_1, s) - 1)},$$

C étant une constante indépendante de J . Si l’on suit la loi précédente, alors on en déduit une majoration² de s :

$$s = 2.4 \lesssim \frac{5}{2}$$

²Nous restons prudent quant à la majoration de s , et pas l’égalité. Il s’avère que l’inégalité serait stricte. La preuve devrait faire l’objet d’un article de H.-J. Flad (Max-Planck Institut, Leipzig).

En conclusion, nous voyions ici qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser des bases d'ordre trop élevé, la précision de la méthode dépendant de la régularité H^s de la fonction d'onde. Cela veut dire que l'on peut utiliser $t_1 = D6$ ou $t_1 = C2$. Nous avons vu dans la partie précédente que l'impact de la famille interpolante t_2 intervenait dans l'évaluation de l'énergie potentielle. Nous avons présenté deux méthodes pour former la matrice de rigidité associée au potentiel \tilde{V} , desquelles découlent deux techniques d'évaluation de l'énergie cinétique.

On rappelle \tilde{e}_p^J dans la méthode 1., avec $F = D_{J+\ell} X_\ell^{t_1, t_2} C_J$ et $\tilde{F} = D_{J+\ell}^{-1} (Z_\ell^{t_2, t_1})^T C_J$:

$${}^1\tilde{e}_p^J = \frac{\tilde{F}^T V F}{\tilde{F}^T F}.$$

Si le potentiel et la fonction d'onde sont de classe C^∞ , alors l'erreur d'approximation de ${}^1\tilde{e}_p^J$ est en $O(2^{-Jm_1})$. Le tableau VI.8 donne les pentes obtenues pour différents couples d'AMR.

(t_1, t_2)	D6I8	C1I8	D8I6	D8I10	C2I4	C2I8	C3I8
ordres m_1, m_2	3,8	2,8	4,6	4,10	4,4	4,8	6,8
pentes	1.9	2.2	2.9	2.9	2.95	2.95	2.95

TAB. VI.8 – *Ordre de la méthode d'évaluation de l'énergie potentielle ${}^1\tilde{e}_p^J$, pour différents couples de familles t_1, t_2 .*

Certaines de ces pentes sont visibles en haut de la figure VI.6. L'ordre maximal 2.95 est atteint pour $m_1 > 4$ et $m_2 > 4$. Dans le tableau VI.8 nous avons affiché la pente pour D6I8, et dans la figure, celle de D6I6. La dépendance de l'erreur en fonction du choix de l'interpolante est faible, on peut donc prendre un petit ordre pour m_2 ($m_2 = 4$ suffit). La fonction d'échelle de Daubechies d'ordre 3, ne possédant pas de moments nuls, appauvrit la qualité de l'approximation : la pente est même moins forte que celle relative à C1, d'ordre 2.

Dans la méthode 2., l'énergie potentielle s'écrit :

$${}^2\tilde{e}_p^J = \frac{\tilde{F}^T V \tilde{F}}{\tilde{F}^T \tilde{F}}.$$

La deuxième figure VI.6 donne l'évolution de l'erreur d'approximation selon la méthode 2.. La pente est identique quelques soient les ordres m_1 et m_2 , et vaut 2.95. Cela voudrait dire que le potentiel est moins régulier que l'orbitale, et que l'ordre dépend de l'ordre de \tilde{V} . Cependant, on a trouvé en étudiant l'énergie cinétique que ψ_e était certainement H^s , avec $s = 2.4$. On aboutit donc à une contradiction ici, que nous ne pouvons pour l'instant lever.

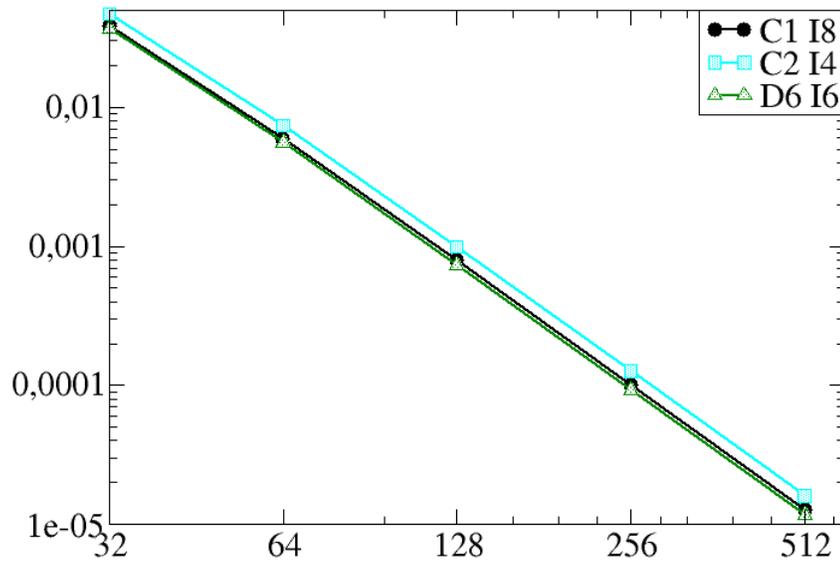
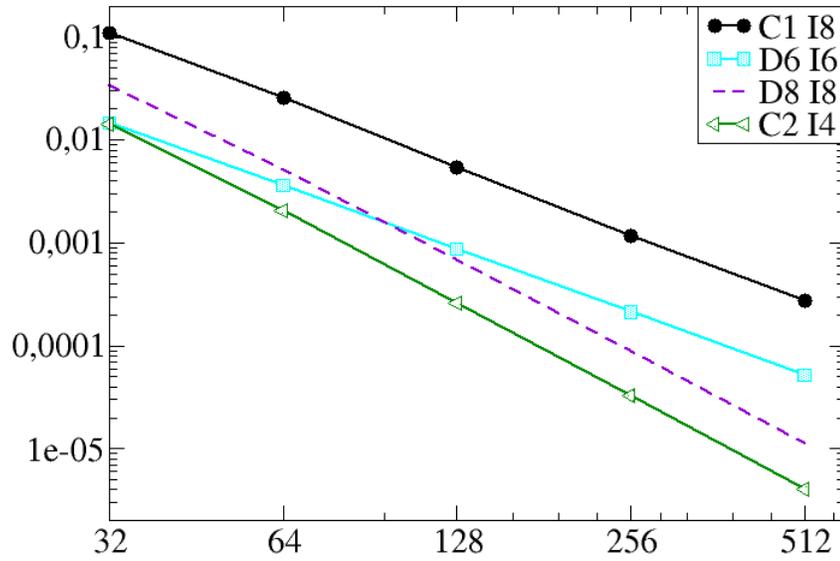


FIG. VI.6 – Pour l'hydrogène. Évolution de l'erreur d'approximation de l'énergie potentielle selon les méthodes 1. (en haut) et 2. (en bas), en fonction de (t_1, t_2) .

VI.1.3) Résolution de l'équation de Schrödinger pour l'hydrogène

Après avoir étudié la qualité de l'approximation avec une fonction d'onde donnée, nous résolvons maintenant l'équation de Schrödinger pour l'hydrogène. Il s'agit donc de déterminer la plus petite valeurs propre \mathcal{E} de l'opérateur hamiltonien $\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \Delta + \tilde{V}$, et la fonction d'onde associée. Après discrétisation du problème, il s'agit donc de déterminer la plus petite valeur propre de la matrice de rigidité $\mathbb{H}^J = \mathbb{A} + \mathbb{B}$. Nous avons choisi de prendre la première méthode pour approcher l'opérateur potentiel :

$$\mathbb{B}^J = {}^1\mathbb{B}^J = N_{J+\ell}^{-1} Z \left(I_{J+\ell}^\# L \tilde{V} \right) N_{J+\ell} X.$$

On utilise IRAM, procédure de diagonalisation basée sur la méthode d'Arnoldi, pour déterminer l'état fondamental de l'hydrogène. La première partie du tableau VI.9 donne les valeurs des énergies cinétique, potentielle et totale obtenues pour 3 niveaux de résolution, et pour le couple $(t_1, t_2) = D8I8$. On rappelle que $\mathcal{E} = \tilde{e}_{cin} + {}^1\tilde{e}_p$.

J	\tilde{e}_{cin}	${}^1\tilde{e}_p$	\mathcal{E}	$matvec$	Temps
5	0.515538	-1.008131	-0.492562	210	32 sec.
6	0.520743	-1.015017	-0.494273	420	15 min.
7	0.521814	-1.016454	-0.494639	945	3h 50
8	0.521879	-1.016544	-0.494664	2895	87h40

TAB. VI.9 – Résolution de l'équation de Schrödinger pour l'hydrogène. Première partie : énergies de l'état fondamental par détermination de la plus petite valeur propre de \mathcal{H} , pour le couple (D8I8). Deuxième partie : nombre de produits matrice/vecteur pour que l'algorithme converge, et temps de calcul. Paramètres de calcul : $L = 10$ a.u., $r_c = 6$ a.u., $\beta = 7$.

On observe une diminution de l'énergie totale \mathcal{E} en fonction de la résolution, ainsi que de \tilde{e}_p . Pour un tel hamiltonien, où le potentiel \tilde{V} n'a plus la singularité en $\mathbf{r} = \mathbf{R}$, \mathbf{R} étant la position du noyau dans Ω : étant moins profond, il attire moins l'électron, qui de ce fait va tendre à se "délocaliser" : l'énergie cinétique sera plus grande que $0.5H$, l'énergie cinétique exacte de l'atome d'hydrogène.

Dans la deuxième partie du tableau VI.9, on étudie le nombre d'opérations (nombre de produits matrice/vecteur $matvec$, i.e. le nombre de fois que l'on effectue $\mathbb{H} C_j$), et le temps nécessaire pour résoudre l'équation. Le comportement du nombre de produits matrice/ vecteur en fonction de la résolution suit la loi $matvec \sim 2^{1.43 J}$.

L'application des opérateurs X et Z se fait par des convolutions monodimensionnelles par des filtres. Le premier filtre est désigné en annexe A par z_0 . Pour $(t_1, t_2) = D8I8$, la taille de ce filtre obtenue numériquement est de 20. Le deuxième filtre correspond aux valeurs aux points entiers de la fonction d'échelle 1D ϕ . Numériquement, son support (valeurs supérieures à 10^{-20}) est de 7. Le support du filtre de dérivation associé à Φ_J est de 7. L'application de

\mathbb{H}^J à un vecteur C_J coûte donc $3(7 + 7 + 1 + 20) \times 2^J$ soit 105×2^J opérations en moyenne. Dans cet exemple, le code fait donc en moyenne $105 \times 2^J \times 2^{1.45 J} = 105 \times 2^{2.45 J}$ opérations, on devrait donc trouver que le temps suit cette loi. Cependant, d'après la colonne de droite du tableau VI.9, le temps évolue en $O(2^{4J})$ sec.. Notre code n'est donc pas trop mauvais, mais il y a encore des optimisations à faire dans la gestion des tableaux, et de l'accès à la mémoire, pour être plus rapide.

VI.2 Résolution du système autocohérent

Après avoir testé la méthode sur des hamiltoniens linéaires, on implémente l'algorithme autocohérent pour un atome. Pour $\tilde{\rho}^0$ fixé (on la prendra égale à une gaussienne centrée sur le noyau $\tilde{\rho}^0(\mathbf{r}) = e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{R}|^2/2}$) on inclut les termes dépendant de la densité, afin de former le potentiel de Kohn et Sham :

$$\mathcal{H}[\tilde{\rho}^0] = -\frac{1}{2}\Delta + V_{KS}[\tilde{\rho}^0], \quad V_{KS}[\tilde{\rho}^0] = \tilde{V} + V_{xc}[\tilde{\rho}^0] + V_C[\tilde{\rho}^0].$$

Après avoir déterminé les N_t valeurs propres ϵ_i^1 de $\mathcal{H}[\tilde{\rho}^0]$ et les vecteurs propres associés ${}^L\psi_i^1$ dans l'espace $\mathbb{V}_J^{t_1}$, on peut donc construire la nouvelle densité :

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

Si $\|{}^L\tilde{\rho}^0 - {}^L\rho^1\| > \tau$, alors l'algorithme n'a pas convergé, et l'on pose à l'entrée de la nouvelle itération ${}^L\tilde{\rho}^1 = {}^L\rho^1$. Nous proposons dans cette partie d'étudier l'algorithme selon plusieurs critères : d'abord, on regarde en fonction des paramètres (N_t nombre de valeurs propres total, remplissage des couches selon les n_i) le comportement de l'algorithme. Ensuite nous regardons quelles sont les valeurs obtenues pour de petites atomes, pour tirer des conclusions sur la validité de la méthode.

VI.2.1) Comportement au cours des itérations

Les tests de cette partie ont été réalisés sur l'atome d'hélium (le nombre de charges du noyau est $Z = 2$) : la densité s'écrit ${}^L\rho = 2 |{}^L\psi_1|^2$, c'est-à-dire $occ = 1$, $n_1 = 1$. On a utilisé 128³ fonctions d'échelle de Daubechies d'ordre 3 pour représenter les orbitales ${}^L\psi_i$. À partir de $\tilde{\rho}^0(\mathbf{r}) = e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{R}|^2/2}$, nous avons tout d'abord regardé au cours de la première itération comment réagit la procédure de diagonalisation en fonction du nombre de valeurs propres total que l'on calcule. Dans la figure VI.7, on regarde le nombre de produits matrice/vecteurs requis pour calculer $N_t = occ + N_u$ valeurs propres, $N_u = 0, \dots, 19$. On a pris $L = 30$ a.u., car les orbitales associées à des énergies élevées sont situées de plus en plus loin du noyau. La dimension de l'espace de Krylov est fixée et toujours égale à 50, c'est-à-dire au moins deux fois plus grande que 20, le nombre maximum de valeurs propres calculées. Elle est fixée pour cet exemple, mais en général elle varie en fonction du nombre de valeurs propres calculées, afin d'optimiser le nombre de produits matrice/vecteur. Il apparaît que le nombre de produits matrice/vecteur semble suivre la dégénérescence des valeurs propres : par exemple, pour les

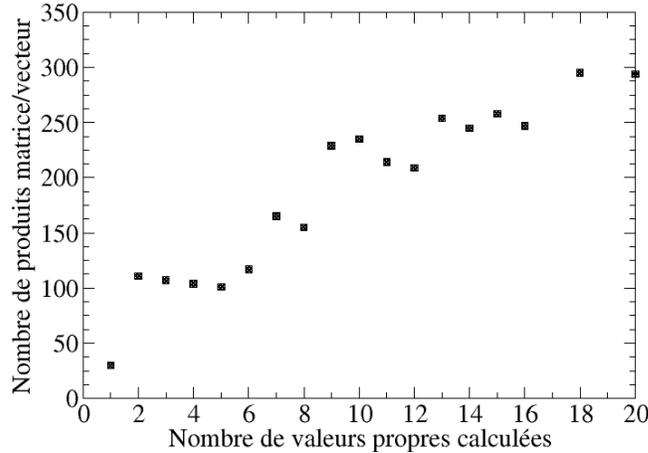


FIG. VI.7 – Nombre de produits matrice/vecteur, lors d'une étape du cycle autocohérent, en fonction du nombre de valeurs propres N_t à calculer.

valeurs propres 2 – 5, qui correspondent à un état $2s$ non dégénéré, et un état $2p$ dégénéré 3 fois, et pour lesquels l'énergie propre est à peu près du même ordre de grandeur, le nombre de reste pratiquement constant, voire il décroît.

La procédure de diagonalisation IRAM nous permet donc de calculer pour une densité fixée assez rapidement le jeu de vecteurs propres recherchés. Au cours des itérations n de l'algorithme autocohérent, le temps de calcul par IRAM reste tout à fait raisonnable, et généralement quelques centaines de produits matrice-vecteur suffisent lorsque l'on résout le système de Kohn et Sham pour de petits atomes.

La figure VI.8 est composée de deux parties. À gauche, une fois l'algorithme autocohérent convergé, on donne les différentes valeurs propres $\epsilon_1^f, \dots, \epsilon_{N_t}^f$, avec $N_t = 30$. La valeur propre associée à l'orbitale occupée est de l'ordre de $-2.5H$. Les autres (entre -0.6 et 0) correspondent à des états non occupés. La figure de droite correspond au comportement des niveaux d'énergie réels, tels qu'ils ont été introduit dans le préambule. Il s'agit d'une classification qualitative, les valeurs des énergies dépendant de chaque atome. L'ordre des énergies est donc le suivant : $1s$ puis $2s$ et $2p$ sont relativement voisins, puis $3s$, $3p$, $3d, \dots$. On rappelle qu'un état p est dégénéré 3 fois, et d l'est 5 fois.

En comparant les deux figures de VI.8, on observe donc que les énergies obtenues suivent globalement le comportement des énergies réelles : l'état $1s$ est très profond, puis l'état $2s$ est peu éloigné de l'état $2p$... Le palier suivant contient 9 valeurs, ce qui correspond à un état s ($3s$), un état p ($3p$), et un état d ($3d$). On observe donc numériquement dans cet exemple que le spectre discret de l'hamiltonien de Kohn et Sham suit le comportement théorique du spectre d'un atome. Les premières orbitales (figures VI.9, VI.10, VI.12) possèdent également

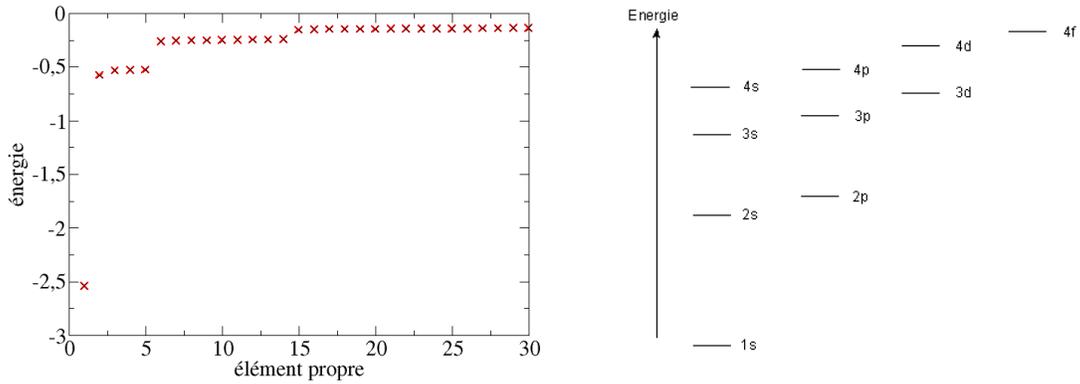


FIG. VI.8 – À gauche, pour l'hélium, état occupé et les 29 états inoccupés. À droite, classification des niveaux électroniques selon leur degré de dégénérescence (en abscisse), et leur énergie (qualitatif).

les symétries et antisymétries attendues³, pour des états s et p .

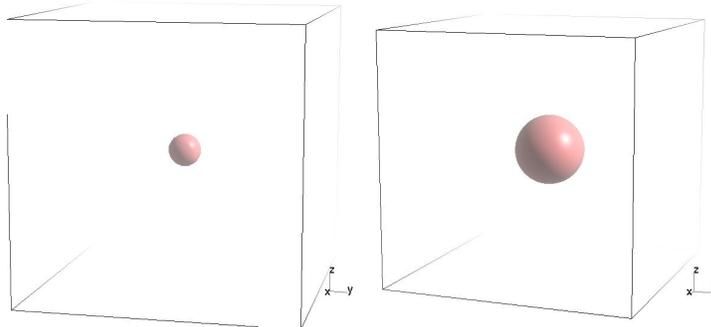


FIG. VI.9 – Hélium, $n_1 = 1$; deux premières orbitales. isosurfaces $-0.00054a.u.$.

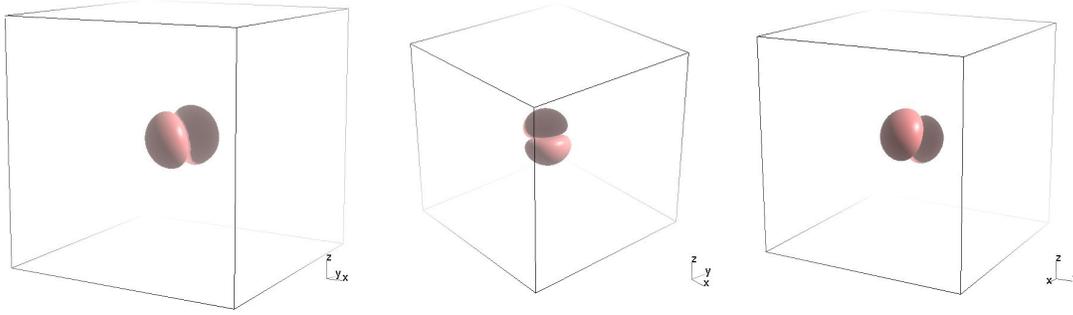
Cependant, pour les orbitales associées à des niveaux inoccupés plus élevés, on n'obtient plus du tout les symétries et antisymétries désirées. La figure VI.13 donne quelques exemples parmi les orbitales $L\Psi_i^f$, i compris entre 7 et 30.

On note de plus ici qu'en calculant l'énergie totale selon :

$$\mathcal{E} = 2 \sum_{i=1}^{occ} n_i \varepsilon_i^f - \frac{1}{2} \int_{\Omega} V_C[\tilde{\rho}^{f-1}] \rho^f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \mathcal{E}_{xc}[\rho^f] - \int_{\Omega} V_{xc}[\tilde{\rho}^{f-1}] \rho^f(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

on a obtenu pour le cas de l'hélium $\mathcal{E} = -4.78 H$.

³Dans le cadre de la DFT, aucun critère de ce type n'est attendu pour les orbitales, qui n'ont a priori aucune forme particulière.


 FIG. VI.10 – *Hélium, $n_1 = 1$; état 2p. Isosurface $\pm.00054a.u..$*

Les valeurs propres (exceptée la première) correspondent à des orbitales non occupées, ou virtuelles, de l'atome d'hélium. Dans l'approximation de la DFT, à part la première non occupée ε_2^f (appelée LUMO), aucune autre n'a de signification physique : la DFT ne modélise pas les états excités, c'est-à-dire les états non fondamentaux. L'état fondamental est caractérisé par l'*Aufbau* principe : on peuple d'abord les états de plus petite énergie. Nous avons étudié le comportement de l'algorithme autocohérent dans le cas de l'hélium, en ne respectant pas ce principe, c'est-à-dire en remplissant partiellement les deux premières couches :

$$n_1 = n_2 = 1/2,$$

au lieu de remplir totalement la première couche $n_1 = 1$. Dans ce cas, l'algorithme autocohérent converge tout de même, et l'énergie totale est de $-2.81H$ (et donc bien supérieure à l'énergie fondamentale (de $-4.78 H$)). Les premières orbitales (figure VI.11) ne possèdent pas les symétries attendues. En particulier, on observe un mélange entre l'état $2s$, et les états $2p$, lié au fait que les énergies de ces états sont très proches. Par contre, pour des niveaux plus élevés, les symétries apparaissent clairement, et l'on peut classer les orbitales en fonction de leurs dégénérescences et leurs symétries, conformément à la réalité (cf préambule). Ainsi les figures VI.14, VI.15, VI.16, VI.17 représentent des orbitales de type resp. $2d$, $4f$, $4d$ et $4p$.

Remarque VI.2.1 (Convention pour les surfaces) *Pour y fixé, le logiciel de visualisation construit par triangulation la surface reliant les points \mathbf{r} tels que $y = \psi(\mathbf{r})$. Selon le signe de cette valeur y , la normale à chaque triangle est soit dirigée par l'extérieur de la surface (effet de lumière - réflexion) soit vers l'intérieur (pas de reflet - absorption). À part les figures VI.9, VI.10 et VI.11, les figures de cette partie sont affichées en fin de chapitre.*

VI.2.2) Analyse de la compressibilité des orbitales

Nous étudions le taux de compression et la régularité des orbitales $\{^L\psi_i^f\}_{i=1,\dots,N_f}$ obtenues lorsque l'algorithme autocohérent a convergé, avec leurs valeurs propres associées $\{\varepsilon_i^f\}_{i=1,\dots,N_f}$

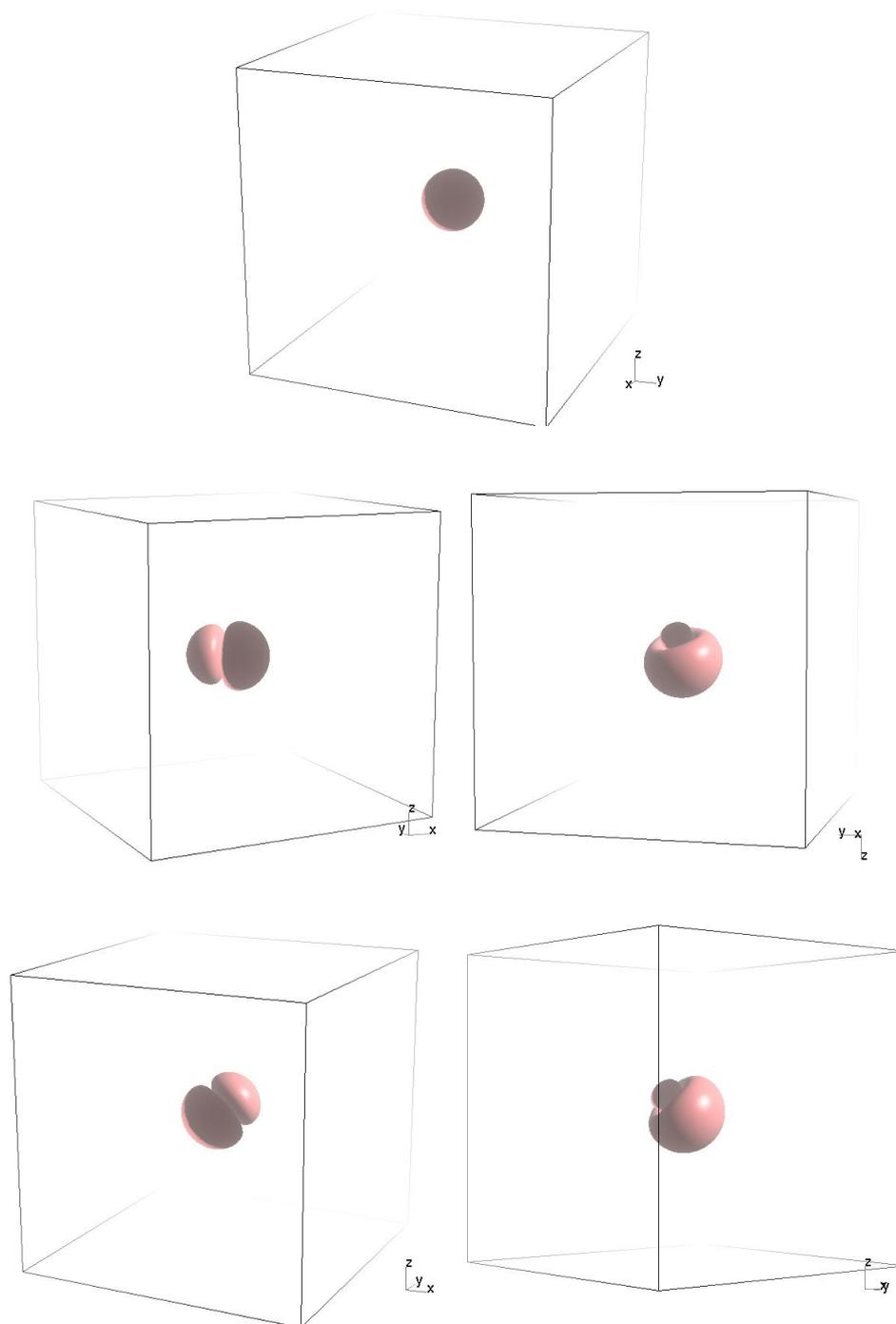


FIG. VI.11 – *Hélium*. $n_1 = n_2 = 1/2$; premières orbitales. isosurfaces $\pm 0.0006a.u.$. État $1s$ puis quatre orbitales provenant du mélange entre un état de symétrie s (sphérique) et 3 états de symétrie p . Énergies de ces orbitales, dans l'ordre : $-2.1 H$, $-0.728 H$, $-0.719 H$, $-0.704 H$, $-0.679 H$.

et l'impact de la compression en ondelettes de ces orbitales sur les différentes énergies. Ces orbitales sont exprimées dans la base de type t_1 , que nous décomposons en ondelettes :

$$\begin{aligned} \mathbb{P}_J^{t_1} L\Psi_i^f &= L\Psi_i^J = \sum_{\mathbf{k}} c_{J,\mathbf{k}}^i \Phi_{J,\mathbf{k}} \\ &= \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_{j_0}} c_{j_0,\mathbf{k}}^i \Phi_{J,\mathbf{k}} + \sum_{\varepsilon \in \{0,1\}^3 \setminus \{(0)\}} \sum_{j=j_0}^{J-1} \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_j} d_{j,\mathbf{k}}^{i,\varepsilon} \Psi_{j,\mathbf{k}}^{(\varepsilon)}. \end{aligned}$$

On applique un seuillage, en définissant pour tout $j_0 \leq j \leq J-1$ l'ensemble $\tilde{\Omega}_j$ contenant tous les indices de la base au niveau j pour lesquels le coefficient en ondelette associé est plus en grand module qu'un certain τ :

$$\tilde{\Omega}_j = \left\{ \mathbf{k} \in \Omega_j, |d_{j,\mathbf{k}}^\varepsilon| \geq \tau \right\}.$$

On reconstitue alors une approximation de $\mathbb{P}_J^{t_1} L\Psi_i^f$, noté $\tilde{\Psi}_i^\tau$, en recomposant le signal à partir de la combinaison linéaire $\sum_{\mathbf{k} \in \Omega_{j_0}} c_{j_0,\mathbf{k}}^i \Phi_{J,\mathbf{k}} + \sum_{\varepsilon \in \{0,1\}^3 \setminus \{(0)\}} \sum_{j=j_0}^{J-1} \sum_{\mathbf{k} \in \tilde{\Omega}_j} d_{j,\mathbf{k}}^{i,\varepsilon} \Psi_{j,\mathbf{k}}^{(\varepsilon)}$. Les coefficients en ondelettes de l'orbitale $L\Psi_i$ gardés dans cette compression sont décrits par l'ensemble $\tilde{\Omega}^{(i)} = \cup_{j=j_0}^{J-1} \tilde{\Omega}_j$. On calcule les différentes énergies : cinétique $e_c(\tilde{\Psi}_i^\tau)$ et potentielle $e_p(\tilde{\Psi}_i^\tau)$ selon la méthode 1. introduite dans la partie [V.2.4](#). À partir de ces nouvelles orbitales, on construit une nouvelle densité sur $\mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2}$. En posant $F = D_{J+\ell} X_\ell^{t_1,t_2} C_J^i$, les valeurs aux points $R_{J+\ell} = \{L\rho(x_{J+\ell,\mathbf{k}})\}_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}}$ de la densité s'écrivent :

$$\begin{aligned} I_{J+\ell}^\# L\rho &= 2 \sum_{i=1}^{occ} n_i \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}} (L\Psi_i(x_{J+\ell,\mathbf{k}}))^2 \Theta_{J+\ell,\mathbf{k}}^\#, \\ R_{J+\ell} &= 2 \sum_{i=1}^{occ} n_i [F_\mu^2]_{\mu \in \Omega_{J+\ell}}. \end{aligned}$$

Cette densité est exprimée dans la base de type t_2 . On effectuera donc une analyse en ondelettes t_2 pour estimer, à partir de la compression sur les orbitales, le nombre de coefficients non nuls obtenus pour la densité, qui correspond à la réunion des $\left\{ \tilde{\Omega}^{(i)} \right\}_{i=1,\dots,occ}$. En gardant l'expression de la densité dans la base de fonctions d'échelle, on résout l'équation de Poisson, et l'on obtient le potentiel de Coulomb selon ses coefficients sur $\mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2}$ définis par $H_{J+\ell} = \{L V_C(x_{J+\ell,\mathbf{k}})\}_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}}$. L'énergie coulombienne se calcule alors par une formule de quadrature :

$$e_C = \frac{L^3}{2^{3(J+\ell)}} (H_{J+\ell})^T R_{J+\ell}.$$

On évalue de la même manière l'énergie associée au potentiel d'échange-corrélation e_{xc} en fonction des valeurs aux points $E_{J+\ell} = \{L V_{xc}(x_{J+\ell,\mathbf{k}})\}_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}}$, et l'énergie d'échange-corrélation \mathcal{E}_{xc} :

$$e_{xc} = \frac{L^3}{2^{3(J+\ell)}} (E_{J+\ell})^T R_{J+\ell}, \quad \mathcal{E}_{xc} = \frac{L^3}{2^{3(J+\ell)}} \mathbf{e}_{xc} [R_{J+\ell}] R_{J+\ell}.$$

Nous avons tout d'abord effectué ce test dans le cas de l'hélium, pour 64^3 points, dans le cas où $t_1 = D8$ et $t_2 = I8$, $occ = 2$, et $N_t = 5$. En fonction du taux de compression, nous avons déterminé l'erreur entre ψ_i^J et $\tilde{\psi}_i^\tau$. En échelle log/log, nous avons obtenu des droites, ce qui caractérise le comportement de la compression selon la loi :

$$\|\psi_i^J - \tilde{\psi}_i^\tau\|_2 \sim CN^{-\alpha},$$

où N est le nombre de coefficients gardés pour le seuil τ . Le tableau VI.10 nous donne, pour les 5 orbitales calculées, les puissances α obtenues ; clairement, on distingue par cette analyse un fort taux de compression pour la première orbitale $1s$, puis trois orbitales qui semblent être de même régularité : ce sont les états $2p$, et une, plus régulière que les états $2p$ mais moins que la première, pourrait alors s'interpréter comme une orbitale $2s$.

Les états $2s$ et $2p$ sont inversés ou non, cela dépend de la résolution, de la fenêtre χ_{r_c} appliquée

1	2	3	4	5
1.74	1.43	1.36	1.36	1.36

TAB. VI.10 – Pour $J = 7$, pente des droites issues de la compression des 5 orbitales pour l'atome d'hélium, $n_1 = n_2 = 1$, avec comme familles d'ondelettes $D8$ et $I8$. Des isosurfaces de ces orbitales sont affichées dans la figure VI.11.

au potentiel V , et de la taille de la boîte : les énergies correspondantes étant très proches, il n'est pas anormal de constater une inversion de l'ordre. Dans le chapitre III, on a établi un lien entre α et la régularité de Besov de la fonction. En effet, si les coefficients en ondelettes $d \in \ell_p$, avec $\frac{1}{p} = \frac{s}{3} + \frac{1}{2}$, alors la décroissance de l'erreur est en $2/p$. Ici, $\alpha = 2/p$. On peut donc à partir du tableau VI.10 estimer l'appartenance des orbitales ψ_i à des espaces de Besov $B_p^{s,p}$. On obtient donc pour ψ_1 : $s = 1.11$ et $p = 1.15$; pour ψ_2 : $s = 0.64$, $p = 1.39$, et ψ_3 , ψ_4 et ψ_5 appartiennent à $B_p^{s,p}$ avec $s = 0.54$ et $p = 1.47$.

D'après les différentes figures (notamment VI.9 et VI.10 pour les états $1s$, $2s$ et $2p$), il apparaît que les orbitales sont localisées dans des couronnes autour du noyau : la localisation des ondelettes gardées coïncident alors avec cette forte symétrie du système.

Le tableau VI.11 donne pour la première orbitale (état occupé de l'hélium), en fonction du seuil de compression, le pourcentage de coefficients en ondelettes retenus, et l'erreur induite sur l'énergie cinétique et l'énergie potentielle. On peut en compressant le signal à 80% restituer les énergies avec une erreur très faible par rapport à l'erreur d'approximation à la résolution J . Pour $J = 6$, on avait obtenu une erreur d'approximation de l'ordre de 10^{-5} : déjà, le taux de compression $\tau = 6.6210^{-6}$ est trop élevé, l'erreur obtenue étant du même ordre de grandeur que l'erreur d'approximation.

Nous avons ensuite étudié le comportement des différentes énergies en fonction du taux de compression sur l'orbitale de l'atome d'hydrogène. Les énergies cinétique et potentielle ont un comportement selon

$$|e_c(\psi_1^J) - e_c(\tilde{\psi}_1^\tau)| \sim CN^{-\beta}, \quad |e_p(\psi_1^J) - e_p(\tilde{\psi}_1^\tau)| \sim CN^{-\beta'},$$

et l'on observe pour les énergies dépendant de la densité, \mathcal{E}_{xc} , e_{xc} et e_C des comportements similaires, en fonction du nombre de coefficients d'ondelettes gardés pour exprimer la densité.

τ	compression	$\tilde{\Omega}^{(1)}$	erreur sur e_c	erreur sur e_p
1.210^{-7}	86%	36700	0.210^{-7}	0.310^{-8}
6.6210^{-6}	97%	7864	0.610^{-5}	0.810^{-7}
1.4610^{-4}	99%	2621	0.610^{-3}	0.310^{-4}

TAB. VI.11 – Pour $J = 6$. En fonction du seuillage τ , taux de compression de la première orbitale, nombre de fonctions de base utilisées et impact en erreur sur l'évaluation des énergies cinétique et potentielle.

Nous noterons ces coefficients respectivement γ pour \mathcal{E}_{xc} , γ' pour e_{xc} et ν pour e_c . Le tableau VI.12 montre, pour différents ordres de la famille t_1 , la valeur de ces coefficients. Les énergies d'échange-corrélation \mathcal{E}_{xc} et e_{xc} donnent le même ordre de régularité. Ces deux colonnes ont les valeurs les plus basses, et dans cet exemple de l'hélium, les valeurs sont supérieures à 1 : la non linéarité reste homogène, et peu importante. On peut s'attendre à ce que ces valeurs baissent drastiquement en étudiant un système plus complexe.

j	t_1	e_c β	e_p β'	\mathcal{E}_{xc} γ	e_{xc} γ'	e_c ν
64	D6	-1.93	-2.51	-2.19	-2.18	-2.91
64	D8	-2.55	-2.96	-1.7	-1.7	-2.4
64	D10	-2.9	-3.35	-1.5	-1.5	-2.5
128	D6	-1.45	-2.18	-2.18	-2.18	-2.18
128	D8	-2.12	-2.90	-1.91	-1.91	-2.15
128	D10	-2.62	-3.33	-2.26	-2.26	-2.52

TAB. VI.12 – Évaluation de la pente en échelle \log/\log de la droite dont l'abscisse correspond au nombre de coefficients en ondelettes de la densité, et l'ordonnée correspond à l'erreur sur l'énergie. La densité est récupérée sur le maillage $t_2 = 18$.

Suite au tableau VI.10, nous donnons les valeurs des coefficients β et β' , pour les 5 orbitales, pour le maillage de 128^3 dans le tableau VI.13.

	1	2	3	4	5
β	-2.86	-2.38	-1.98	-1.92	-2.05
β'	-3.86	-2.81	-2.61	-2.68	-2.65

TAB. VI.13 – Erreur sur les énergies cinétique et potentielle des 5 orbitales pour un maillage de 128^3 .

Nous obtenons des résultats homogènes par rapport aux tableaux VI.10 et VI.11 : les régularités associées aux orbitales 3 – 5 sont sensiblement égales, et l'on observe globalement une

meilleure propriété de compression pour l'énergie potentielle que pour l'énergie cinétique.

VI.2.3) Simulation d'atomes

Dans cette partie, nous nous intéressons à la validité physique de nos résultats. La DFT permet de déterminer l'énergie \mathcal{E} et la densité électronique ρ de l'état fondamental d'un système physique.

Il s'avère que la DFT ne simule pas très bien les petits systèmes, tels que les atomes. On souligne de plus qu'en se plaçant dans le cadre de la DFT, *il n'existe aucun critère permettant de dire si l'énergie $\mathcal{E}[\rho]$ déterminée par la DFT est plus grande ou plus petite que l'énergie de l'état fondamental réel*. On ne peut donc pas comparer notre modèle avec les valeurs expérimentales de l'énergie totale des atomes. D'autre part, le fait d'avoir choisi de résoudre les équations de Kohn et Sham dans un ouvert avec conditions aux bords périodiques entraîne des modifications dans l'écriture du système. En effet, dans le chapitre V, nous avons écrit l'hamiltonien de Kohn et Sham sous la forme :

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= -\frac{1}{2}\Delta + V_{KS}, \\ V_{KS} &= \tilde{V} + V_C + V_{xc}, \\ \forall \mathbf{r} \in \Omega, \tilde{V}(\mathbf{r}) &= \sum_{\alpha=1}^K V_{loc}^{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) \chi_{r_c}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) = \sum_{\alpha=1}^K \frac{V_{loc}^{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha})}{1 + e^{\beta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{x}_0)}}, \\ -\Delta V_C &= 4\pi \rho,\end{aligned}$$

et V_{xc} est une fonctionnelle de la densité approchée par la LDA. Pour déterminer V_C , en se plaçant sur Ω avec conditions aux bords périodiques, on doit imposer une contrainte supplémentaire : V_C est de moyenne nulle. Cela induit un décalage dans le système physique : en effet, on pose que le second membre $4\pi\rho$ est de moyenne nulle, alors que c'est physiquement de moyenne $4\pi N$. Le potentiel V_C est calculé à une constante près : $V_C = V_C^R + x$, V_C^R étant le potentiel physique, et l'on obtient alors l'énergie fondamentale à une constante près :

$$\begin{aligned}\mathcal{E} &= \mathcal{E}_{cin} + \int_{\Omega} \tilde{V}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int_{\Omega} V_C[\rho] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \mathcal{E}_{xc}[\rho] \\ &= \mathcal{E}_{cin} + \int_{\Omega} \tilde{V}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int_{\Omega} V_C^R[\rho] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \mathcal{E}_{xc}[\rho] + \Omega x,\end{aligned}\tag{VI.3}$$

et l'on ne connaît pas la constante x .

Le tableau VI.14 donne les valeurs obtenues pour quelques atomes, et qui rendent compte de ce décalage : les énergies sont beaucoup plus basses que les valeurs réelles attendues.

Nous avons donné dans le chapitre II, page 49, deux manières de résoudre ce problème de décalage. La première s'effectue en utilisant le fait que l'on coupe le potentiel en $1/|\mathbf{r}|$ par une fenêtre χ_{r_c} , non seulement dans le potentiel extérieur \tilde{V} , mais aussi dans le potentiel de Hartree, exprimé sous forme intégrale :

$$V_C(\mathbf{r}) = \int_{\Omega} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \chi_{r_c}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'.\tag{VI.4}$$

Dès lors, la transformée de Fourier de ce potentiel n'a pas de singularité en $\mathbf{G} = 0$ (de la forme $\sin^2(\mathbf{G})/$

Élément	Résolution	L	\mathcal{E}
Hélium	128	9	-4.78
Lithium	64	10	-11.85
Bérylium	128	15	-22.49
Néon	64	20	-143.00

TAB. VI.14 – Énergie fondamentale pour différents atomes, et différentes résolutions, en utilisant l’algorithme de Roothaan, avec $t_1 = D8, t_2 = I8$.

\mathbf{G}^2), et l’on peut écrire correctement l’énergie sous la forme (VI.3). Si l’on n’utilise pas d’ondes planes, i.e. pas de transformée de Fourier, alors il est plus difficile de traiter le potentiel de Hartree en appliquant une fenêtre (VI.4). Il s’avère que dans les codes de structure électronique, on calcule l’énergie de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}[\rho] &= \mathcal{E}_c + \int_{\Omega} V'(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int_{\Omega} V_C(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \mathcal{E}_{xc}[\rho] + E_{core} + E_{ewald}, \\ E_{core} &= \rho_0 \sum_{\alpha=1}^K \int_{\Omega} \left(\frac{V_{loc}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha})}{1 + e^{\beta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{x}_0)}} + \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} \right) d\mathbf{r}, \quad E_{ewald} = \frac{1}{2} \iint_{\Omega^2} \frac{I_e(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \\ I_e(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \sum_{\alpha \neq \beta} Z_{\alpha} Z_{\beta} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_{\beta}) - \rho_0 \left[\sum_{\alpha=1}^K Z_{\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) - \sum_{\alpha=1}^K Z_{\alpha} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_{\alpha}) \right] + \rho_0^2, \end{aligned}$$

avec $\rho_0 = \frac{1}{|\Omega|} \sum_{\alpha=1}^K Z_{\alpha}$. Ainsi dans CPMD, c’est sous cette forme, dans une base d’ondes planes, que l’énergie de l’état fondamental est calculée. Dans cette forme, V' est défini comme $V' = \tilde{V} - \int_{\Omega} \tilde{V}$ le potentiel extérieur de moyenne nulle. Tous les termes potentiels sont pris de moyenne nulle, et l’on ajoute ensuite deux termes correcteurs, E_{core} , qui correspond à l’erreur d’approximation du potentiel extérieur par des pseudo-potentiels, et E_{ewald} , appelé somme d’Ewald dans la littérature.

Même avec cette correction, on obtient une erreur avec l’état fondamental assez importante, quelle que soit l’implémentation de la DFT.

	État 1	État 2
Énergie cinétique	6.33006	1.72982
ε_i	-8.11788	-2.16125

TAB. VI.15 – Énergies cinétiques et totales des deux orbitales occupées de l’atome de bérylium. La résolution est de $J = 6$, la taille de la boîte est de 25 a.u..

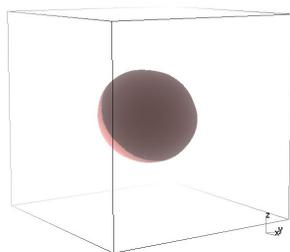


FIG. VI.12 – *Hélium*. Nombre d'occupation $n_1 = 1$; état 3s. Isosurface .00054 a.u..

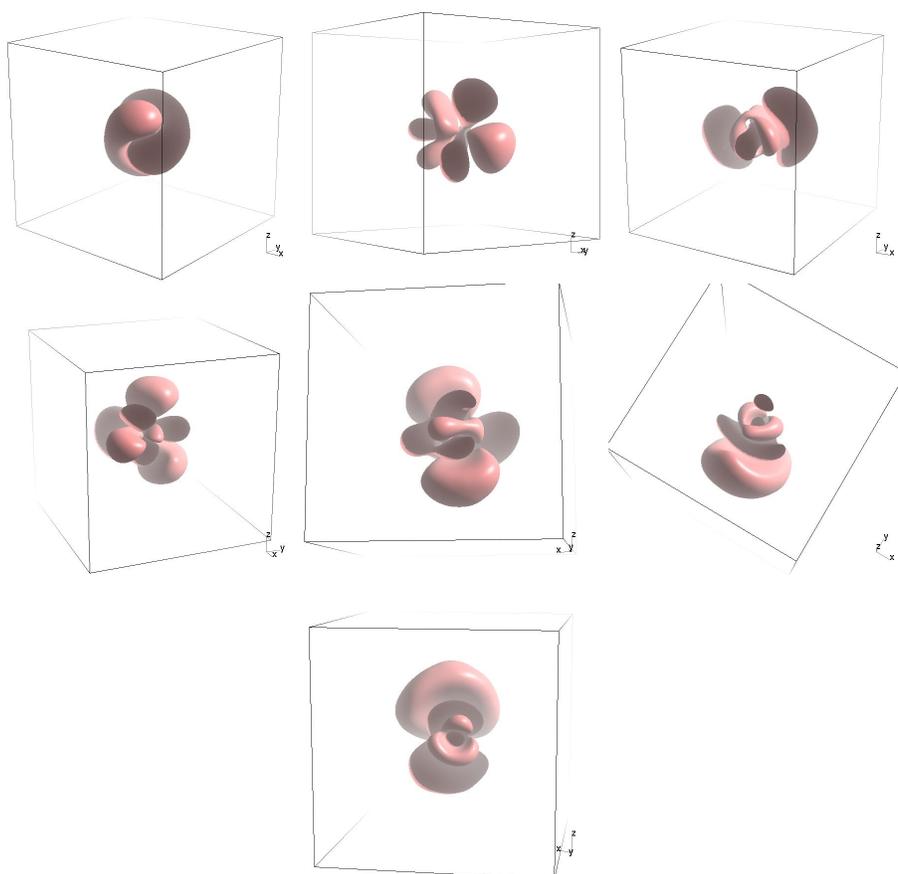


FIG. VI.13 – *Hélium*, $n_1 = 1$; quelques exemples d'orbitales virtuelles associées aux énergies resp. 11, 15, 16, 24, 27, 29 et 30. Aucune antisymétrie n'est obtenue.

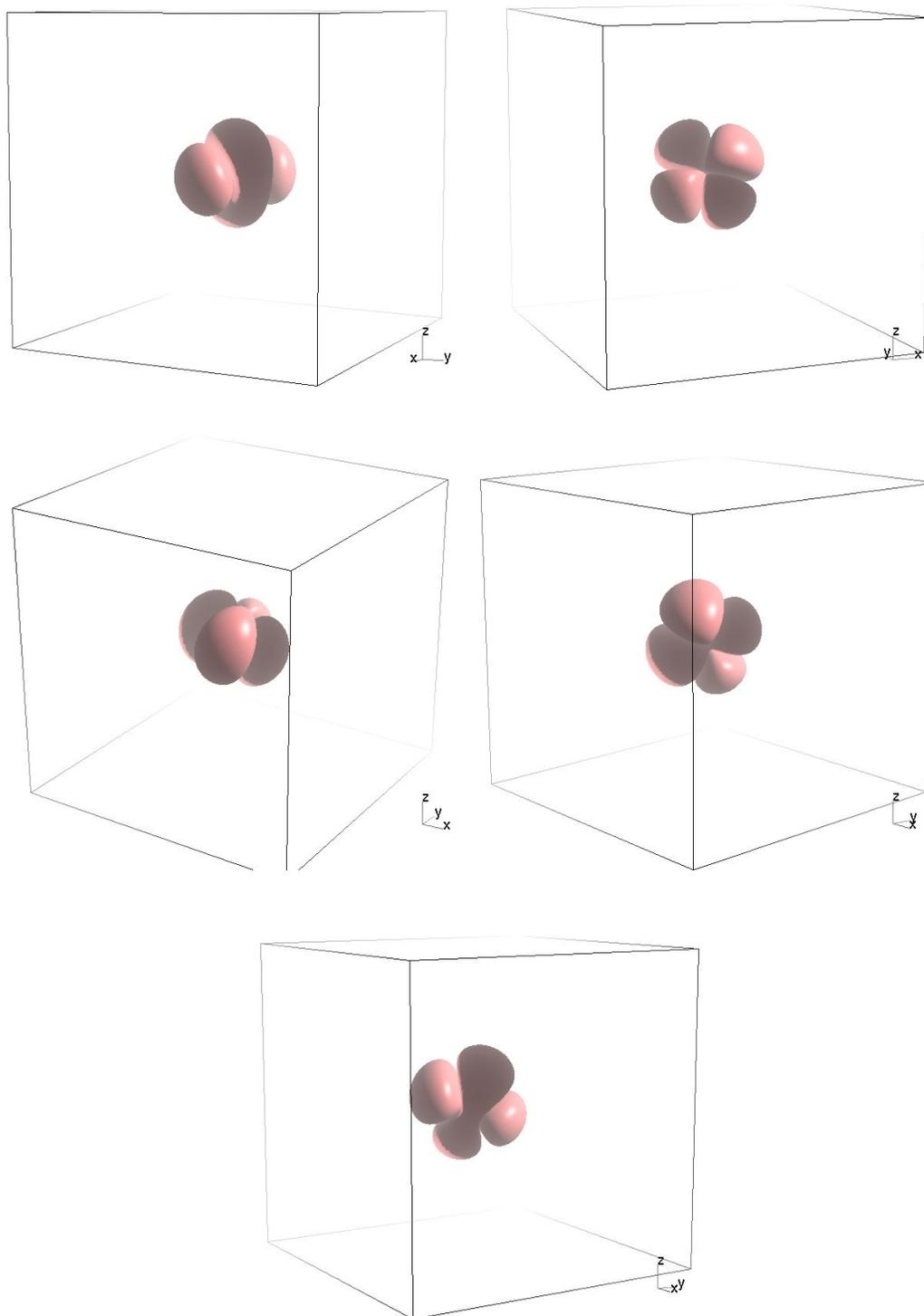


FIG. VI.14 – Hélium. Nombres d'occupation $n_1 = n_2 = 1/2$; orbitales $i = 6, \dots, 10$, isosurface $\pm 0.0006a.u.$. S'apparente en terme de symétrie à un état $2d$. Énergies comprises entre $-0.412H$ et $-0.384H$.

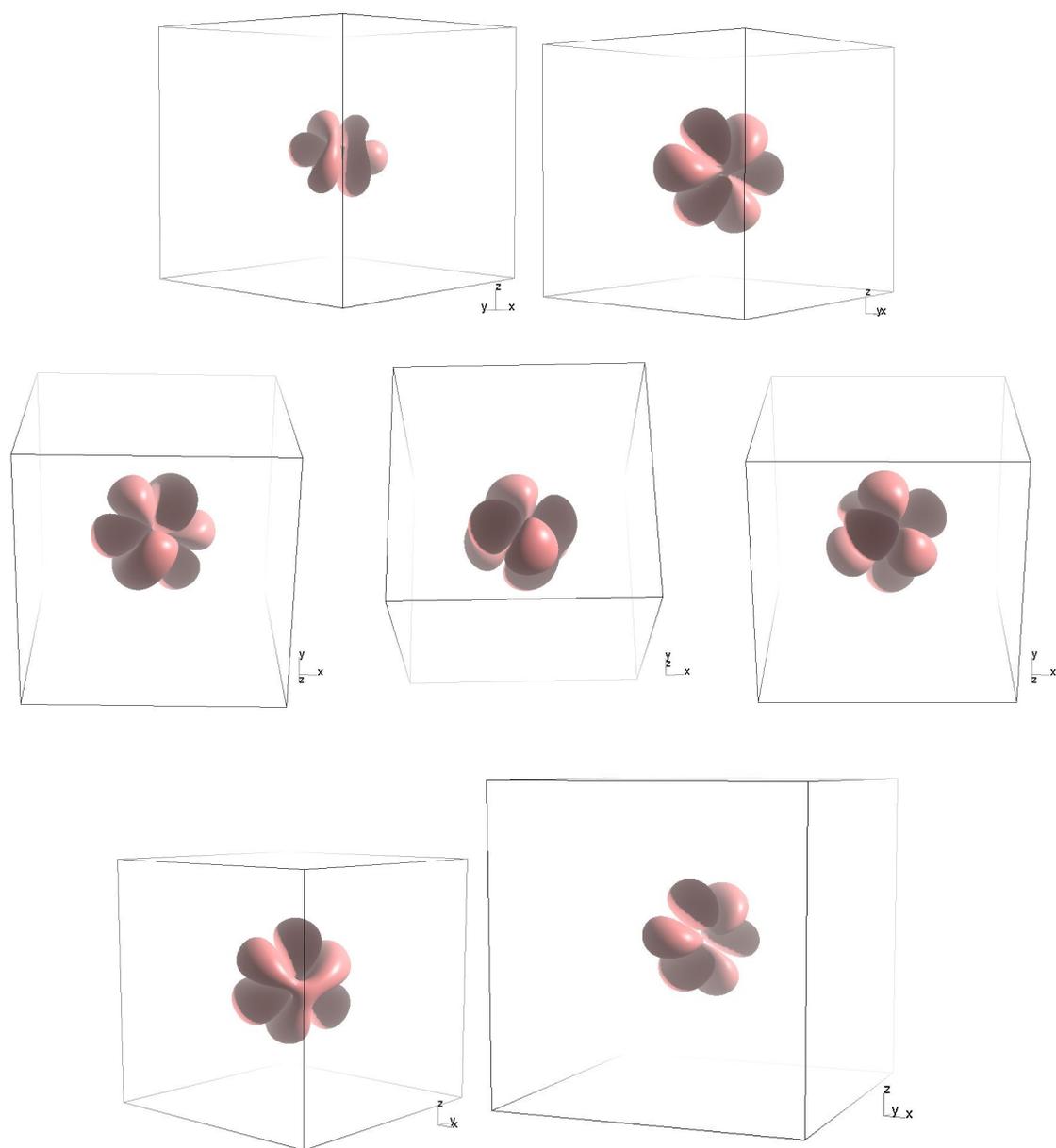


FIG. VI.15 – *Hélium*. Nombres d'occupation $n_1 = n_2 = 1/2$; orbitales $i = 16, \dots, 21$. Isosurface $\pm 0.002 a.u.$. État s'apparentant à l'état $4f$, contenant 7 niveaux d'énergie. Énergies valant respectivement $-0.234 H$, $-0.233 H$, $-0.229 H$, $-0.226 H$, $-0.225 H$, $-0.212 H$, $-0.211 H$.

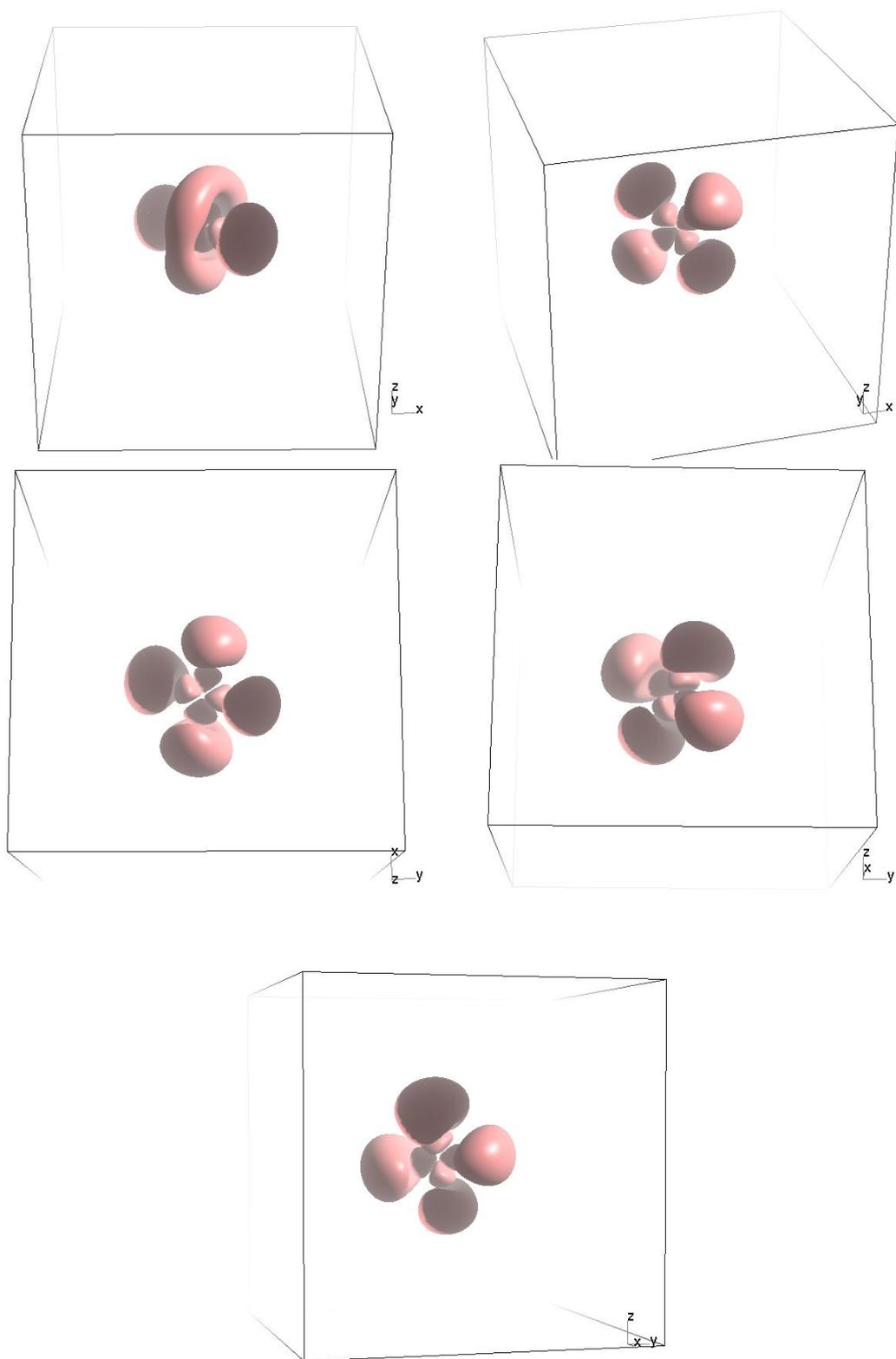


FIG. VI.16 – *Hélium*. Nombres d'occupation $n_1 = n_2 = 1/2$; orbitales $i = 22, \dots, 26$. États s'apparentant à des états 4d. Isosurface de $\pm 0.002a.u.$. Énergies de ces états, respectivement $-0.203, -0.202, -0.200, -0.191, -0.191 H$.

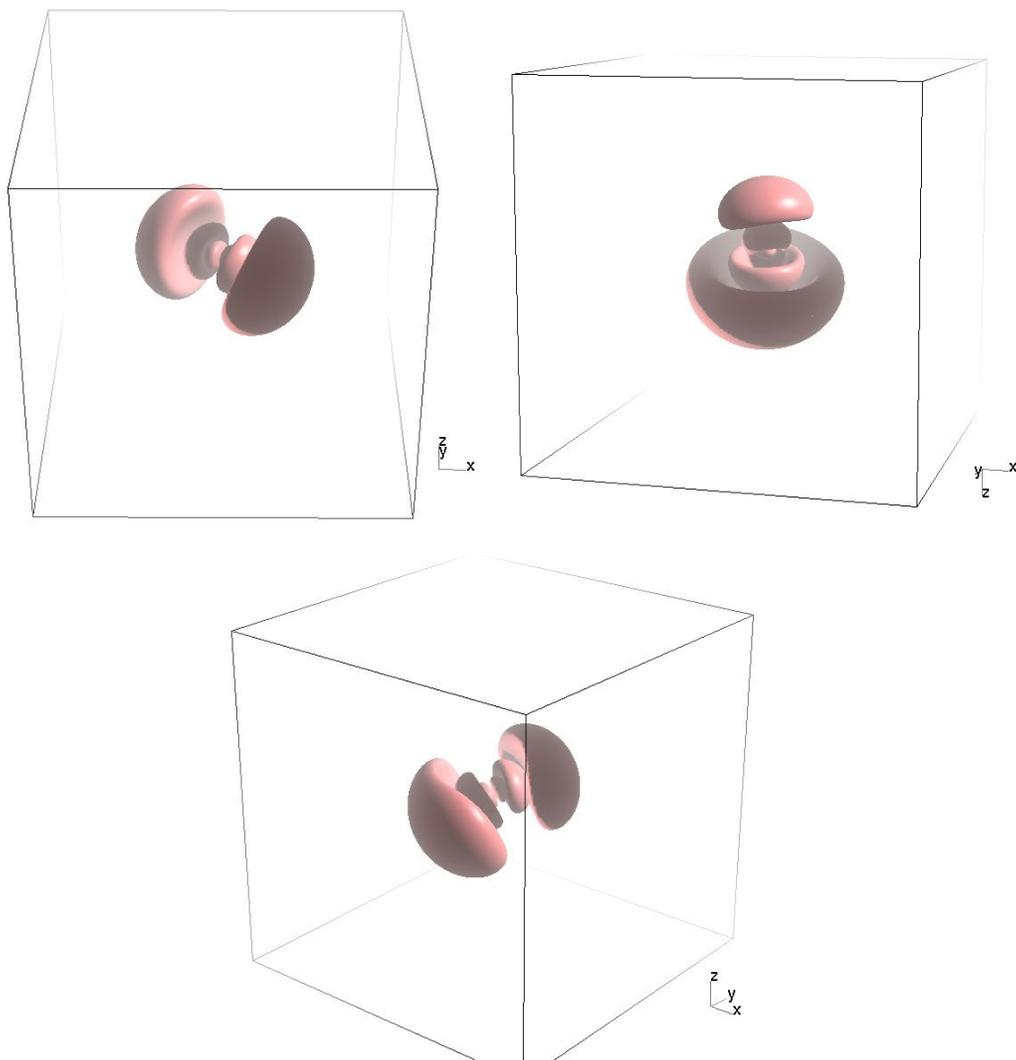


FIG. VI.17 – *Hélium*. Nombres d'occupation $n_1 = n_2 = 1/2$; orbitales $i = 27, \dots, 30$. États s'apparentant à $4p$. Énergies de ces états, respectivement $-0.183, -0.177, -0.175 H$.

CONCLUSION

En conclusion, nous avons mis en œuvre la résolution des équations de Kohn et Sham à l'aide d'un algorithme itératif. Le modèle de la DFT permet d'exprimer l'énergie totale d'un système d'atomes uniquement à l'aide de la densité électronique. L'hamiltonien associé est composé d'une partie cinétique, le laplacien, et d'une somme de trois potentiels. Le premier est le potentiel d'interaction entre noyaux et électrons. On approche ce potentiel singulier par une somme de pseudo-potentiels réguliers.

Le deuxième potentiel est un opérateur intégral, que nous déterminons en résolvant l'équation de Poisson. Trois solveurs de cette équation ont été implémentés en trois dimensions. Le premier est basé sur une méthode itérative de minimisation du gradient, et sur le préconditionnement du laplacien par sa diagonale en base d'ondelettes. Parmi les bases étudiées, celles de Daubechies et les interpolantes liftées, dans une formulation de Petrov-Galerkin, ont donné les meilleurs résultats. L'utilisation des bases de fonctions d'échelle dans un algorithme multigrille de V-cycle permet d'améliorer sa convergence. Nous avons exploité ce résultat en modifiant l'algorithme classique de V-cycle, et en utilisant la décomposition en ondelettes. Ce nouvel algorithme est donc plus simple à implémenter, et il donne des résultats similaires au V-cycle classique. Nous avons intégré le premier solveur pour déterminer le potentiel de Hartree dans l'algorithme autocohérent ; quelques secondes suffisent dans une résolution de 64^3 pour mener à bien ce calcul.

Enfin, le troisième et dernier potentiel, le potentiel d'échange-corrélation, n'est pas connu exactement, et nous avons utilisé l'Approximation Locale de la Densité. Le traitement de ce terme non linéaire nécessite de se placer sur une base interpolante. Nous avons mis au point une construction de la matrice de rigidité de l'hamiltonien de Kohn et Sham combinant formulation de Galerkin dans une base orthogonale, afin d'exprimer simplement le problème aux valeurs propres, et méthode de collocation, pour évaluer avec un ordre optimal l'interaction avec le potentiel à partir des valeurs aux points de la densité.

Cette nouvelle méthode possède de nombreux atouts pour la résolution de gros systèmes. L'application de l'opérateur potentiel sur une orbitale s'effectue avec un coût linéaire non seulement par rapport à la taille de la discrétisation, mais encore par rapport au support des fonctions de base. Cela implique notamment que l'on peut utiliser des filtres très longs, sans que cela n'altère la complexité de l'application de l'opérateur à une orbitale.

Par la suite, nous exploiterons cette méthode en exprimant le potentiel dans une base d'ondelettes interpolantes ou liftées, en gardant les orbitales dans une base de fonctions d'échelle. En particulier, il faudra distinguer le comportement des trois différents potentiels, afin d'en tirer une stratégie adaptative pour exprimer et appliquer la matrice de rigidité. Les tests sur la compressibilité des orbitales et de la densité sont encourageants, et ce travail de thèse met donc

en valeur le haut potentiel de l'utilisation de bases non uniformes dans le calcul de structure électronique. Nous avons utilisé dans notre étude un produit tensoriel isotrope de fonctions d'échelle monodimensionnelles. Dans ce cas, l'approximation non-linéaire en base d'ondelettes permet avec très peu de coefficients significatifs de décrire les orbitales avec une erreur faible sur les différentes énergies.

Du point de vue mathématique, beaucoup de problèmes restent encore ouverts dans la théorie de la fonctionnelle de la densité : alors que pour les formulations de Hartree, Hartree-Fock, et Thomas-Fermi, des conditions d'existence et d'unicité de la solution ont été démontrées, il reste pour la DFT beaucoup de choses à faire. Les simulations nous permettent dans un premier temps d'étudier numériquement le comportement des orbitales, et l'étendue du spectre. Le découplage du problème non linéaire en un problème linéaire et un problème de point fixe pourraient nous permettre de déduire des propriétés intéressantes de l'hamiltonien de Kohn et Sham. Une étude théorique est en cours, afin d'établir en fonction de la forme et de la régularité du potentiel d'échange-corrélation des critères d'existence de point fixe pour l'hamiltonien dans l'approximation de la DFT.

Le développement d'un algorithme adaptatif pour pouvoir simuler des systèmes à plusieurs atomes nécessite de nombreuses interactions entre physiciens et mathématiciens, dans la mesure où une bonne partie des difficultés de modélisation et d'implémentation a déjà été levée dans d'autres codes. Il faut donc intégrer dans ces modèles l'utilisation d'analyses multirésolutions. Les bases d'ondelettes adaptatives ont été largement développées au cours de ces dernières années pour la résolution d'équations aux dérivées partielles, et nous disposons donc des outils nécessaires pour choisir les critères de choix des fonctions de base décrivant au mieux le système. La méthode de construction de la matrice de rigidité que nous présentons ici apporte une contribution importante, car elle permet d'utiliser une large gamme de familles d'ondelettes ; en effet, le coût de la méthode étant linéaire par rapport à la taille des filtres d'ondelettes, on peut donc l'appliquer à des bases à très grands supports, voire à supports non compacts.

Annexe A

OPÉRATEURS DE CHANGEMENTS DE BASE

Dans cette partie sont détaillés les algorithmes de changements de base en trois dimensions. On connaît les coefficients de projection d'une fonction $f \in L^2(\mathbb{T})$ dans $\mathbb{V}_J^{t_1}$, espace d'une AMR orthogonale d'ordre m_1 :

$$P_J f = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_J} c_{J,\mathbf{k}} \Phi_{J,\mathbf{k}},$$

et on veut pouvoir calculer sa projection sur $\mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2}$, ou $\tilde{\mathbb{V}}_{J+\ell}^{t_2}$, deux espaces biorthogonaux de deux AMR d'ordres m_2 et \tilde{m}_2 de $L^2(\mathbb{T})$:

$$\begin{aligned} I_{J+\ell} f &= \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}} d_{J+\ell,\mathbf{k}} \Theta_{J+\ell,\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}} \langle f | \tilde{\Theta}_{J+\ell,\mathbf{k}} \rangle \tilde{\Theta}_{J+\ell,\mathbf{k}}, \\ \tilde{I}_{J+\ell} f &= \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}} \tilde{d}_{J+\ell,\mathbf{k}} \tilde{\Theta}_{J+\ell,\mathbf{k}}. \end{aligned}$$

L'AMR de type t_2 est interpolante, et nous gardons ici une fonction de base normalisée en norme L^2 : ici $d_{J+\ell,\mathbf{k}} = 2^{-3J/2} f(x_{J+\ell,\mathbf{k}})$. Dans le chapitre **V**, on utilise le développement dans la base $\Theta_{J+\ell,\mathbf{k}}^\sharp$: il y aura au moment des changements de base un opérateur de normalisation $N_{J+\ell}$ à introduire, mais nous n'en parlons pas dans cette annexe.

On rappelle la définition des deux opérateurs introduits dans la section **V.2.2** :

Définition A.0.2 (Opérateurs de changements de base) Soit $\mathbb{V}_J^{t_1}$ l'espace de dimension 2^{3J} associé à une analyse multirésolution orthogonale de $L^2(\mathbb{T})$, et soit $\Phi_J = \{\Phi_{J,\mathbf{k}}\}_{\mathbf{k} \in \Omega_J}$ l'ensemble des fonctions d'échelle engendrant une base de $\mathbb{V}_J^{t_1}$.

Soit $(\mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2}, \tilde{\mathbb{V}}_{J+\ell}^{t_2})$ deux espaces issus d'une analyse multirésolution biorthogonale, engendrée par les ensembles $\Theta_J = \{\Theta_{J,\mathbf{k}}\}_{\mathbf{k} \in \Omega_J}$ et $\tilde{\Theta}_J = \{\tilde{\Theta}_{J,\mathbf{k}}\}_{\mathbf{k} \in \Omega_J}$.

On définit $X_\ell^{t_1,t_2} \in \mathcal{M}_{\Omega_{J+\ell},\Omega_J}(\mathbb{R})$ comme étant la matrice permettant de projeter une fonction de $\mathbb{V}_J^{t_1}$ dans $\mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2}$. Un coefficient de cette matrice est de la forme :

$$\forall \mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}, \mathbf{k}' \in \Omega_J, X_\ell^{t_1,t_2}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \int_{\Omega_1} \Phi_{J,\mathbf{k}'} \tilde{\Theta}_{J+\ell,\mathbf{k}}.$$

On introduit alors l'opérateur X^{t_1, t_2} , qui à toute fonction de $\mathbb{V}_J^{t_1}$ associe une fonction de $\mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2}$:

$$\begin{aligned} X : \mathbb{V}_J^{t_1} &\longrightarrow \mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2} \\ f_1 &\longmapsto f_2, \end{aligned}$$

tel que, pour $f_1 = \sum_{\mathbf{v} \in \Omega_J} c_{J,\mathbf{v}}^1 \Phi_{J,\mathbf{v}}$, f_2 soit égal à : $f_2 = X f_1 = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}} \sum_{\mathbf{v} \in \Omega_J} c_{J,\mathbf{v}}^1 X_\ell^{t_1, t_2}(\mathbf{k}, \mathbf{v}) \Theta_{J,\mathbf{k}}$.

De la même manière, la matrice de passage de $\mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2}$ dans $\mathbb{V}_J^{t_1}$ sera nommée $Z_\ell^{t_2, t_1}$, et sera de la forme :

$$\forall \mathbf{k} \in \Omega_J, \mathbf{k}' \in \Omega_{J+\ell}, Z_\ell^{t_2, t_1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \int_{\Omega_1} \Theta_{J+\ell, \mathbf{k}'} \Phi_{J, \mathbf{k}}.$$

L'opérateur Z est défini par :

$$\begin{aligned} Z : \mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2} &\longrightarrow \mathbb{V}_J^{t_1} \\ f_2 &\longmapsto f_1, \end{aligned}$$

et associe pour chaque f_2 de la forme $\sum_{\mathbf{v} \in \Omega_{J+\ell}} c_{J+\ell, \mathbf{v}}^2 \Theta_{J+\ell, \mathbf{v}}$ une fonction

$$f_1 = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_J} \sum_{\mathbf{v} \in \Omega_{J+\ell}} c_{J+\ell, \mathbf{v}}^2 Z_\ell^{t_2, t_1}(\mathbf{v}, \mathbf{k}) \Phi_{J, \mathbf{k}}.$$

Il y a donc (au moins) deux manières à partir de $\mathbb{V}_J^{t_1}$ de revenir dans lui-même. Ces deux chemins sont désignés par (1) et (2) dans la figure A.1. Nous expliciterons les notations de transposées des matrices de dimension 6 par la suite.

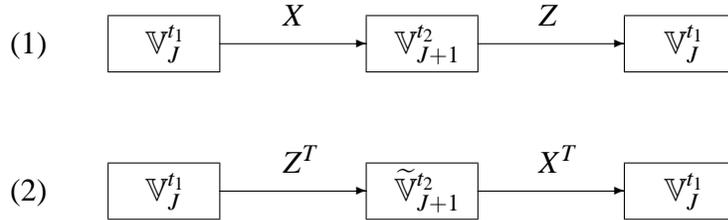


FIG. A.1 – Changement d'espaces d'AMR, en utilisant pour t_2 deux projections possibles selon les deux espaces biorthogonaux.

Notation : le passage d'une base t_1 à une base t_2 sera noté dans les figures de la manière suivante : par exemple, si $t_1 = D8$ et $t_2 = I8$ alors Z^{t_2, t_1} sera désigné par $D8I8$.

On a notamment besoin de passer sur la base interpolante $\mathbb{V}_{J+\ell}^{t_2}$ pour calculer la densité, qui est une somme de carrés des valeurs aux points des orbitales. Afin de ne pas perdre d'information fréquentielle lors de ce calcul, il peut être intéressant de passer à une résolution plus fine ($\ell = 1$ suffit) pour déterminer le potentiel. Le paramètre $\ell = 1$ est utilisé pour évaluer l'énergie dans le cas de l'hydrogène, mais pas dans l'algorithme de résolution principal, où nous ne contrôlons pas le calcul des valeurs propres.

Notation : lors du passage à une base interpolante, nous précisons le chemin (1) ou (2) par la notation *primal* ou *dual*. Ainsi, le passage d'une base $D8$ à la base duale interpolante d'ordre 4 sera notée $D8 - I8dual$.

Les espaces $\mathbb{V}_J^{t_1}$, $\mathbb{V}_J^{t_2}$, $\tilde{\mathbb{V}}_J^{t_2}$ sont définis dans III.3.2 de la section III.3.2) comme des produits tensoriels d'espaces à une dimension. Ceux-ci proviennent d'une périodisation d'espaces d'AMR définis sur \mathbb{R} , introduits dans la partie III.3.1). En utilisant ce schéma de construction, il est possible d'élaborer un algorithme rapide permettant d'appliquer les opérateurs X et Z .

Proposition A.0.3 (Détermination de X) Soit C l'opérateur qui à une fonction $f_1 \in \check{\mathbb{V}}_J^{t_1}$ associe une fonction $f_2 \in \check{\mathbb{V}}_{J+\ell}^{t_2}$. La matrice qui lui est associée est circulante, et appartient à $\mathcal{M}_{2^{J+\ell}, 2^J}(\mathbb{R})$. On appelle cette matrice matrice de collocation.

Soit la matrice de blocs G_d , de dimension $2^d \times 2^d$, dont chaque élément est un bloc de taille $2^{J+\ell} \times 2^J$. Si on la définit nulle, sauf sur la diagonale où elle vaut :

$$\forall i \in [1, 2^d], G_d(i, i) = C_\ell,$$

et si de plus, pour un vecteur $F_{d_1, d_2, d_3} \in \mathcal{M}_{2^{d_1}, 2^{d_2}, 2^{d_3}}(\mathbb{R})$, on définit la permutation P par :

$$PF_{d_1, d_2, d_3} = F_{d_2, d_3, d_1},$$

alors la matrice $X_\ell^{t_1, t_2} \in \mathcal{M}_{\Omega_{J+\ell}, \Omega_J}$, qui à un vecteur de $\mathcal{M}_{2^J, 2^J, 2^J}(\mathbb{R})$ associe un vecteur de $\mathcal{M}_{2^{J+\ell}, 2^{J+\ell}, 2^{J+\ell}}(\mathbb{R})$, est déterminée par le produit matriciel suivant :

$$X_\ell^{t_1, t_2} = P G_{2^{J+2\ell}} P G_{2^{J+\ell}} P G_{2^J}.$$

Démonstration :

Détaillons tout d'abord le calcul d'un élément de cette matrice :

$$\begin{aligned} \forall \mathbf{v} \in \Omega_J, \mathbf{k} \in \Omega_{J+\ell}, X_\ell^{t_1, t_2}(\mathbf{k}, \mathbf{v}) &= \int_{\Omega_1} \Phi_{J, \mathbf{v}}(\mathbf{r}) \tilde{\Theta}_{J+\ell, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int_{\Omega_1} \check{\phi}_{J, v_1}(x) \check{\phi}_{J, v_2}(y) \check{\phi}_{J, v_3}(z) \check{\theta}_{J+\ell, k_1}(x) \check{\theta}_{J+\ell, k_2}(y) \check{\theta}_{J+\ell, k_3}(z) dx dy dz \\ &= \int_0^1 \check{\phi}_{J, v_1}(x) \check{\theta}_{J+\ell, k_1}(x) dx \int_0^1 \check{\phi}_{J, v_2}(y) \check{\theta}_{J+\ell, k_2}(y) dy \int_0^1 \check{\phi}_{J, v_3}(z) \check{\theta}_{J+\ell, k_3}(z) dz \\ &= C_\ell(k_1, v_1) C_\ell(k_2, v_2) C_\ell(k_3, v_3). \end{aligned}$$

La matrice C_ℓ est une matrice circulante : c'est la périodisation de la matrice de collocation de ϕ aux points dyadiques de \mathbb{R} , à l'échelle $-\ell$:

$$\begin{aligned} C_\ell(k_1, v_1) &= \int_0^1 \check{\phi}_{J, v_1}(x) \check{\theta}_{J+\ell, k_1}(x) dx = \sum_{m \in \mathbb{Z}} \int_{\mathbb{R}} \phi_{J, v_1}(x) \tilde{\theta}_{J+\ell, k_1}(x+m) dx \\ &= 2^{-\ell/2} \sum_{m \in \mathbb{Z}} \int_{\mathbb{R}} \phi(2^{-\ell}x - v_1) \tilde{\theta}(x + 2^{J+\ell}m - k_1) dx = 2^{-\ell/2} \sum_{m \in \mathbb{Z}} \phi(2^{-\ell}k_1 - v_1 - 2^J m). \end{aligned}$$

Ce qui nous amène à calculer les valeurs aux points entiers puis demi entiers...etc de la fonction d'échelle ϕ :

$$\phi(2^{-\ell}k - l) = \sqrt{2} \sum_{\mathbf{v}} h_{\mathbf{v}} \phi(2^{-\ell+1}k - 2l - \mathbf{v}).$$

Soit H la matrice qui au vecteur $\{\phi_{-\ell+1,l}(k)\}_{k \in \mathbb{Z}}$ associe le vecteur $\{\phi_{-\ell,l}(k)\}_{k \in \mathbb{Z}}$ par la transformation :

$$\forall k \in \mathbb{Z}, \phi_{-\ell,l}(k) = H \bar{\phi}_{-\ell+1,l}(k) = \sqrt{2} \sum_{v \in \mathbb{Z}} h_v \bar{\phi}_{-\ell+1,2l+v}(k).$$

On peut exprimer le vecteur $\{\phi_{-\ell,l}(k)\}_{k \in \mathbb{Z}}$ comme ℓ convolutions sur le vecteur $\{\phi_{0,l}(k)\}_{k \in \mathbb{Z}}$, composé des valeurs de la fonction d'échelle ϕ sur les entiers :

$$\forall k \in \mathbb{Z}, \phi_{-\ell,l}(k) = H^\ell \phi_{0,l}(k),$$

les valeurs aux points entiers de la fonction d'échelle ϕ sont déterminés par un calcul de point fixe :

$$\forall k \in \mathbb{Z}, \phi(k) = \sqrt{2} \sum_{v \in \mathbb{Z}} h_v \phi(2k - v) = \sqrt{2} \sum_{n \in \mathbb{Z}} h_{2k-n} \phi(n).$$

Les valeurs aux points entiers de ϕ nous permettent donc de calculer ses valeurs aux points dyadiques. Pour ϕ à support compact, le filtre est fini, et C_ℓ est la matrice circulante de dimension $2^{J+\ell} \times 2^J$ contenant ces valeurs périodisées.

La méthode de calcul de passage d'une base à l'autre est donc la succession de trois convolutions périodiques par la matrice C_ℓ selon les trois directions du vecteur. Le schéma A.2 permet de visualiser les dimensions des matrices et vecteurs lors des différentes étapes. On transforme d'abord les lignes l , puis une rotation des axes permet de transformer encore selon les lignes la direction c . La même manipulation traite la direction p , et une dernière rotation réoriente le vecteur trois dimensions selon ses axes de départ. \square

Selon une direction, on effectue une convolution périodique avec un filtre dont la taille dépend de l'ordre m_1 de la fonction d'échelle de type t_1 , et du nombre de raffinements ℓ . Pour $\ell = 0$, la taille de C_0 est de $2m_1$.

Le même type de schéma est proposé pour cette fois passer de l'espace fin à l'espace grossier. Il faudra alors manipuler les matrices du schéma précédent en sens inverse, (de la plus grosse à la plus fine), mais on permute les directions selon le même ordre que précédemment.

Proposition A.0.4 (Détermination de Z) Soit ζ l'opérateur permettant de passer de la base $\check{V}_{J+\ell}^{t_2}$ à la base $\check{V}_J^{t_1}$, et $\zeta_\ell^{t_2,t_1}$ la matrice associée, de $\mathcal{M}_{2^J, 2^{J+\ell}}(\mathbb{R})$ et circulante.

Soit la matrice K_d , de dimension $2^d \times 2^d$, dont chaque élément est un bloc de taille $2^J \times 2^{J+\ell}$. Si on la définit nulle, excepté sur la diagonale :

$$\forall i \in [1, 2^d], K_d(i, i) = \zeta_\ell^{t_2,t_1}.$$

En introduisant la même permutation des indices que dans la proposition précédente A.0.3, alors la matrice $Z_\ell^{t_2,t_1} \in \mathcal{M}_{\Omega_J, \Omega_{J+\ell}}$ est déterminée par le produit matriciel :

$$Z_\ell^{t_2,t_1} = P K_{2^J} P K_{2^{J+\ell}} P K_{2^{J+2\ell}}.$$

Démonstration :

Un élément de la matrice s'écrit :

$$\begin{aligned} \forall v \in \Omega_{J+\ell}, \mathbf{k} \in \Omega_J, Z_\ell^{t_2,t_1}(\mathbf{k}, v) &= \int_{\Omega_1} \Theta_{J+\ell, v}(\mathbf{r}) \Phi_{J, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int_{\Omega_1} \check{\theta}_{J+\ell, v_1}(x) \check{\theta}_{J+\ell, v_2}(y) \check{\theta}_{J+\ell, v_3}(z) \check{\phi}_{J, k_1}(x) \check{\phi}_{J, k_2}(y) \check{\phi}_{J, k_3}(z) dx dy dz \\ &= \int_0^1 \check{\theta}_{J+\ell, v_1}(x) \check{\phi}_{J, k_1}(x) dx \int_0^1 \check{\theta}_{J+\ell, v_2}(y) \check{\phi}_{J, k_2}(y) dy \int_0^1 \check{\theta}_{J+\ell, v_3}(z) \check{\phi}_{J, k_3}(z) dz \\ &= \zeta_\ell^{t_2,t_1}(k_1, v_1) \zeta_\ell^{t_2,t_1}(k_2, v_2) \zeta_\ell^{t_2,t_1}(k_3, v_3). \end{aligned}$$

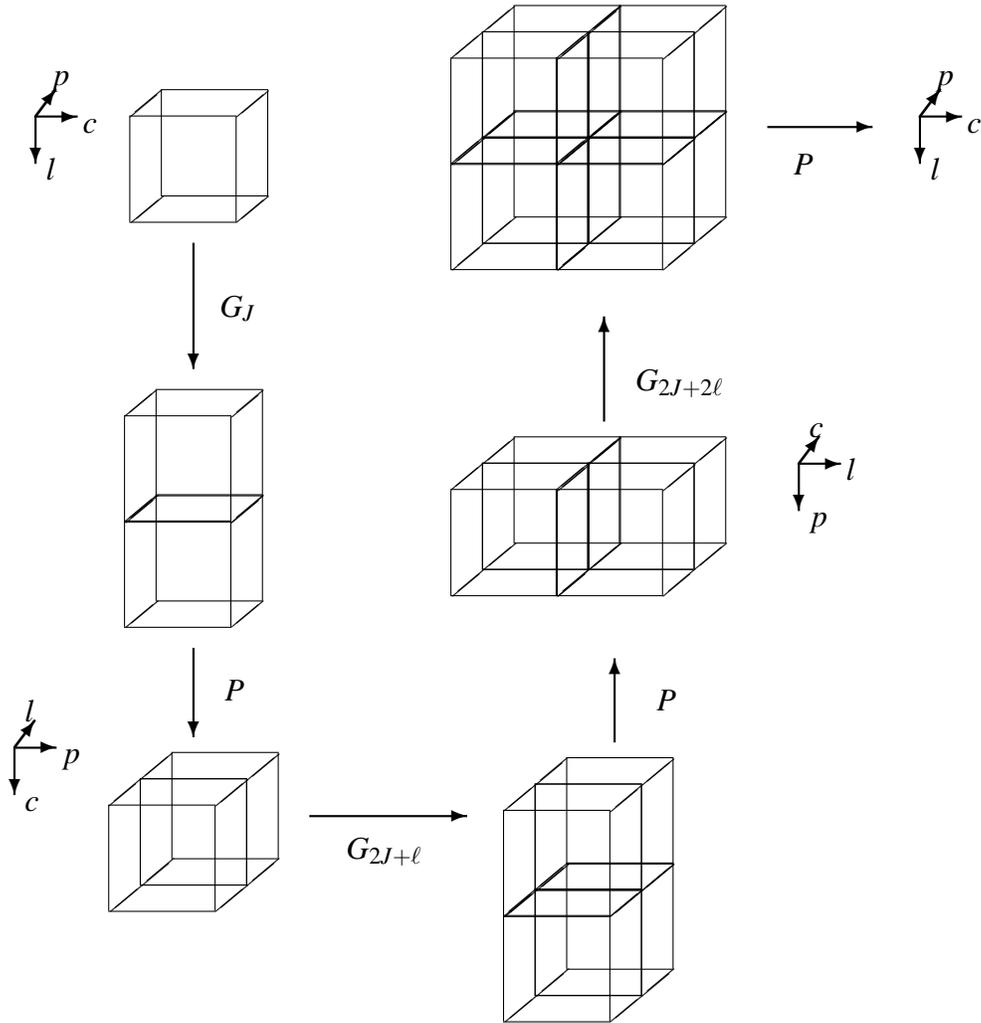


FIG. A.2 – Description du passage d'une projection sur $\mathbb{V}_J^{l_1}$ à une projection sur $\mathbb{V}_{J+l}^{l_2}$, pour $l = 1$. L'algorithme de transformée en ondelettes de l'annexe précédente est basé sur le même principe : des rotations permettent de traiter selon une direction les convolutions périodiques pour trois dimensions.

La méthode utilisée est identique à celle de la démonstration de la proposition A.0.3. $\zeta_\ell^{t_2, t_1}$ est circulante : c'est la périodisation de la matrice des produits scalaires des fonctions θ et ϕ de \mathbb{R} , à l'échelle $-\ell$:

$$\begin{aligned}\zeta_\ell^{t_2, t_1}(k_1, v_1) &= \int_0^1 \check{\theta}_{J+\ell, v_1}(x) \check{\phi}_{J, k_1}(x) dx = \sum_{m \in \mathbb{Z}} \int_{\mathbb{R}} \theta_{J+\ell, v_1}(x) \phi_{J, k_1}(x+m) dx \\ &= 2^{-\ell/2} \sum_{m \in \mathbb{Z}} \int_{\mathbb{R}} \theta(x-v_1) \phi(2^{-\ell}x + 2^{-\ell}m - k_1) dx \\ &= \sum_{m \in \mathbb{Z}} \int_{\mathbb{R}} \theta(x-v_1) \phi_{-\ell, k_1}(x+m) dx.\end{aligned}$$

Soit $z_{-\ell}(v_1, k_1) = \int_{\mathbb{R}} \theta(x-v_1) \phi_{-\ell, k_1}(x) dx$. On détermine numériquement sa valeur à partir du filtre z_0 :

$$\begin{aligned}z_{-\ell}(v_1, k_1) &= \int_{\mathbb{R}} \theta(x-v_1) \phi(2^{-\ell}x - k_1) dx = \sqrt{2} \sum_{n \in \mathbb{Z}} h_n \int_{\mathbb{R}} \theta(x-v_1) \phi(2^{-\ell+1}x - 2k_1 - n) dx \\ &= R z_{-\ell+1}(v_1, k_1),\end{aligned}$$

avec $Rz_\ell(v_1, k_1) = \sqrt{2} \sum_{n \in \mathbb{Z}} h_n \int_{\mathbb{R}} \theta(x-v_1) \phi(2^{-\ell+1}x - 2k_1 - n) dx$. On obtient :

$$z_{-\ell}(v_1, k_1) = R z_{-\ell+1}(v_1, k_1) = R^\ell z_0(v_1, k_1).$$

On doit donc effectuer ℓ convolutions du filtre z_0 , qui est calculé en résolvant un problème de point fixe :

$$\begin{aligned}z_0(n, k) &= \int_{\mathbb{R}} \theta(x-n) \phi(x-k) dx = \int_{\mathbb{R}} \theta(x) \phi(x-k+n) dx \\ &= 2 \sum_{v, \mu \in \mathbb{Z}} t_v h_\mu \int_{\mathbb{R}} \theta(2x-v) \phi(2x-2(k-n)-\mu) dx \\ &= \sum_{v, \mu \in \mathbb{Z}} t_v h_\mu \int_{\mathbb{R}} \theta(x-v) \phi(x-2(k-n)-\mu) dx = \sum_{v, \mu \in \mathbb{Z}} t_v h_\mu z_0(v, 2(k-n)+\mu) = Q z_0(n, k),\end{aligned}$$

avec $Qz_0(n, k) = \sum_{v, \mu \in \mathbb{Z}} t_v h_\mu z_0(v, 2(k-n)+\mu)$. On peut interpréter cette égalité comme une recherche de vecteur propre dont la valeur propre est 1, ou bien comme un problème de point fixe.

C'est cette dernière méthode que nous choisisons, en reprenant l'algorithme introduit dans l'article de V. Perrier et V. Wickerhauser [123], et d'après les travaux de Dahmen et al. [51].

La résolution de ce problème nous donne, puis $z_{-\ell}$, puis $\zeta_\ell^{t_2, t_1}$. En trois dimensions, il s'agit donc d'effectuer trois convolutions périodiques avec $\zeta_\ell^{t_2, t_1}$ sur les trois directions du vecteur, pour obtenir le vecteur de coefficients d'échelle exprimés dans la base \mathbb{V}_J^t . \square

Le chemin (1) de la figure A.1 s'exprime par l'opérateur $Z X$. Il reste à détailler la convention utilisée pour le chemin (2). Celui-ci passe non pas par $\mathbb{V}_J^{t_2}$, mais par $\tilde{\mathbb{V}}_J^{t_2}$. En une dimension, il nécessite donc le calcul des intégrales :

$$\int_{\mathbb{R}} \check{\phi}_J(x) \check{\theta}_{J+\ell, n}(x) dx = \zeta_\ell^{t_2, t_1}(n, k).$$

La matrice à appliquer pour ce changement est donc la transposée de la matrice $\zeta_\ell^{t_2, t_1} \in \mathcal{M}_{2^J, 2^{J+\ell}}(\mathbb{R})$. On définit alors la

Définition A.0.5 (Transposée d'une matrice de $\mathcal{M}_{\Omega_{J+\ell}, \Omega_J}(\mathcal{M}_{2^J, 2^{J+\ell}}(\mathbb{R}))$) Soit M une matrice de $\mathcal{M}_{\Omega_{J+\ell}, \Omega_J}(\mathcal{M}_{2^J, 2^{J+\ell}}(\mathbb{R}))$. (Chaque élément est un bloc de taille $2^J, 2^{J+\ell}$). On appelle transposée de M , notée M^T , la matrice définie par :

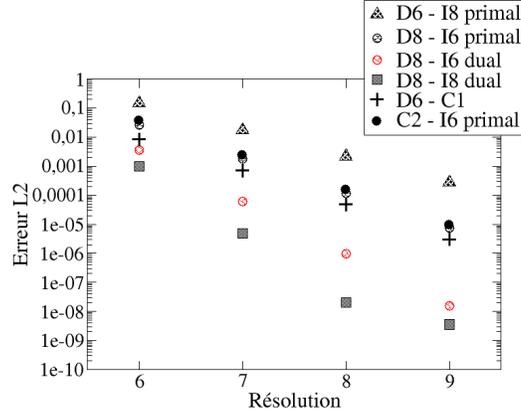


FIG. A.3 – Erreur L^2 de la différence $I_J f - [P_J^{t_1}]^n f$ en fonction de la résolution J , en dimension 3, n étant le nombre de passage de la base interpolante à la base t_1 . Ici, $n = 10$, f est une gaussienne $e^{-x^2/2}$ et t_1 est soit une base de Coiflets, soit une base de Daubechies.

$$M^T \in \mathcal{M}_{\Omega_J, \Omega_{J+\ell}}(\mathcal{M}_{2^{J+\ell}, 2^J}(\mathbb{R})).$$

Chaque élément de la matrice M^T est la transposée du bloc de taille $2^J, 2^{J+\ell}$.

La matrice de passage de $\mathbb{V}_J^{t_1}$ à $\tilde{\mathbb{V}}_{J+\ell}^{t_2}$ est donc $(Z_\ell^{t_2, t_1})^T$. De la même manière, la matrice permettant de calculer les coefficients de $\mathbb{V}_J^{t_1}$ en fonctions de ceux sur $\tilde{\mathbb{V}}_{J+\ell}^{t_2}$ est la matrice $(X_\ell^{t_1, t_2})^T$.

Nous avons testé les deux chemins, en partant des valeurs aux points C_J d’une fonction en dimension trois. La figure A.3 donne l’erreur entre ces valeurs aux points (initiales), et l’opérateur de changement et son “inverse” appliquées n fois sur ces valeurs :

$$\begin{aligned} \text{chemin (1) primal} & : \left[I_{\Omega_J} - (Z_\ell^{t_2, t_1} X_\ell^{t_1, t_2})^n \right] C_J \\ \text{chemin (2) dual} & : \left[I_{\Omega_J} - \left((X_\ell^{t_1, t_2})^T (Z_\ell^{t_2, t_1})^T \right)^n \right] C_J. \end{aligned}$$

Pour $\ell = 0$, la figure A.3 permet de voir en fonction de la résolution l’erreur créée par une série de passages. On note que l’ordre des interpolantes fait peu varier le résultat dans le chemin (1). L’erreur est alors directement liée à l’approximation dans la base t_1 . Le fait de prendre une famille de Daubechies ou de Coifman influe peu le résultat. Dans le chemin t_2 , on observe en revanche une dépendance non seulement en t_1 , mais aussi en t_2 . C’est le chemin (2) qui donne le meilleur résultat de conservation, i.e., où l’on est le plus proche de l’identité.

La pente des droites de la figure A.3 peuvent se lier aux ordres des familles t_1 et t_2 . Pour le chemin (1), la méthode est d’ordre m_1 . Pour le chemin (2), on observe un comportement quadratique de l’erreur en fonction de $\min(m_1, m_2)$.

Remarque A.0.6 On peut également utiliser un développement en base de coiflets, et dont les coefficients sont les valeurs aux points de la fonction. Dans ce cas, on a deux manières de passer de la base t_1 à celle des Coiflets :

- soit calculer les valeurs aux points $\{\phi^{t_1}(k)\}$, selon la méthode présentée précédemment. Elle ne donne pas de résultats meilleurs.
- soit calculer les produits scalaires d'une fonction d'échelle de Daubechies par une Coiflet, qui est le miroir du filtre ζ^{c,t_1} utilisé pour passer des Coiflets aux Daubechies.

Annexe B

FILTRES D'ONDELETTE 1D

TAB. B.1 – Support du filtre, ordre de la famille et coefficients h des familles de **Daubechies** et **Symmlets**.

désignation	D6	D8	D8sym
support	6	8	8
ordre	3	4 extr	4 sym
-4		.230377813308896501	-.075765714789502
-3	.3326705529500826	.714846570552915647	-.029635527646002
-2	.8068915093110926	.630880767929858908	.497618667632775
-1	.4598775021184916	-.0279837694168598542	.803738751805132
0	-.1350110200102546	-.187034811719093084	.297857795605306
1	-.0854412738820267	.0308413818355607636	-.099219543576634
2	.0352262918857095	.0328830116668851997	-.012603967262031
3		-.0105974017850690321	.032223100604051

TAB. B.2 – Support du filtre, ordre de la famille et coefficients h des familles de **Daubechies** et **Symmlets** d'ordre 5

Désignation support ordre	D10 10 5 extr	D10sym 10 5 sym
-5	.1601023979741929	.0273330683449988
-4	.6038292697971897	.0295194909257063
-3	.7243085284377729	-.0391342493023138
-2	.1384281459013207	.1993975339768556
-1	-.2422948870663820	.7234076904040408
0	-.0322448695846384	.6339789634567921
1	.0775714938400457	.0166021057645108
2	-.0062414902127983	-.1753280899080562
3	-.0125807519990820	-.0211018340246890
4	.0033357252854738	.0195388827352498

TAB. B.3 – Filtre de **dérivation** d'ordre 2 pour différents degrés des familles de **Daubechies** et de **Symmlets**. Il est symétrique, on n'affiche que les indices positifs.

	D6	D8 - D8sym	D10 - D10sym
0	-295 / 56	- 342643 / 82248	- 2370618501415 / 618154371936
1	356 / 105	2852128 / 1079505	1632655076608 / 676106344305
2	- 92 / 105	-12053651 / 17272080	- 439132551286 / 676106344305
3	4 / 35	162976 / 1079505	367031529728 / 2028319032915
4	3 / 560	- 60871 / 5757360	- 80883901277 / 2704425377220
5		- 352 / 215901	107449600 / 135221268861
6		55 / 3454416	148937594 / 405663806583
7			32000 / 19317324123
8			4375 / 1236308743872

TAB. B.4 – *Filtre h des fonctions d'échelle de Coifman*

désignation	C1	C2	C3
support	6	12	18
ordre	1	2	3
-6			-.00379351286400
-5			.00778259642600
-4		.01638733646299	.02345269614199
-3		-.04146493678198	-.0657719112809
-2	-.072732619512526448	-.06737255472197	-.06112339000297
-1	.33789766245748177	.38611006682280	.40517690240980
0	.85257202021160042	.81272363544958	.79377722262561
1	.384864846864857747	.41700518442378	.4284834763777
2	-.072732619512526448	-.07648859907796	-.07179982161896
3	-.0156557281357919925	-.05943441864597	-.08230192710596
4		.02368017194699	.03455502757298
5		.00561143481900	.0158805448639
6		-.00182320887100	-.00900797613700
7		-.00072054944500	-.00257451768800
8			.00111751877100
9			.0004662169600
10			-.00007098330300
11			-.00003459977300

TAB. B.5 – **Filtres primaux interpolants t ; $t(-i) = t(i)$.**

Désignation	I6	I8	I10
Support	6	8	10
Ordre	3	4	5
0	1	1	1
1	75 / 128	1225 / 2048	19845 / 32768
2	0	0	0
3	-25 / 256	-245 / 2048	-2205 / 16384
4	0	0	0
5	3 / 256	49 / 2048	567 / 16384
6		0	0
7		-5 / 2048	-405 / 65536
8			0
9			35 / 65536

TAB. B.6 – **Filtres duaux liftés interpolants** \tilde{t} ; $\tilde{t}(-i) = \tilde{t}(i)$.

Désignation	I6L4	I6L6	I8L4
Support	9	11	11
Ordre	2	3	2
0	2721 / 4096	21201 / 32768	10749 / 16384
1	9 / 32	75 / 256	9 / 32
2	-243 / 2048	-7425 / 65536	-3773 / 32768
3	-1 / 32	-25 / 512	-1 / 32
4	87 / 2048	825 / 16384	373 / 8192
5	0	3 / 512	0
6	-13/2048	-1525 / 131072	-641 / 65536
7	0	0	0
8	3/8192	75 / 65536	47 / 32768
9		0	0
10		-9 / 131072	-5 / 65536

Annexe C

IMPLÉMENTATION DE LA TRANSFORMÉE EN ONDELETTES 3D

Une large partie de cette thèse a été consacrée à la conception de codes efficaces. Avant de paralléliser un programme, celui-ci se doit d'être optimisé en séquentiel. Il arrive qu'un code parallélisé soit freiné par la mauvaise gestion séquentielle des opérations appliquées sur les tableaux. L'étude des structures de base d'un code (boucles, opérations élémentaires, accès mémoire) en fonction de l'architecture des ordinateurs se trouve dans [76].

Nous allons nous placer sur un domaine $\Omega_1 = [0, 1]^3$, et on s'intéresse aux fonctions périodiques sur Ω_1 , de période 1 dans chaque direction. Nous avons introduit dans le paragraphe III.3.1) les ondelettes périodiques sur $[0, 1]$ et les étapes de la transformée en ondelettes périodiques sur Ω_1 s. Nous détaillons ici l'implémentation de l'algorithme de décomposition en ondelettes (introduit dans la partie III.3.2)). Soit f une fonction de $\check{V}_j(\Omega)$, donnée par ses 2^{3j} coefficients $c_{j,\mathbf{k}}$, $\mathbf{k} = [0, 2^j - 1]^3$, périodiques de période 2^j dans chaque direction. On indexe les trois dimensions de ce tableau par trois entiers n_1, n_2, n_3 qui sont égaux.

Les routines de bas niveau (calcul des filtres de convolution, transformée en ondelettes) se font en Fortran 77. On gère ensuite ces routines en fortran 90-95. En trois dimensions, les tableaux s'écrivent :

```
TAB[1:nd1, 1:nd2, 1:nd3]
```

Par contre, lorsque l'on utilise un algorithme itératif de type GRADIENT CONJUGUÉ, ou GMRES, alors on considère des tableaux à une dimension :

```
TAB[1:nd1*nd2*nd3]
```

Remarque C.0.7 Nous avons noté ici nd_i les longueurs selon les trois dimensions du tableau. Nous effectuerons en réalité les opérations sur $n_i = 2^j$ éléments dans chaque direction, avec :

```
ndi = ni+1
```

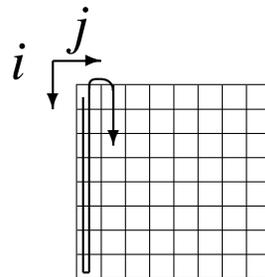
Casser la dyadicité du tableau augmentera considérablement la performance du code, et ce pour régler un problème de chargement d'éléments de la mémoire dans le cache.

Supposons en effet que la mémoire physique soit composée d'un tableau à deux dimensions $n \times K$, n étant une puissance de 2 (32, 64, 128...). Les tableaux sont rangés dans la mémoire de manière contiguë ; une fois qu'une ligne de n éléments est remplie, on passe à la suivante. Pour k donné, tous les éléments dont l'adresse est congrue à k modulo n seront **alignés selon la colonne k** .

Les données transitant entre la mémoire et le processeur sont temporairement stockées dans le cache. Celui-ci contient généralement dans une machine RISC plusieurs lignes de taille n . Le mode de chargement d'un tableau stocké dans la mémoire est le suivant : on remplit sur une ligne de cache la k -ième colonne avec les éléments de la k -ième colonne en mémoire.

Si on a besoin de stocker deux éléments congrus à k modulo n (typiquement un élément du tableau d'entrée du programme, et un élément du tableau de sortie), il y a conflit : on doit réécrire sur un élément de la k -ième colonne du cache. Ce qui pose problème dans le cas où les dimensions dans chaque direction sont des puissances de 2. En cassant cette propriété, les éléments congrus à k modulo n sont décalés à chaque ligne, et l'on peut donc effectuer des opérations sur eux sans perdre de temps à charger et recharger des éléments en mémoire.

Le langage Fortran indexe selon les colonnes. Cela signifie que pour un tableau à deux dimensions, toutes les informations pour une colonne fixée sont contiguës, comme l'indique le schéma suivant.



Nous avons adapté la structure de la transformée de Fourier discrète figurant dans le livre [76] pour programmer la transformée en ondelettes discrète pour un cube de taille $n_1 \times n_2 \times n_3$. Les exemples de programmation seront donnés avec les filtres de la famille de Haar. On effectue d'abord la convolution avec les filtres de taille lf selon la direction 3, en considérant que l'on a nd_3 tableaux de taille $nd_1 \times nd_2$:

```

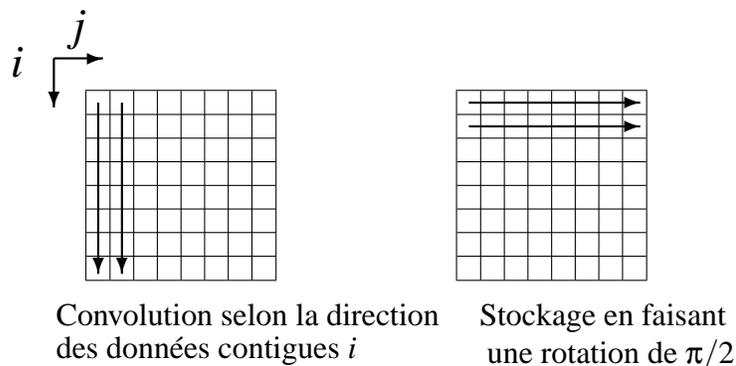
real*8 x(nd1*nd2,0:nd3-1), y(nd1*nd2,0:nd3-1), key(-lf:n+lf)
! key: stockage des coordonnées 1D périodiques
nh=n/2
! Boucle selon n3
j0=1
j1=n1
do i=0,nh-1
  ii00=2*i
  iip1=key(2*i+1)
  ! Boucle selon les n1*n2 points contigus
  do j=j0,j1
    y(j,i) = .5d0*(x(j,ii00) + x(j,iip1))
    y(j,i+nh) = .5d0*(x(j,ii00) - x(j,iip1))
  enddo
enddo

```

Dans l'exemple, on effectue la convolution sur toutes les lignes de la matrice, soit $j_1 = n_1$ convolutions. On peut également séparer les données en paquets de taille j_1 , tel que j_1 corresponde au nombre de paquets de taille n_2 que l'on puisse mettre dans le cache.

D'autre part, les coefficients des filtres, dont la taille est de l'ordre de $lf = 10$, sont définis à l'intérieur de chaque routine comme des constantes, et donc stockés dans des registres. Cela signifie notamment que l'on a autant de procédures de transformées en ondelettes que de degrés et de familles d'ondelettes, ce qui fait au total une quinzaine de transformées en tout.

Pour les convolutions selon les directions 1 et 2, on fait le même type d'opération mais en transposant la matrice $nd_1 \times nd_2$. L'idée est donc d'effectuer une convolution en mettant dans le tableau de sortie les données de telle sorte que celles-ci soient contiguës pour le calcul suivant.



On travaille alors selon chaque carré $nd_1 \times nd_2$, et les données convoluées selon j seront rangées dans la direction i :

```

real*8 x(nd1,0:nd2-1), y(0:nd2-1,nd1), key(-lf:n+lf)
nh=n/2
do i=0,nh-1
  ii00=2*i
  iip1=key(2*i+1)
  ! Boucle sur les abscisses de x
  do j=j0,j1
    y(i,j)=.5d0*(x(j,ii00)+x(j,iip1))
    y(i+nh,j)=.5d0*(x(j,ii00)-x(j,iip1))
  enddo
enddo

```

Pour l'étape suivante de décomposition, on fait une copie du cube dont chaque coté est divisé par 2, et on recommence. Nous supposons que les deux premières transformations, sur $n_1 \times n_2 \times n_3$ données puis sur $n_1/2 \times n_2/2 \times n_3/2$ données, sont les plus coûteuses, la troisième ayant une influence en proportion de $1/64$ par rapport à la première.

Le nombre de *flops* effectués sur la matrice dépend linéairement du nombre de convolutions, c'est-à-dire de la longueur et de la symétrie du filtre de taille lf . Le tableau *TAB[C.1]* nous montre les temps et vitesse pour décomposer un tableau de 128^3 éléments. On calcule la vitesse de la manière suivante : soit nf le nombre d'opérations élémentaires pour effectuer une analyse et une synthèse (décimation, calcul des indices, nombres d'additions et de multiplications), alors la vitesse en Mflops se calcule selon :

$$V = \frac{n_1 n_2 n_3 nf 10^{-6}}{T},$$

où T est le temps d'exécution.

lf	Temps	Vitesse
2	0.06	102
4	0.08	295
6	0.09	410
8	0.12	416
10	0.15	427

TAB. C.1 – Performances sur Pentium 4, 2.6GHz. Les temps sont en seconde, et les vitesses en Mflops. La résolution est de 128^3 , avec différents degrés pour les ondelettes de Daubechies.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Abry. *Ondelettes et turbulences : Multirésolutions, algorithmes de décomposition, invariance d'échelle et signaux de pression*. Diderot, Arts et Sciences, 1997. 72
- [2] P. Abry and A. Aldroubi. Designing multiresolution analysis-type wavelets and their fast algorithms. *J. Four. Anal. Appl.*, 2(2) :135–159, 1995. 72
- [3] R.E. Alcouffe, A. Brandt, J.E. Dendy, and J.W. Painter. The multi-grid method for the diffusion equation with strongly discontinuous coefficients. *SIAM J. Sci. Stat. Comput.*, 2(4) :430–454, 1981. 100
- [4] A. Aldroubi, P. Abry, and M. Unser. Construction of biorthogonal wavelets starting from any two multiresolutions. *IEEE Trans. Signal Proc.*, 46(4) :1130–1133, 1998. 72
- [5] B. Alpert, G. Beylkin, D. Gines, and L. Vozovoi. Adaptive solution of partial differential equations in multiwavelet bases. *J. Comp. Phys.*, 182(1) :149–190, 2002. 15
- [6] T.A. Arias. Multiresolution analysis of electronic structure : semicardinal and orthogonal wavelet bases. *Rev. Mod. Phys.*, 71(1) :267–311, 1999. 15, 53, 113, 125, 129
- [7] T.A. Arias, K. Cho, J.D. Joannopoulos, P. Lam, and M. Teter. *Wavelet-transform representation of the electronic structure of materials*. R.K. Kalia, R. Vashishta eds. Nova Science Publisher, 1995. 15, 125
- [8] T.A. Arias, M.C. Payne, and J.D. Joannopoulos. Ab initio molecular dynamics : Analytically continued energy functionals and insights into iterative solutions. *Phys Rev Lett.*, 69(7) :1077–1080, 1992. 131
- [9] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976. 49, 50
- [10] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, and M. Schlüter. Pseudopotentials that work : From H to Pu. *Phys. Rev. B*, 26(8) :4199–4228, 1982. 43
- [11] E.J. Baerends. Exact exchange-correlation treatment of dissociated H₂ in Density Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.*, 87(13) :133004–133008, 2001. 31
- [12] D. Bai and A. Brandt. Local mesh refinement multilevel techniques. *SIAM J. Sci. Stat. Comput.*, 8(2) :109–134, 1987. 100
- [13] A. Barinka, T. Barsch, P. Charton, A. Cohen, S. Dahlke, W. Dahmen, and K. Urban. Adaptive wavelet schemes for elliptic problems—implementation and numerical experiments. *SIAM J. Sci. Comput.*, 23(3) :910–939, 2001. 86
- [14] T.L. Beck. Real-space multigrid solution of electrostatics problems and the Kohn-Sham equations. *Int. J. Quant. Chem.*, 65(5) :477–486, 1997. 100

- [15] T.L. Beck. Multigrid high-order mesh refinement techniques for composite grid electrostatics calculations. *J. Comput. Chem*, 20(16) :1731–1739, 1999. 100
- [16] T.L. Beck. *Multiscale techniques for Electrostatics and Eigenvalue Problems in Real Space*, volume 492. L.R. Pratt, G. Hummer eds. Simulation and theory of electrostatic interactions in solution : Computational, Chemistry, Biophysics and Aqueous Solutions, 1999. 100
- [17] T.L. Beck. Real-space mesh techniques in density functional theory. *Rev. Mod. Phys.*, 72(4) :1041–1080, 2000. 100
- [18] A.D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour. *Phys. Rev. A*, 38(6) :3098–3100, 1988. 31, 40
- [19] S. Bertoluzza. Adaptive wavelet collocation for the solution of steady-state. *Wavelets Applications II*, (2491) :947–956, 1995. 66, 86
- [20] S. Bertoluzza and G. Naldi. Wavelet collocation method. *Istituto di Analisi Numerica*, 1993. 66, 90
- [21] S. Bertoluzza and G. Naldi. Some remarks on wavelet interpolation. *Comput. Appl. Math.*, 13(1) :13–32, 1994. 67, 90
- [22] S. Bertoluzza and G. Naldi. A wavelet collocation method for the numerical solution of partial differential equations. *Appl. Comput. Harm. Anal.*, 3(1) :1–9, 1996. 66, 86, 90
- [23] G. Beylkin. On the representation of operators in bases of compactly supported wavelets. *SIAM J. Numer. Anal.*, 29(6) :1716–1740, 1992. 66, 71
- [24] G. Beylkin. Wavelets and fast numerical algorithms. *Symposium in Applied Mathematics, Different perspective on wavelets, I. Daubechies ed.*, 47 :89–117, 1993. 80, 91, 94, 136
- [25] G. Beylkin, R. Coifman, and V. Rokhlin. Fast wavelet transforms and numerical algorithms. *Comm. Pure Appl. Math.*, 44(2) :141–183, 1991. 71, 80, 92, 94, 136
- [26] G. Beylkin and M. Mohlenkamp. Numerical operator calculus in higher dimensions. *Proc. Nat. Acad. Sci., USA*, 99(16) :10246–10251, 2002. 15
- [27] G. Beylkin and N. Saito. Wavelets, their autocorrelation functions, and multiresolution of signals. *Proc. SPIE 1826, D.P. Casasent ed., Intelligent Robots and Computer Vision XI : Biological, Neural Net and 3D Methods*, 4 :39–50, 1992. 66, 71
- [28] C. Brezinski. *Padé-Type Approximation and General Orthogonal polynomials*, volume 50. Birkhäuser Verlag, Basel, ISNM, 1980. 41
- [29] W.L. Briggs. *A Multigrid Tutorial*. SIAM, 1987. 100
- [30] M.A. Buijse and E.J. Baerends. An approximate exchange-correlation hole density as a functional of the natural orbitals. *Mol. Phys.*, 100(4) :401–421, 2001. 31
- [31] É. Cancès. *Simulation moléculaire et effets d’environnement. Une perspective mathématique et numérique*. PhD thesis, École Nationale des Ponts et Chaussées, 1998. 120, 121
- [32] É. Cancès. SCF algorithms for Kohn-Sham models with fractional occupation numbers. *J. Chem. Phys.*, 114 :10616–16622, 2001. 121

- [33] É. Cancès and C. Le Bris. Can we outperform the DIIS approach for electronic structure calculations ? *Int. J. Quant. Chem.*, 79(2) :82–90, 2000. 121
- [34] É. Cancès and C. Le Bris. On the convergence of SCF algorithms for Hartree-Fock equations. *Math. Model. Numer. Anal.*, 34(4) :749–774, 2000. 121
- [35] É. Cancès, K. Kudin, and G.E. Scuseria. A black-box self-consistent field convergence algorithm : one step closer. *J. Chem. Phys.*, 116(19) :8255–8261, 2002. 121
- [36] É. Cancès, K. Kudin, G.E. Scuseria, and G. Turinici. Quadratically convergent algorithm for fractional occupation numbers in Density Functional Theory. *J. Chem. Phys.*, 118(12) :5364–5368, 2003. 121
- [37] R. Car and M. Parinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 55(22) :2471–2474, 1985. 15
- [38] D.M. Ceperley and B.J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45(7) :566–569, 1980. 40, 41
- [39] T.F. Chan, W.P. Tang, and W.L. Wan. Wavelet sparse approximate inverse preconditioners. *BIT Numerical Mathematics*, 37(3) :644–660, 1997. 94
- [40] K. Cho, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, and P. Lam. Wavelets in electronic structure calculations. *Phys. Rev. Lett.*, 71(12) :1808–1811, 1993. 14, 53
- [41] R. Choquet and V. Perrier. Fast Wavelet Iterative Solvers applied to the Neumann Problem. *Aerospace Science and Technology*, 4(2) :135–145, 2000. 94
- [42] A. Cohen. *Numerical Analysis of Wavelet Methods*. North-Holland. Studies in Mathematics and its Application 32, 2003. 53, 55, 58, 60
- [43] A. Cohen, W. Dahmen, I. Daubechies, and R. DeVore. Tree approximation and optimal encoding. *Appl. Comput. Harmon. Anal.*, 11(2) :192–226, 2001. 86
- [44] A. Cohen, W. Dahmen, and R. DeVore. Adaptive wavelet methods for elliptic operator equations : convergence rates. *Math. Comp.*, 70(233) :27–75, 2001. 62, 86
- [45] A. Cohen, I. Daubechies, and J.-C. Feauveau. Biorthogonal bases of compactly supported wavelets. *Commun. Pure Appl. Math.*, 45(5) :485–560, 1992. 55, 56, 57, 68, 74
- [46] A. Cohen, I. Daubechies, and P. Vial. Wavelets on the interval and fast wavelet transforms. *Appl. Comp. Harm. Anal.*, 1(1) :54–81, 1993. 77
- [47] A. Cohen and R. Masson. Wavelet methods for second-order elliptic problems, preconditioning, and adaptivity. *SIAM J. Sci. Comput.*, 21(3) :1006–1026, 1999. 94, 95, 96
- [48] S. Dahlke and A. Kunoth. Biorthogonal wavelets and multigrid. *Adaptive Methods - Algorithms, Theory and Applications, Proc. of the 9th GAMM Seminar, Notes Fluid. Mech. 46*, W. Hackbush ed., pages 99–119, 1994. 106
- [49] S. Dahlke and I. Weinreich. Wavelet-Galerkin methods : An adapted biorthogonal wavelet basis. *Constr. Approx.*, 9(2-3) :237–262, 1993. 95
- [50] W. Dahmen. Wavelet and multiscale methods for operator equations. *Acta Numerica*, 6 :52–228, 1997. 92

- [51] W. Dahmen and C. Micchelli. Using the refinement equation for evaluating integrals of wavelets. *SIAM J. Num. Anal.*, 30(2) :507–537, 1993. 125, 126, 178
- [52] W. Dahmen, S. Prössdorf, and R. Schneider. Multiscale methods for pseudo-differential equations on smooth-cloed manifolds. *Wavelet Theory, Algorithms and its Applications*, Academic Press, C.K. Chui, L. Montefusco, L. Puccito eds, pages 385–424, 1994. 92
- [53] I. Daubechies. *Ten Lectures on Wavelets*. SIAM, 1992. 14, 54, 55, 58, 62, 64, 71
- [54] R. Dautray and J.-L. Lions. *Analyse mathématique et calcul numérique pour les sciences et techniques*, volume 1-2. Masson, 1988. 118
- [55] E. Davidson. The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices. *J. Comput. Phys.*, 17 :87–94, 1975. 135
- [56] E. Davidson. Super-matrix methods. *Comput. Phys. Comm.*, 53(1-3) :49–60, 1989. 135
- [57] E.R. Davidson and D. Feller. Basis set selection for molecular calculations. *Chem. Rev.*, 86(4) :681–696, 1986. 14, 45, 46
- [58] J.E. Dendy. Black box multigrid. *J. Comp. Phys.*, 48 :366–386, 1982. 100, 104
- [59] G. Deslauriers and S. Dubuc. Symmetric iterative interpolation processes. *Constructive Approximation*, 5(1) :49–68, 1989. 69
- [60] R.A. DeVore, S.V. Konyagin, and V.N. Temlyakov. Hyperbolic wavelet approximation. *Constr. Approx.*, 14(1) :1–26, 1998. 15
- [61] D. Donoho. Interpolating wavelet transforms. *preprint, Stanford University*, 1992. 96
- [62] S. Dubuc. Interpolation through an iterative scheme. *J. Math. Anal. Appl.*, 114(1) :185–204, 1986. 69
- [63] T.D. Engeness and T.A. Arias. Multiresolution analysis for efficient, high precision all-electron density-functional calculations. *Phys. Rev. B*, 65(16) :165106, 2002. 15, 53, 125, 131
- [64] G.I. Fann, G. Beylkin, R.J. Harrison, and K. Jordan. Singular operators in multiwavelet bases. *IBM J. Res. Dev.*, 48(2) :161–171, 2004. 15
- [65] E. Fermi. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell’atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6 :602–607, 1927. 32
- [66] E. Fermi. A statistical method for the determination of some atomic properties and the application of this method to the theory of the periodic system of elements [a translation into english can be found in March, 1975]. *Z. Phys.*, 48 :73–79, 1928. 32
- [67] P. Fischer. A fast wavelet-based Lanczos decomposition for large eigenvalue problems. *Technical Report MAB, 97023*, 1997. 126, 136
- [68] P. Fischer. Numerical solution of eigenvalue problems by means of a wavelet-based Lanczos decomposition. *Int. J. Quant. Chem.*, 77(2) :552–562, 2000. 126, 136, 148
- [69] P. Fischer and M. Defranceschi. Looking at atomic orbitals through Fourier and wavelet transform. *Int. J. Quant. Chem.*, 45(6) :619–636, 1993. 14
- [70] P. Fischer and M. Defranceschi. Iterative process for solving Hartree-Fock equations by means of a wavelet transform. *Appl. Comput. Harm. Anal.*, 1(3) :232–241, 1994. 14, 53

- [71] P. Fischer and M. Defranceschi. Numerical solution of the Schrödinger equation in a wavelet basis for hydrogen-like atoms. *SIAM J. Numer. Anal.*, 35(1) :1–12, 1998. 14, 53, 125
- [72] H.-J. Flad, W. Hachbush, D. Kolb, and R. Schneider. Wavelet approximation of correlated wave functions. I Basics. *J. Chem. Phys.*, 116(22) :9841–9657, 2002. 15
- [73] L. Gagnon and J.-M. Lina. Symmetric Daubechies’ wavelets and numerical solution of NLS equations. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 27 :8207–8230, 1994. 146
- [74] S. Goedecker. *Wavelets and their application for the solution of partial differential equations in physics*. Cahiers de physique 4, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1998. 91
- [75] S. Goedecker and C. Chauvin. Combining multigrid and wavelet ideas to construct more efficient multiscale algorithms. *J. Theor. Comput. Chem.*, 2(4) :483–495, 2003. 15, 16, 100, 104, 107
- [76] S. Goedecker and A. Hoisie. *Performance Optimization of Numerically Intensive Codes*. SIAM, Software Environments Tools 12, 2001. 185, 186
- [77] S. Goedecker and O.V. Ivanov. Linear scaling solution of the Coulomb problem using wavelets. *Sol. State Commun.*, 105(11) :655–669, 1998. 53
- [78] S. Goedecker and O.V. Ivanov. Frequency localization properties of the density matrix and its resulting hypersparsity in a wavelet representation. *Phys. Rev. B*, 59(11) :7270–7274, 1999. 15, 53
- [79] S. Goedecker and K. Maschke. Transferability of pseudopotentials. *Phys. Rev. A*, 45(1) :88–93, 1992. 42
- [80] G.H. Golub and C.F. Van Loan. *Matrix Computations third ed.* The Johns Hoptkins Press Ltd., 1996. 92, 103, 135
- [81] X. Gonze, P. Käckell, and M. Scheffler. Ghost states for separable, norm-conserving, ab initio pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 41(17) :12264–12267, 1990. 43
- [82] T. Grauschopf, M. Griebel, and H. Regler. Additive multilevel preconditioners based on bilinear interpolation, matrix-dependent geometric coarsening and algebraic multigrid coarsening for second-order elliptic PDEs. *Appl. Num. Math.*, 23(1) :63–95, 1997. 104
- [83] A. Grossman and J. Morlet. Decomposition of Hardy functions into square integrable wavelets of constant shape. *SIAM J. Math. Anal.*, 15 :723–736, 1984. 14, 54
- [84] M. Grote and T. Huckle. Parallel preconditioning with sparse approximate inverses. *SIAM J. Sci. Comput.*, 18(3) :838–853, 1997. 94
- [85] M. Grüning, O.V. Gritsenko, and E.J. Baerends. Exchange-correlation energy and potential as approximate functionals of occupied and virtual Kohn-Sham orbitals : Application to dissociating H_2 . *J. Chem. Phys.*, 118(16) :7183–7192, 2003. 31
- [86] W. Hackbusch. The frequency decomposition multi-grid method. *Numer. Math.*, 56(2-3) :229–245, 1989. 100
- [87] D.R. Hamann. Generalized norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 40(5) :2980–2987, 1989. 43

- [88] D.R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43(20) :1494, 1979. 42
- [89] R.J. Harrison, G. Fann, T. Yanai, Z. Gan, and G. Beylkin. Multiresolution quantum chemistry : Basic theory and initial applications. *J. Chem. Phys.*, 121(23) :11587–11598, 2004. 15, 116
- [90] R.J. Harrison, G.I. Fann, T. Yanai, and G. Beylkin. Multiresolution quantum chemistry in multiwavelet bases. *Proc. Computational Science-ICCS, Springer*, pages 103–110, 2003. 15
- [91] D. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. part I. theory and methods. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 24 :89–312, 1928. 28
- [92] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudo-potentials from H to Rn. *Phys. Rev. B*, 58 :3641–3662, 1998. 41, 42, 43, 116
- [93] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. A*, 136(3) :B864–B871, 1964. 33, 40
- [94] Sohrab Ismail-Beigi and T. A. Arias. New algebraic formulation of Density Functional Calculation. *Comp. Phys. Comm.*, 128 :1–45, 2000. 113, 122
- [95] S. Jaffard. Wavelet methods for fast resolution of elliptic problems. *SIAM J. Numer. Anal.*, 29(4) :965–986, 1992. 93
- [96] L. Jameson. On the Daubechies-based wavelet differentiation matrix. *Technical Report 93-95, ICASE, NASA Langley Research Center*, 1993. 89
- [97] L. Kleinman. Exchange density-functional gradient expansion. *Phys. Rev. B*, 30(4) :2223–225, 1984. 40
- [98] L. Kleinman and D.M. Bylander. Efficient form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 48(20) :1425–1428, 1982. 43, 113
- [99] W. Koch and M.C. Holthausen. *A Chemist’s Guide to Density Functionnal Theory*. Wiley-VCH, 2000. 35, 36
- [100] W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A*, 140(4) :A1133–A1138, 1965. 15, 33
- [101] L. Landau and E. Lifchitz. *Mécanique quantique*. Éditions MIR, Moscou, 1966. 21, 22, 23, 24, 25
- [102] P. Lascaux and R. Theodor. *Analyse numérique matricielle appliquée à l’art de l’ingénieur*. Masson, Tome 2, 2^e ed., Paris, 1987. 92
- [103] R. Lehoucq. Implicitly restarted Arnoldi methods and subspace iteration. *SIAM J. Matrix Anal. Appl.*, 23(2) :551–562, 2001. 134
- [104] R.B. Lehoucq, D.C. Sorensen, and C. Yang. ARPACK Users’ Guide : Solution of large scale eigenvalue problems with implicitly restarted Arnoldi methods. *Software Environment Tools 6, SIAM*, 1998. 134
- [105] M. Levy. Electron densities in search of Hamiltonians. *Phys. Rev. A*, 26(3) :1200–1208, 1982. 33
- [106] J. Liandrat and P. Tchamitchian. Resolution of the 1D regularized Burgers equation using a spatial wavelet approximation : Algorithm and numerical results. *ICASE Report*, 90-83, 1990. 95

- [107] E.H. Lieb. Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules. *Rev. Mod. Phys.*, 53(4) :603–641, 1981. 33
- [108] E.H. Lieb and B. Simon. On solutions to the Hartree-Fock problem for atoms and molecules. *J. Chem. Phys.*, 61 :735–736, 1974. 32
- [109] J.-M. Lina and M. Mayrand. Complex Daubechies wavelets. *Appl. Comput. Harmonic Anal.*, 2 :219–229, 1995. 65, 146
- [110] P.-L. Lions. Solutions of Hartree-Fock equations for Coulomb systems. *Commun. Math. Phys.*, 109 :33–97, 1987. 26, 32, 33
- [111] R.A. Lippert, T.A. Arias, and A. Edelman. Multiscale computation with interpolating wavelets. *J. Comp. Phys.*, 140(2) :278–310, 1998. 15, 53, 131
- [112] S. Mallat. Multiresolution approximation and wavelet orthonormal bases of L^2 . *Trans. Amer. Math. Soc.*, 315(1) :69–87, 1989. 14, 54, 56
- [113] S. Mallat. *Une exploration des signaux en ondelettes*. Les éditions de l'École Polytechnique, 2000. 53, 61, 62
- [114] D. Marx and J. Hutter. *Ab-initio Molecular Dynamics : Theory and Implementation*, volume 1. Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, J. Grotendorst ed., 2000. 14, 48
- [115] R. Masson. Biorthogonal Spline wavelets on the interval for the resolution of boundary problems. *Math. Models Methods Appl. Sci.*, 6(6) :749–791, 1996. 77
- [116] R. Masson. *Méthodes d'ondelettes en simulation numérique pour les problèmes elliptiques et de point selle*. PhD thesis, Université Paris VI, 1999. 53, 94, 95, 96
- [117] Y. Meyer. *Ondelettes et opérateurs, Tome 1 et 2*. Hermann, 1990. 14, 54, 56
- [118] J.P. Modisette, P. Nordlander, J.L. Kinsey, and B.R. Johnson. Wavelet bases in eigenvalues problems in quantum mechanics. *Chem. Phys. Let.*, 250(5-6) :485–494, 1996. 126
- [119] P. Monasse and V. Perrier. Orthonormal wavelet bases adapted for partial differential equations with boundary conditions. *SIAM J. Math. Anal.*, 29(4) :1040–1065, 1998. 65
- [120] R.G. Parr and W. Yang. *Density-Functionnal Theory of Atoms and Molecules*. Oxford Science Publications, 1989. 33, 34
- [121] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, and J.D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64(4) :1045, 1992. 14, 47, 51
- [122] J. Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, 33(12) :8822–8824, 1986. 31
- [123] V. Perrier and M.V. Wickerhauser. Multiplication of short wavelet series using connection coefficients. *Advances in Wavelets, K.-S. Lau ed. Springer*, pages 77–101, 1998. 126, 143, 178
- [124] A.S. Piquemal. *Préconditionnements multi-niveaux en ondelettes d'opérateurs elliptiques à coefficients variables discrétisés en différences finies*. PhD thesis, Université de Méditerranée Aix-Marseille II, 2001. 94

- [125] P. Pulay. Convergence acceleration of iterative sequences. The case of SCF iteration. *Chem. Phys. Lett.*, 73(2) :393–398, 1980. 121
- [126] A.M. Rappe, K.M. Rabe, Efthimios Kaxiras, and J.D. Joannopoulos. Optimized pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 41(2) :1227–1230, 1990. 131
- [127] C.C.J. Roothaan. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.*, 23 :69–89, 1951. 120
- [128] Y. Saad. *Iterative Methods for Sparse Linear Systems*. PWS Series in Computer Science, 1996. 135
- [129] Y. Saad and M. H. Schultz. GMRES : a generalized minimal residual algorithm for solving nonsymmetric linear systems. *SIAM J. Sci. Stat. Comput.*, 7(3) :856–869, 1986. 92
- [130] N. Saito and G. Beylkin. Multiresolution representations using the auto-correlation functions of compactly supported wavelets. *IEEE Trans. Signal Process.*, 41(12) :3584–3590, 1993. 66, 71
- [131] E. Schrödinger. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Ann. Phys.*, (79) :489–527, 1926. 23
- [132] I. Shavitt. The history and evolution of Gaussian basis sets. *Israël J. Chem.*, 33 :357, 1993. 14, 45, 46
- [133] I. Shavitt, C.F. Bender, A. Pipano, and R.P. Hosteny. The iterative calculation of several of the lowest or highest eigenvalues and corresponding eigenvectors of very large real-symmetric matrices. *J. Comput. Phys.*, 11 :90–108, 1973. 135
- [134] J.C. Slater. Wave functions on a periodic potential. *Phys. Rev.*, 51 :846, 1937. 49
- [135] J.C. Slater. A simplification of the Hartree-Fock method. *Phys. Rev.*, 81(3) :385–390, 1951. 30
- [136] D.C. Sorensen. Implicit application of polynomial filters in a k -step Arnoldi method. *SIAM J. Matrix Anal. Appl.*, 13(1) :357–385, 1992. 134
- [137] D.C. Sorensen. Implicitly Restarted Arnoldi/Lanczos Methods for Large Scale Eigenvalue Calculations. Technical Report ICASE/LaRC interdisciplinary Series in Science and Engineering 4, 1997. 134
- [138] G. Strang and G. Fix. *An Analysis of the Finite Element Method*. Prentice-Hall Series in Automatic Computation, 1973. 90
- [139] W. Sweldens. The lifting scheme : A custom-design construction of biorthogonal wavelets. *Appl. Comput. Harmon. Anal.*, 3(2) :186–200, 1996. 72, 74
- [140] W. Sweldens. The lifting scheme : A construction of second generation wavelets. *SIAM J. Math. Anal.*, 29(2) :511–546, 1997. 72
- [141] W. Sweldens and R. Piessens. Quadrature formulae and asymptotic error expansions for wavelet approximations of smooth functions. *SIAM J. Num. Anal.*, 31(4) :1240–1264, 1994. 65, 125
- [142] W. P. Tang. Toward an effective sparse approximate inverse preconditioner. *SIAM J. Matrix Anal. Appl.*, 20(4) :970–986, 1999. 94

- [143] L.H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23 :542–548, 1927. 32
- [144] U. Trottenberg, C.W. Oosterlee, and A. Schüller. *Multigrid*. Academic Press, 2001. 100, 104
- [145] C.J. Tymczak and Xiao-Qian Wang. Orthonormal wavelet bases for quantum molecular dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 78(19) :3654–3657, 1997. 15, 125
- [146] O.V. Vasilyev. Solving multi-dimensional evolution problems with localized structures using second generation wavelets. *Int. J. Comp. Fluid Dyn. Special issue on High-resolution methods in Computational Fluid Dynamics*, 17(2) :151–168, 2003. 86
- [147] O.V. Vasilyev and C. Bowman. Second generation wavelet collocation method for the solution of partial differential equations. *J. Comput. Phys.*, 165 :660–693, 2000. 86
- [148] O.V. Vasilyev and N. Kevlahan. An adaptive multilevel wavelet collocation method for elliptic problems. *J. Comput. Phys.*, 206(2) :3654–3657, 2004. 106
- [149] O.V. Vasilyev and S. Paolucci. A fast adaptive wavelet collocation algorithm for multi-dimensional PDEs. *J. Comput. Phys.*, 138(1) :16–56, 1997. 86
- [150] M. Verani. *Nonlinear wavelet methods for the solution of PDE's*. PhD thesis, Università di Milano, 2001. 54, 86
- [151] S.H. Vosko and L. Wilk. *Phys. Rev. B*, 22 :3812, 1980. 131
- [152] S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. *Can. J. Phys.*, 58 :1200, 1980. 131
- [153] S. Wei and M.Y. Chou. Wavelets in self-consistent electronic structure calculations. *Phys. Rev. Lett.*, 76(15) :2650–2653, 1996. 15, 125, 129
- [154] E. Wigner. On the catalytic properties of phtalocyanine crystals. *Trans. Faraday Soc.*, 34 :678, 1938. 41
- [155] J.R. Williams and K. Amaratunga. A multiscale wavelet solver with $O(n)$ complexity. *J. Comp. Phys.*, 122(1) :30–38, 1995. 95
- [156] K. Wu. *Preconditioned Techniques for Large Eigenvalue Problems*. PhD thesis, University of Minnesota, 1997. 135
- [157] K. Wu and H. Simon. Thick-restarted Lanczos method for symmetric eigenvalue problems. *SIAM J. Matr. Anal. Appl.*, 22(2) :602–616, 2000. 135
- [158] T. Yanai, G.I. Fann, Z. Gan, R.J. Harrison, and G. Beylkin. Multiresolution quantum chemistry in multiwavelet bases : Analytic derivatives for Hartree-Fock and density functional theory. *J. Chem. Phys.*, 121(7) :2866–2876, 2004. 15
- [159] D. Yesiltepe and T.A. Arias. The Hopgrid algorithm : multilevel synthesis of multigrid and wavelet theory. *Arxiv physics/9806034*, 1998. 15, 106