

# Calculs de la fonction de réponse linéaire sur une grille spatiale

Bastien Mussard, János G. Ángyán, Sébastien Lebègue

CRM<sup>2</sup>, Faculté des Sciences  
Université Henry Poincaré, Nancy

CRM<sup>2</sup>

Faculté des Sciences

Université Henry Poincaré, Nancy

`bastien.mussard@crm2.uhp-nancy.fr`

17 octobre 2012

`bastien.mussard@uhp-nancy.fr`

# Contexte (rapide !)

## Loin en amont

- séparation de portée (DFT+RPA) et connection adiabatique

$$E_c = \frac{1}{2} \int_0^1 d\alpha \int_{r_1, r_2} w(r_1, r_2) \times P_{c, \alpha}(r_1, r_2)$$

- avec encore un peu de développement...

$$E_c = \int d\omega \operatorname{Tr} [\log (I_{r_1, r_2} - (\chi_0 v_H)_{r_1, r_2}) - (\chi_0 v_H)_{r_1, r_2}]$$

## Polarisabilité

C'est la polarisabilité qu'on retrouve en théorie de la réponse linéaire :

$$\Delta\rho(r_1; \omega) = \int dr_2 \chi(r_1, r_2; \omega) V_{\text{ext}}(r_2; \omega)$$

*C'est un objet central : on va chercher ici à **calculer**  $\chi$*

# Intérêt de $\chi$

**REMEMBER :**  $\chi$  permet de calculer  $E_c$  et  $\Delta\rho(r_1; \omega)$

Donne aussi accès à :

$$S(r_1, r_2) = \int d\omega \chi(r_1, r_2, i\omega) \Rightarrow h_x \text{ and } h_c$$

**Comment faire le calcul ?** *'représentation de Lehmann'* :

$$\chi(r_1, r_2; i\omega) = \sum_{i \in \text{occ}} \sum_{a \in \text{vir}} \phi_i(r_1) \phi_a^*(r_1) \phi_a^*(r_2) \phi_i(r_2) \frac{2 * \epsilon_{ai}}{\omega^2 + \epsilon_{ai}^2}$$

**-l'idée-** calculer  $\chi$  sur une grille spatiale

$$\chi(A, B; i\omega) = \sum_{i \in \text{occ}} \sum_{a \in \text{vir}} \phi_i(A) \phi_a^*(A) \phi_a^*(B) \phi_i(B) \frac{2 * \epsilon_{ai}}{\omega^2 + \epsilon_{ai}^2}$$

# Premiers pas

$$\Delta\rho(r_1; \omega) \text{ devient } \Delta\rho(A; \omega) = \sum_B \chi(A, B; \omega) V_{\text{ext}}(B; \omega)$$

## Ce qui est facile à faire...

utiliser un potentiel local  $V(r; \omega) = \delta_{r, r_{\text{perturb}}}$  pour obtenir :

$$\Delta\rho(A; \omega) = \chi(A, B_{\text{perturb}}; \omega)$$

*il suffit de calculer  $\chi$  en **un** point  $B$  !*

$C_2H_4$  (vdz, 60.60.60)

# Premiers pas

$$\Delta\rho(r_1; \omega) \text{ devient } \Delta\rho(A; \omega) = \sum_B \chi(A, B; \omega) V_{\text{ext}}(B; \omega)$$

## Ce qui est facile à faire...

utiliser un potentiel local  $V(r; \omega) = \delta_{r, r_{\text{perturb}}}$  pour obtenir :

$$\Delta\rho(A; \omega) = \chi(A, B_{\text{perturb}}; \omega)$$

*il suffit de calculer  $\chi$  en **un** point  $B$ !*

$C_2H_4$  (vdz, 60.60.60)

# Premiers pas

$$\Delta\rho(r_1; \omega) \text{ devient } \Delta\rho(A; \omega) = \sum_B \chi(A, B; \omega) V_{\text{ext}}(B; \omega)$$

## Ce qui est facile à faire...

utiliser un potentiel local  $V(r; \omega) = \delta_{r, r_{\text{perturb}}}$  pour obtenir :

$$\Delta\rho(A; \omega) = \chi(A, B_{\text{perturb}}; \omega)$$

*il suffit de calculer  $\chi$  en **un** point  $B$  !*

*alanine (sto-3g, 60.60.60)*

# Problème

**REMEMBER** : si on veut calculer l'énergie de corrélation  $E_c$ , il faut calculer toute la matrice  $\chi(A, B)$ , donc une matrice  $(n_{pts}, n_{pts})$ .

## Scaling

$$\chi(A, B; i\omega) = \sum_{i \in occ} \sum_{a \in vir} \phi_i(A) \phi_a^*(A) \phi_a^*(B) \phi_i(B) \frac{2 * \epsilon_{ai}}{\omega^2 + \epsilon_{ai}^2}$$

Total :  $n_{pts} * (n_{occ} \cdot n_{vir} + n_{pts} \cdot n_{occ} \cdot n_{vir})$

Total :  $(n_{occ} \cdot n_{vir}) * (n_{pts}^2 + n_{pts})$

## Exemple simple

- ▶ la (petite) molécule  $C_2H_4$
- ▶ traitée avec une (petite) base vdz
- ▶ sur une (petite) grille 60.60.60

$10^{12}$  calculs...

(et stockage)

# Aller plus loin : calcul sur une grille DFT

- l'idée - tous les points des grilles régulières ne sont pas importants !

## Grille d'intégration DFT

une grille optimisée au système

Pour se rendre compte

à titre de  
comparaison :  
 $60*60*60 = 216000$



# Aller plus loin : calcul sur une grille DFT

Comme toute les approximations : **il faut la controler.**

## Un bon test

La perturbation  $V$  ne doit **pas** créer de charge, ainsi :

$$\int dr_1 \Delta\rho(r_1; \omega) = \int dr_1 dr_2 \chi(r_1, r_2; \omega) V(r_2; \omega) = 0$$

$$\sum_A \Delta\rho(A; \omega) = \sum_A \chi(A, B_{\text{perturb}}; \omega) = 0, \quad \forall B_{\text{perturb}}$$

## Ce qui a été fait

un programme a été écrit pour calculer :

- ▶  $\chi(r, r_{ref})$  sur une grille régulière
- ▶  $\chi(r_1, r_2)$  sur une grille d'intégration DFT

des tests ont été menés pour :

- ▶ évaluer les temps de calculs
- ▶ comprendre quelles grilles DFT il était souhaitable d'utiliser

## Ce qu'il reste à faire

- ▶ gérer la matrice complète  $\chi(r, r')$
- ▶ L'espoir : il y a de bonne chance qu'elle soit 'sparse'

$$E_c = \int d\omega \operatorname{Tr} [\log (I_{r_1, r_2} - (\chi_0 v_H)_{r_1, r_2}) - (\chi_0 v_H)_{r_1, r_2}]$$

et ensuite...

---