

# Modélisation de cristaux périodiques avec ou sans défaut

Amélie Deleurence

CERMICS-ENPC

6 Octobre 2006



# Plan

- 1 Motivations physiques
- 2 Modèle à  $N$  électrons
- 3 Modèle de Hartree Fock réduit pour les cristaux parfaits
- 4 Modèle de Hartree Fock réduit pour les cristaux avec défaut
- 5 Conclusion et perspective



# Plan

- 1 Motivations physiques
- 2 Modèle à  $N$  électrons
  - Modèle de Hartree Fock réduit
  - Modèle de Hartree Fock
- 3 Modèle de Hartree Fock réduit pour les cristaux parfaits
  - Limite thermodynamique
  - Modèle périodique de Hartree Fock réduit
  - Limite thermodynamique pour le cristal périodique
- 4 Modèle de Hartree Fock réduit pour les cristaux avec défaut
- 5 Conclusion et perspective



# Motivations physiques

- La simulation des cristaux présentant des défauts ponctuels constitue un enjeu important (semi-conducteurs dopés, matériaux irradiés, etc).
- Les modèles numériques utilisés à l'heure actuelle sont notoirement insuffisants [C. Pisani, QUANTUM-MECHANICAL TREATMENT OF THE ENERGETICS OF LOCAL DEFECTS IN CRYSTALS : A FEW ANSWERS AND MANY OPEN QUESTIONS, 1994].



# Plan

- 1 Motivations physiques
- 2 **Modèle à  $N$  électrons**
  - Modèle de Hartree Fock réduit
  - Modèle de Hartree Fock
- 3 Modèle de Hartree Fock réduit pour les cristaux parfaits
  - Limite thermodynamique
  - Modèle périodique de Hartree Fock réduit
  - Limite thermodynamique pour le cristal périodique
- 4 Modèle de Hartree Fock réduit pour les cristaux avec défaut
- 5 Conclusion et perspective



# Mise en place du modèle

- Système à  $N$  électrons quantiques et  $K$  noyaux de charges  $z_1, z_2, \dots, z_K$  situés en  $R_1, R_2, \dots, R_K \in \mathbb{R}^3$  ayant une densité totale de charge  $\rho_{\text{nuc}}$  :

$$\rho_{\text{nuc}}(\mathbf{x}) := \sum_{k=1}^K z_k m_k (\mathbf{x} - R_k),$$

$m_1, m_2, \dots, m_K$  mesures positives sur  $\mathbb{R}^3$ , telles que  $\int_{\mathbb{R}^3} m_k = 1$ .

- Energie pour le modèle *reduced Hartree Fock (rHF)*

$$\mathcal{E}_{\rho_{\text{nuc}}}^{\text{rHF}}(\gamma) = \text{tr} \left( -\frac{1}{2} \Delta \gamma \right) + \frac{1}{2} D(\rho_\gamma - \rho_{\text{nuc}}, \rho_\gamma - \rho_{\text{nuc}}),$$

$D$  est l'interaction coulombienne :

$$D(f, g) = \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{f(x)g(y)}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} dx dy.$$



## Mise en place du modèle (2)

- Etat des électrons décrit par une matrice densité à un corps,  $\gamma$ , appartenant à l'ensemble

$$\mathcal{P}^N = \left\{ \gamma \in \mathcal{S} \left( L^2(\mathbb{R}^3) \right), 0 \leq \gamma \leq 1, \text{tr}(\gamma) = N, \text{tr}(-\Delta\gamma) < +\infty \right\}.$$

- Chaque projecteur  $\gamma = \sum_{i=1}^N |\phi_i\rangle\langle\phi_i|$  est la matrice densité d'un état de Hartree Fock  $\psi_e = \phi_1 \wedge \phi_2 \dots \wedge \phi_N$  dans l'espace à  $N$  corps des fonctions d'onde fermioniques  $\bigwedge_{i=1}^N L^2(\mathbb{R}^3)$ .
- $\rho_\gamma$  est la densité associée à l'opérateur  $\gamma$ ,  $\rho_\gamma(\mathbf{x}) = \gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x})$ ,  $\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  noyau de l'opérateur à trace  $\gamma$ .

$$\rho_\gamma \in \mathcal{R}^N = \left\{ \rho \geq 0, \sqrt{\rho} \in H^1(\mathbb{R}^3), \int_{\mathbb{R}^3} \rho = N \right\}.$$

# Le problème variationnel

- Soit le problème variationnel

$$I^{\text{rHF}}(\rho_{\text{nuc}}, N) = \inf \left\{ \mathcal{E}_{\rho_{\text{nuc}}}^{\text{rHF}}(\gamma), \gamma \in \mathcal{P}^N \right\}.$$

- Pour des systèmes neutres ou chargés positivement ce problème possède un minimiseur, qui est un projecteur, et la densité associée est unique [Lieb, Simon, Lions, ...].

# Modèle de Hartree Fock

- Obtenu à partir d'une approximation variationnelle de l'équation de Schrödinger.
- Fonctionnelle de l'énergie pour le modèle de Hartree Fock

$$\mathcal{E}_{\rho_{\text{nuc}}}^{\text{HF}}(\gamma) = \mathcal{E}_{\rho_{\text{nuc}}}^{\text{rHF}}(\gamma) - \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{y})|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{x} d\mathbf{y}.$$

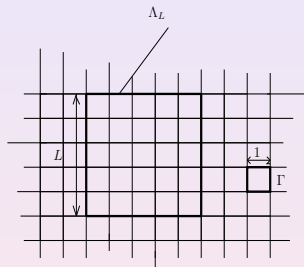
- Energie non convexe  $\implies$  dans les études mathématiques, on est souvent amené à négliger le terme d'échange : modèle de Hartree Fock *réduit*.



# Plan

- 1 Motivations physiques
- 2 Modèle à  $N$  électrons
  - Modèle de Hartree Fock réduit
  - Modèle de Hartree Fock
- 3 Modèle de Hartree Fock réduit pour les cristaux parfaits**
  - Limite thermodynamique
  - Modèle périodique de Hartree Fock réduit
  - Limite thermodynamique pour le cristal périodique
- 4 Modèle de Hartree Fock réduit pour les cristaux avec défaut
- 5 Conclusion et perspective

# Système étudié



- Cristal 'parfait' infini : système globalement neutre,  $m_k = m$ ,  $z_k = Z$ ,  $KZ = N$ . Noyaux en réseau périodique avec  $N \rightarrow +\infty$ .
- Limite thermodynamique : on s'intéresse à des domaines bornés de  $\mathbb{R}^3$ . Ici, une boîte  $\Lambda_L = \left[-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}\right)^3$ .

# Limite thermodynamique

- Sur le domaine borné on peut donner un sens mathématique à tous les termes de l'énergie.
- *Limite thermodynamique* : limite de l'énergie par unité de volume et de la suite des matrices densité  $\gamma_{\Lambda_L}$  minimisant l'énergie, lorsque  $|\Lambda_L| \rightarrow \infty$ . Si  $(\gamma_{\Lambda_L})$  converge, sa limite  $\gamma$  sera interprétée comme la matrice densité du système infini.
- Pour le modèle de Hartree Fock réduit, cette convergence a été démontrée dans le cas de conditions aux bords nulles [Catto, Le Bris, Lions].  $\gamma$  décrit l'état de plus basse énergie de la mer de Fermi et en outre minimise une fonctionnelle d'énergie définie pour des matrices densité périodiques.



# Modèle périodique de Hartree Fock réduit

- Cellule unité  $\Gamma = [-\frac{1}{2}, \frac{1}{2})^3$ , première zone de Brillouin  
 $\Gamma^* = [-\pi, \pi)^3$ .
- Espace de minimisation

$$\mathcal{P}_{\text{per}}^Z = \left\{ \gamma \in \mathcal{S} \left( L^2(\mathbb{R}^3) \right), 0 \leq \gamma \leq 1, \tau_k \gamma = \gamma \tau_k \forall k \in \mathbb{Z}^3, \right. \\ \left. \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\Gamma^*} \text{tr}_{L^2_\xi(\Gamma)}(\gamma_\xi) d\xi = Z, \int_{\Gamma^*} \text{tr}_{L^2_\xi}(-\Delta \gamma_\xi) d\xi < +\infty \right\},$$

où

- $\tau_k u = u(x - k)$ ,
- $\gamma_\xi$  est la décomposition en ondes de Bloch de  $\gamma$  :

$$\gamma = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\Gamma^*} \gamma_\xi d\xi,$$

$$\gamma_\xi \in \mathcal{S} \left( L^2_\xi(\Gamma) \right), L^2_\xi(\Gamma) = \left\{ u \in L^2_{\text{loc}}(\mathbb{R}^3), \tau_k u = e^{-ik \cdot \xi} u, \forall k \in \mathbb{Z}^3 \right\}.$$

# Minimisation de l'énergie

- Energie pour le modèle périodique de Hartree Fock réduit

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{\text{per}}^0(\gamma) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\Gamma^*} \text{tr}_{L^2_\xi(\Gamma)} \left( -\frac{1}{2} \Delta \gamma_\xi \right) \\ &+ \frac{1}{2} \int_\Gamma \int_\Gamma \mathbf{G}_1(\mathbf{x} - \mathbf{y}) (\rho_\gamma - \rho_{\text{nuc}})(\mathbf{x}) (\rho_\gamma - \rho_{\text{nuc}})(\mathbf{y}) d\mathbf{x} d\mathbf{y}, \end{aligned}$$

avec

$$-\Delta \mathbf{G}_1 = 4\pi \left( \sum_{k \in \mathbb{Z}^3} \delta_k - 1 \right), \quad \mathbf{G}_1 \mathbb{Z}^3 - \text{périodique}, \quad \min_{\mathbb{R}^3} \mathbf{G}_1 = 0.$$

- *Théorème* : Pour  $Z \geq 0$ , le problème de minimisation

$$I_{\text{per}}^0 = \inf_{\gamma \in \mathcal{P}_{\text{per}}^Z} \mathbf{E}_{\text{per}}^0(\gamma) \text{ admet une unique solution } \gamma_{\text{per}}^0.$$



# Propriétés du minimiseur

Le minimiseur  $\gamma_{\text{per}}^0$  vérifie l'équation

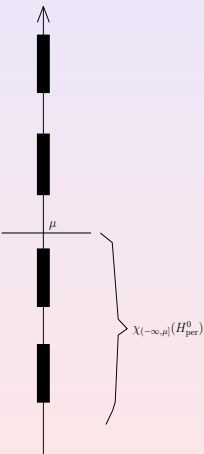
$$\gamma_{\text{per}}^0 = \chi_{(-\infty, \mu]}(H_{\text{per}}^0),$$

avec

- $\mu$  multiplicateur de Lagrange correspondant à un potentiel chimique,
- $H_{\text{per}}^0$  l'opérateur de champ moyen associé

$$H_{\text{per}}^0 := -\frac{\Delta}{2} + (\rho_{\gamma_{\text{per}}^0} - \rho_{\text{nuc}}) \star G_1.$$

Le spectre de cet opérateur est constitué de bandes.



# Limite thermodynamique pour le cristal périodique

- Energie sur la grande boîte

$$\begin{aligned} E_L^0(\gamma) &= \text{tr}_{L^2_{\text{per}}(\Lambda_L)} \left( -\frac{\Delta}{2} \gamma \right) \\ &+ \frac{1}{2} \int_{\Lambda_L} \int_{\Lambda_L} G_L(x-y) (\rho_\gamma - \rho_{\text{nuc}}^L)(\mathbf{x}) (\rho_\gamma - \rho_{\text{nuc}}^L)(\mathbf{y}) dx dy. \end{aligned}$$

- $L^2(\mathbb{R}^3)$  remplacé par  $L^2_{\text{per}}(\Lambda_L)$ , conditions aux bords périodiques.
- Potentiel de Coulomb périodique.  $G_L$  solution du système

$$-\Delta G_L = 4\pi \left( \sum_{k \in L\mathbb{Z}^3} \delta_k - \frac{1}{L^3} \right), \quad G_L \text{ } L\mathbb{Z}^3\text{-périodique,} \quad \min G_L = 0,$$

- *Théorème* : Pour  $Z \geq 1$ , on a  $\lim_{L \rightarrow +\infty} \frac{E^{\text{rHF}}(\rho_{\text{nuc}}^L, N_L)}{L^3} = I_{\text{per}}^0$ ,

et on a la convergence en un certain sens de  $\gamma_L$  et de la densité  $\rho_{\gamma_L}$  associée.



# Plan

- 1 Motivations physiques
- 2 Modèle à  $N$  électrons
  - Modèle de Hartree Fock réduit
  - Modèle de Hartree Fock
- 3 Modèle de Hartree Fock réduit pour les cristaux parfaits
  - Limite thermodynamique
  - Modèle périodique de Hartree Fock réduit
  - Limite thermodynamique pour le cristal périodique
- 4 **Modèle de Hartree Fock réduit pour les cristaux avec défaut**
- 5 Conclusion et perspective



# Idée du modèle

- Modèle de Hartree Fock réduit décrivant le comportement de la mer de Fermi et d'un nombre fini d'électrons proches du défaut.
- Transposition du modèle décrivant la mer polarisée de Dirac en présence d'un potentiel externe [Bogoliubov-Dirac-Fock, Chaix-Iracane, Hainzl-Lewin-Séré-Solovej].
- On utilise la boîte  $\Lambda_L$  créée dans le cas du modèle sans défaut qui permet d'identifier la limite de l'énergie par unité de volume. En plus de la densité périodique de charge des noyaux  $\rho_{\text{nuc}}$  on ajoute une densité de charge locale  $W$  qui représente le défaut.

## Idée du modèle (2)

*Idée* : la limite par unité de volume sera inchangée car la perturbation locale  $W$  n'affecte pas le comportement macroscopique de la mer de Fermi :

$$\mathbf{E}_L^W \sim_{L \rightarrow \infty} I_{\text{per}}^0 L^3.$$

En regardant le terme suivant du développement de l'énergie en fonction de  $L$ , nous montrons que

$$\mathbf{E}_L^W = \mathbf{E}_L^0 + f(W) + o_{L \rightarrow \infty}(1),$$

et que  $f(W)$  peut s'interpréter comme l'infimum d'une fonctionnelle d'énergie mesurant les variations de la mer de Fermi par rapport à la solution périodique, i.e. dépendant de  $Q = \gamma - \gamma_{\text{per}}^0$ .



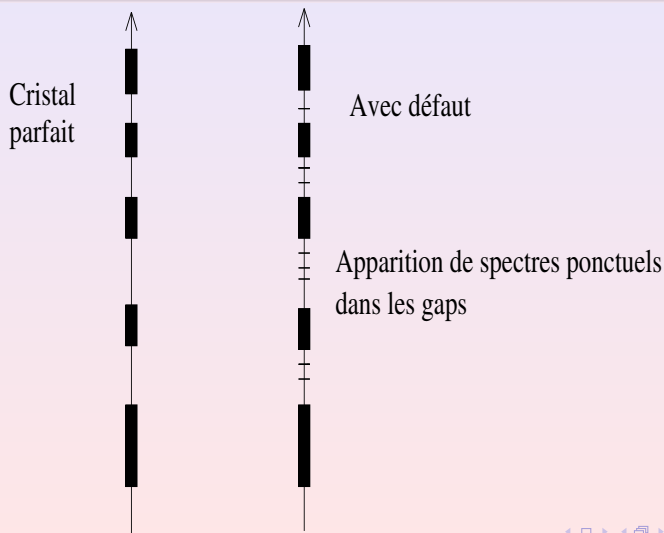
# Modèle de défaut

- Expression formelle de l'énergie

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^W(Q) &:= \operatorname{tr}_{\gamma_{\text{per}}^0} ((H_{\text{per}}^0 - \mu)Q) - 4\pi \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\overline{\hat{\rho}_Q(k)}W(k)}{|k|^2} dk \\ &+ 2\pi \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\overline{\hat{\rho}_Q(k)}\rho_Q(k)}{|k|^2} dk, \end{aligned}$$

- $\operatorname{tr}_{\gamma_{\text{per}}^0}(H) = \operatorname{tr}(\gamma_{\text{per}}^0 H \gamma_{\text{per}}^0 + (1 - \gamma_{\text{per}}^0)H(1 - \gamma_{\text{per}}^0))$ ,
- $\rho_Q$  densité associée à  $Q$  définie par dualité.
- On a l'existence et l'unicité du minimiseur de  $\mathcal{E}^W(Q)$  sur le convexe  $\{Q \in \mathcal{S}(L^2(\mathbb{R}^3)), Q \text{ assez régulier}, 0 \leq \gamma_{\text{per}}^0 + Q \leq 1\}$

# Et en termes de spectres ...



# Plan

- 1 Motivations physiques
- 2 Modèle à  $N$  électrons
  - Modèle de Hartree Fock réduit
  - Modèle de Hartree Fock
- 3 Modèle de Hartree Fock réduit pour les cristaux parfaits
  - Limite thermodynamique
  - Modèle périodique de Hartree Fock réduit
  - Limite thermodynamique pour le cristal périodique
- 4 Modèle de Hartree Fock réduit pour les cristaux avec défaut
- 5 Conclusion et perspective



# Conclusion et perspective

- Nouveau modèle obtenu pour modéliser un défaut chargé dans un cristal.
- Modèle intéressant à mettre en œuvre numériquement.

