

Modélisation de cristaux périodiques avec ou sans défaut

Amélie Deleurence

CERMICS-ENPC & INRIA

29 Mai 2008



Plan

- 1 Motivations physiques
- 2 Systèmes à nombre fini d'électrons
- 3 Structure électronique des cristaux
- 4 Conclusion

Plan

- 1 Motivations physiques
- 2 Systèmes à nombre fini d'électrons
- 3 Structure électronique des cristaux
- 4 Conclusion

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

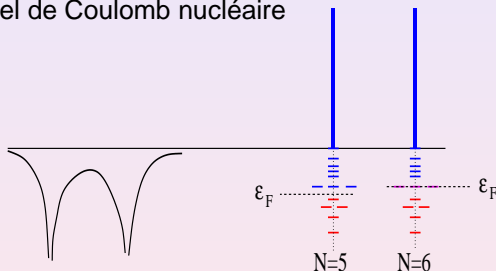
- 1 Motivations physiques
- 2 Systèmes à nombre fini d'électrons**
- 3 Structure électronique des cristaux
- 4 Conclusion

Avec un nombre fini d'électrons et de noyaux

Le cas de M noyaux fixés et N électrons (sans spin) où on ne tient pas compte de l'interaction entre électrons

$$V(x) = - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|x - R_k|} \quad \text{Potentiel de Coulomb nucléaire}$$

$$H = -\frac{1}{2}\Delta + V \text{ sur } L^2(\mathbb{R}^3)$$



$H\phi_i = \epsilon_i\phi_i, \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i \phi_j = \delta_{ij}, \epsilon_1 < \epsilon_2 \leq \epsilon_3 \leq \dots$ valeurs propres négatives de H

Pour des isolants $E^0 = \sum_{i=1}^N \epsilon_i, \rho^0(x) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(x)|^2.$

Pour traiter de plus grands systèmes, il est pratique d'introduire la **matrice densité de l'état fondamental**

$$\gamma^0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sum_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{x}) \phi_i(\mathbf{x}') \quad \text{cas d'un isolant}$$

$\gamma^0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ est le noyau intégral du projecteur orthogonal de rang N

$$\gamma^0 = \sum_{i=1}^N |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \quad \text{i.e.} \quad \gamma^0 \phi = \sum_{i=1}^N (\phi_i, \phi)_{L^2} \phi_i$$

A partir de γ^0 , on peut obtenir la densité électronique de l'état fondamental

$$\rho^0(\mathbf{x}) = \gamma^0(\mathbf{x}, \mathbf{x}) \quad (\text{A noter : } \text{tr}(\gamma^0) = N)$$

et l'énergie électronique de l'état fondamental

$$E^0 = \text{tr} \left(\left(-\frac{1}{2} \Delta + V \right) \gamma^0 \right) = \text{tr} \left(-\frac{1}{2} \Delta \gamma^0 \right) + \int_{\mathbf{R}^3} \rho^0 V$$



Quand le niveau de Fermi est une valeur propre dégénérée (métaux)

$$\gamma^0 = \sum_i n_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \quad \text{avec} \quad \begin{cases} n_i = 1 & \text{si } \epsilon_i < \epsilon_F, \\ 0 \leq n_i \leq 1 & \text{si } \epsilon_i = \epsilon_F, \\ n_i = 0 & \text{si } \epsilon_i > \epsilon_F, \end{cases} \quad \sum_i n_i = N$$

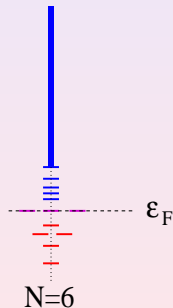
et nous avons toujours

$$E^0 = \text{tr} \left(\left(-\frac{1}{2} \Delta + V \right) \gamma^0 \right), \quad \rho^0(\mathbf{x}) = \gamma^0(\mathbf{x}, \mathbf{x})$$

γ^0 est un opérateur à trace auto-adjoint positif tel que

$$0 \leq \gamma^0 \leq 1 \quad (\text{toutes les valeurs propres comprises entre 0 et 1})$$

$$\text{tr}(\gamma^0) = N$$



Formulation “matrice densité” du problème électronique

E^0 (resp. γ^0) est le minimum (resp. un minimiseur) de

$$\inf \{ E(\gamma), \quad \gamma \in \mathcal{S}(L^2(\mathbf{R}^3)), \quad 0 \leq \gamma \leq 1, \quad \text{tr}(\gamma) = N, \quad \text{tr}(-\Delta\gamma) < \infty \}$$

$$E(\gamma) = \text{tr}(H\gamma) = \text{tr} \left(-\frac{1}{2}\Delta\gamma \right) + \int_{\mathbf{R}^3} \rho_\gamma V, \quad \rho_\gamma(\mathbf{x}) = \gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x})$$

L'ensemble de minimisation \mathcal{C}_N est convexe et tout $\gamma \in \mathcal{C}_N$ peut s'écrire

$$\gamma = \sum_{i=1}^{+\infty} m_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$$

$$\int_{\mathbf{R}^3} \psi_i \psi_j = \delta_{ij}, \quad 0 \leq m_i \leq 1, \quad \sum_{i=1}^{+\infty} m_i = N, \quad \psi_i \in H^1(\mathbf{R}^3)$$

Modèle de Hartree-Fock réduit

Energie pour le modèle

$$E^{\text{rHF}}(\gamma) = \text{tr} \left(-\frac{1}{2} \Delta \gamma \right) + \int_{\mathbf{R}^3} \rho_\gamma V + \frac{1}{2} \int_{\mathbf{R}^3} \int_{\mathbf{R}^3} \frac{\rho_\gamma(\mathbf{x}) \rho_\gamma(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} dx dx'$$

Pour des systèmes neutres ou chargés positivement ce problème possède un minimiseur et la densité associée est unique.

[Lieb, Simon, Lions, ...]

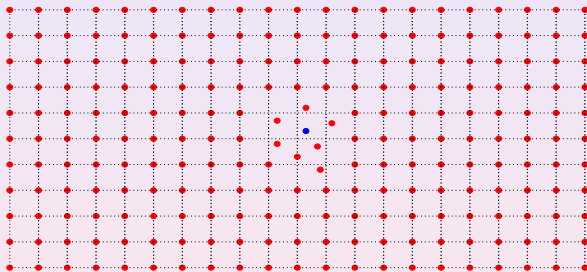


Plan

- 1 Motivations physiques
- 2 Systèmes à nombre fini d'électrons
- 3 Structure électronique des cristaux**
- 4 Conclusion

Exemple de cristal comportant un défaut

Impureté avec relaxation du cristal hôte



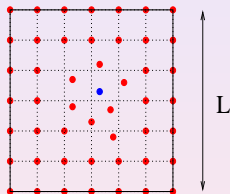
Modèle de référence : Hartree-Fock *réduit*

Existence d'une matrice densité de l'état fondamental pour les molécules neutres

Unicité de la densité de l'état fondamental



Modèle de supercellule (conditions aux bords périodiques artificielles - Born-von Karman)



Inconvénients du modèle de supercellule :

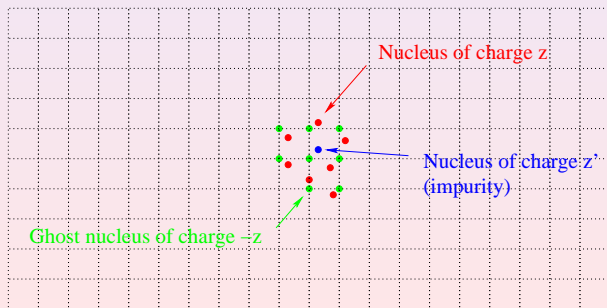
- Interactions parasites entre le défaut et ses images périodiques
- Imprécisions pour les défauts chargés

Alternative : défaut = pseudo-molécule insérée dans le cristal hôte

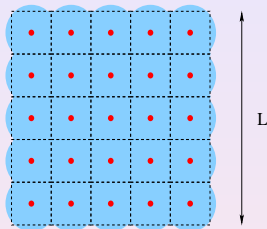
Charge nucléaire de la pseudo-molécule

$$\nu(x) = z'\delta(x-u(0)) - z\delta(x) + \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{R} \setminus \{0\}} z(\delta(x - (\mathbf{R} + u(\mathbf{R}))) - \delta(x - \mathbf{R}))$$

(impureté avec champ local de relaxation u)



Limite volumique pour le cristal parfait (le milieu d'origine)



$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_L^{\text{nuc}} = \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{R} \cap \Lambda_L} z \delta(\cdot - \mathbf{R}) \\ zL^3 \text{ électrons} \end{array} \right. \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} E_L^0 \text{ énergie de l'état fondamental} \\ \rho_L^0 \text{ densité de l'état fondamental} \\ \gamma_L^0 \text{ matrice densité de l'état fondamental} \end{array} \right.$$

Catto-Le Bris-Lions (Ann. IHP 2001)

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{E_L^0}{L^3} = E_{\text{per}}^0 \quad \text{et} \quad \rho_L^0 \xrightarrow[L \rightarrow \infty]{\text{dans un certain sens}} \rho_{\text{per}}^0$$

De plus, E_{per}^0 et ρ_{per}^0 peuvent être obtenues en résolvant un problème périodique de Hartree-Fock réduit (*) posé sur l'espace des matrices densités \mathcal{R} -périodiques

$$\forall (\mathbf{x}, \mathbf{x}') \in \mathbf{R}^3 \times \mathbf{R}^3, \quad \forall R \in \mathcal{R}, \quad \gamma(\mathbf{x} + \mathbf{R}, \mathbf{x}' + \mathbf{R}) = \gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$$

Cancès-A.D.-Lewin (Comm. Math. Phys. 2008) La solution γ_{per}^0 de (*) est unique et

$$\gamma_L^0 \xrightarrow[L \rightarrow \infty]{\text{dans un certain sens}} \gamma_{\text{per}}^0$$



Par ailleurs, la matrice densité de l'état fondamental γ_{per}^0 est l'unique solution de l'équation d'auto-consistance

$$\gamma_{\text{per}}^0 = \mathbf{1}_{(-\infty, \epsilon_F]}(H_{\text{per}}^0) \quad (1)$$

où

$$H_{\text{per}}^0 = -\frac{1}{2}\Delta + V_{\text{per}}^0$$

V_{per}^0 désignant le potentiel électrostatique périodique généré par la densité de charge périodique $\rho_{\text{per}}^{\text{tot}} = \rho_{\text{per}}^0 - \rho_{\text{per}}^{\text{nuc}}$

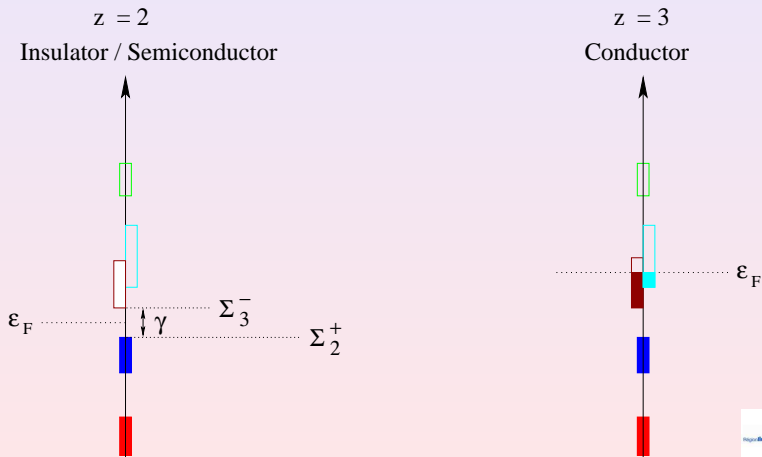
$$\begin{cases} -\Delta V_{\text{per}}^0 = 4\pi (\rho_{\text{per}}^0 - \rho_{\text{per}}^{\text{nuc}}) \\ V_{\text{per}}^0 \text{ } \Gamma\text{-périodique} \end{cases}$$

Le niveau de Fermi ϵ_F est choisi tel que la cellule unité soit neutre

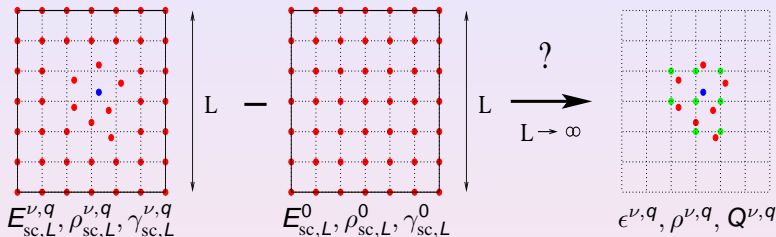


$$\gamma_{\text{per}}^0 = 1_{(-\infty, \epsilon_F]}(H_{\text{per}}^0)$$

$$H_{\text{per}}^0 = -\frac{1}{2}\Delta + V_{\text{per}}^0$$



Limite volumique du modèle de supercellule, avec et sans défaut



Théorème (Cancès-A.D.-Lewin, Comm. Math. Phys. 2008).

Supposons que le cristal hôte soit un isolant ou un semi-conducteur.

Alors

- $(\rho_{sc,L}^0, \gamma_{sc,L}^0)$ converge vers $(\rho_{per}^0, \gamma_{per}^0)$ lorsque L tend vers l'infini
- $E_{sc,L}^{\nu,q} - E_{sc,L}^0$ a une limite $\epsilon^{\nu,q}$

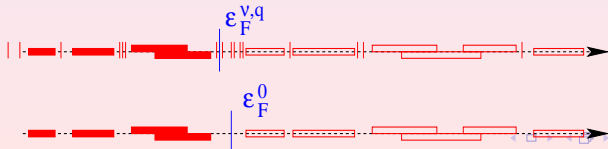
- $\rho_{sc,L}^{\nu,q} - \rho_{sc,L}^0$ converge vers $\rho^{\nu,q} \in L^2(\mathbb{R}^3)$, $\rho^{\nu,q}$ d'énergie de Coulomb finie
- $\gamma_{sc,L}^{\nu,q} - \gamma_{sc,L}^0$ converge vers un opérateur de Hilbert-Schmidt $Q^{\nu,q}$ (à extraction près)

- $\rho^{\nu,q}$ est la densité associée à $Q^{\nu,q}$ au sens où

$$\forall W \text{ régulier à support compact, } \text{tr}(WQ^{\nu,q}) = \int_{\mathbb{R}^3} \rho_{Q^{\nu,q}}(\mathbf{r})W(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

- En notant $\tilde{H}_{\rho^{\nu,q}} = H_{\text{per}}^0 - V_{\nu}^{\text{Coulomb}} + V_{\rho^{\nu,q}}^{\text{Coulomb}}$, $Q^{\nu,q}$ satisfait l'équation d'auto-consistance de type Dyson

$$Q^{\nu,q} = 1_{(-\infty, \epsilon_F^{\nu,q}]}(\tilde{H}_{\rho^{\nu,q}}) - 1_{(-\infty, \epsilon_F^0]}(H_{\text{per}}^0)$$



Plan

- 1 Motivations physiques
- 2 Systèmes à nombre fini d'électrons
- 3 Structure électronique des cristaux
- 4 Conclusion**

- Nous avons présenté un modèle théorique obtenu pour simuler l'effet d'un défaut chargé inséré dans un cristal parfait.
- Des approximations variationnelles de la perturbation $Q^{\nu,q}$ de la matrice densité du cristal peuvent être calculées en utilisant une base (enrichie ou non) de fonctions de Wannier maximale-ment localisées (*Maximally Localized Wannier Functions*) du cristal hôte (E. Cancès, A.D. et M. Lewin, J. Phys. : Cond. Mat. 2008)

