

# Méthode de supercellule pour la simulation de cristaux sans/avec défauts

David Gontier

ETH Zürich

Séminaire du CMAP

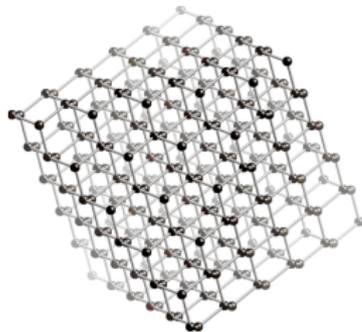
5 Avril 2016

En collaboration avec Salma Lahbabi

**But** : Calculer numériquement l'énergie par cellule unité d'un cristal.

⇒ Prédire la structure d'un cristal.

⇒ Calculer l'énergie d'un défaut à l'intérieur d'un cristal.



Qu'est ce qu'un cristal ?

- Un arrangement périodique de noyaux (fixes) sur un réseau.  
Modélisé par une densité de charge périodique  $\mu_{\text{per}} \in L^2_{\text{per}}(\mathbb{R}^3)$ .
- Des électrons qui "gravitent" autour de ces noyaux.

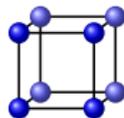
Quelle est l'énergie par cellule unité de ces électrons ?

**Idée** : Il existe de bons modèles pour des **systemes finis**.

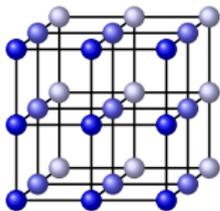
**Limite thermodynamique** : Voir le cristal périodique comme la limite de systemes finis.



$L = 1$

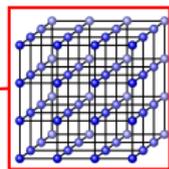
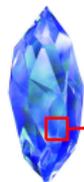


$L = 2$



$L = 3$

...



$L = \infty$

**Plan** :

- Choisir un modèle pour les système finis (Schrödinger, Hartree(-Fock), DFT,...).
- Pour chaque  $L \in \mathbb{N}^*$ , calculer l'énergie de l'état fondamental  $E_L$  pour la densité de charge  $\mu_L$ .
- Prendre la limite  $L \rightarrow \infty$ .

**Questions** :

- Est-ce que la suite  $L^{-3}E_L$  (énergie par cellule unité) converge lorsque  $L \rightarrow \infty$  ?
- Si oui, peut-on caractériser la limite ?

Réseau :  $\mathcal{R} = a\mathbb{Z}^3$ .

Cellule unité :  $\Gamma = [-a/2, a/2]^3$ .

Réseau réciproque :  $\mathcal{R}^* = (2\pi/a)\mathbb{Z}^3$ .

Cellule unité réciproque :  $\Gamma^* = [-\pi/a, \pi/a]^3$ .

Supercellule :  $\Gamma_L := L\Gamma$

Densité de charge des noyaux pour les système finis :

$$\mu_L^{\text{fini}}(\mathbf{x}) := \mu_{\text{per}}(\mathbf{x}) \cdot \mathbb{1}(\mathbf{x} \in \Gamma_L).$$

Potentiel généré par les noyaux :

$$V_L^{\text{fini}}(\mathbf{x}) = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\mu_L^{\text{finite}}(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{y}.$$

Nombre d'électrons par cellule du cristal :

$$\int_{\Gamma} \mu_{\text{per}} = N. \quad (\text{car le système est neutre})$$

Hamiltonien ( $N_L := NL^3$ ) :

$$H_L^{\text{fini}} = \sum_{k=1}^{N_L} \left( -\frac{1}{2} \Delta_k + V_L^{\text{fini}}(\mathbf{x}_k) \right) + \frac{1}{2} \sum_{1 \leq l < k \leq N_L} \frac{1}{|\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_l|}.$$

agissant sur l'espace fermionique

$$\bigwedge_{k=1}^{N_L} L^2(\mathbb{R}^3) = \left\{ \Psi \in L^2(\mathbb{R}^{3N_L}), \forall p \in S_{N_L}, \underbrace{\Psi(\mathbf{x}_{p(1)}, \dots, \mathbf{x}_{p(N_L)})}_{\text{principe de Pauli}} = \varepsilon(p) \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_L}) \right\}.$$

## Le modèle de Schrödinger

$$E_L^{\text{fini,Schr.}} := \inf \left\{ \langle \Psi | H_L^{\text{fini}} | \Psi \rangle, \Psi \in \bigwedge_{L^2(\mathbb{R}^3)}^{N_L}, \|\Psi\|_{L^2(\mathbb{R}^{3N_L})} = 1 \right\}.$$

- Difficile à calculer numériquement (**malédiction de la dimension**).
- La limite  $L^{-3}E_L$  existe, mais on ne sait pas caractériser la limite.<sup>1, 2</sup>

**Idée** : Restreindre le problème de minimisation à l'ensemble des **déterminants de Slater**

$$S_{N_L} := \left\{ \det \left[ (\phi_i(\mathbf{x}_j))_{1 \leq i, j \leq N_L} \right], \phi_1, \dots, \phi_{N_L} \in H^1(\mathbb{R}^3), \int_{\mathbb{R}^3} \overline{\phi_i} \phi_j = \delta_{ij} \right\} \subset \bigwedge_{L^2(\mathbb{R}^3)}^{N_L}.$$

## Matrice densité à 1-corps

$$\gamma = \sum_{i=1}^{N_L} |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \quad \text{or} \quad \gamma(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \sum_{i=1}^{N_L} \phi_i(\mathbf{x}) \overline{\phi_i(\mathbf{y})}.$$

## Densité électronique

$$\rho(\mathbf{x}) = \rho_\gamma(\mathbf{x}) = \gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{N_L} |\phi_i|^2(\mathbf{x}).$$

## Modèle de Hartree-Fock

$$E_L^{\text{fini,HF}} := \inf \left\{ \langle \Psi | H_L^{\text{fini}} | \Psi \rangle, \Psi \in S_{N_L}, \|\Psi\|_{L^2(\mathbb{R}^{3N_L})} = 1 \right\}.$$

1. C. Fefferman, Commun. Math. Phys. 98 (1985), no. 3.

2. X. Blanc, C. Le Bris, and P.-L. Lions, Comm. Part. Diff. Eq. 28 (2003).

## Modèle de Hartree-Fock (bis)

$$E_L^{\text{fini,HF}} = \inf_{\gamma \in \mathcal{P}_{N_L}} \left\{ \text{Tr} \left( \left( -\frac{1}{2} \Delta + V_L^{\text{fini}} \right) \gamma \right) + \frac{1}{2} \iint_{(\mathbb{R}^3)^2} \frac{\rho_\gamma(\mathbf{x})\rho_\gamma(\mathbf{y}) - |\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{y})|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{x}d\mathbf{y}, \right\},$$

avec<sup>3</sup>

$$\mathcal{P}_{N_L} := \{ \gamma \in \mathcal{S}(L^2(\mathbb{R}^3)), 0 \leq \gamma \leq 1, \text{Tr}(\gamma) = N_L, \text{Tr}(-\Delta\gamma) < \infty \}.$$

---

3. A. Coleman, Rev. Mod. Phys. 35 (1963), no. 3.

## Le modèle de Hartree-Fock réduit (rHF)

$$E_L^{\text{fini,rHF}} = \inf_{\gamma \in \mathcal{P}_{N_L}} \left\{ \text{Tr} \left( \left( -\frac{1}{2} \Delta + V_L^{\text{fini}} \right) \gamma \right) + \frac{1}{2} \iint_{(\mathbb{R}^3)^2} \frac{\rho_\gamma(\mathbf{x}) \rho_\gamma(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{x} d\mathbf{y}, \right\},$$

avec<sup>3</sup>

$$\mathcal{P}_{N_L} := \{ \gamma \in \mathcal{S}(L^2(\mathbb{R}^3)), 0 \leq \gamma \leq 1, \text{Tr}(\gamma) = N_L, \text{Tr}(-\Delta \gamma) < \infty \}.$$

Lemme ( I. Catto, C. Le Bris, and P.-L. Lions, Ann. Inst. H. Poincaré (C) 18 (2001), no. 6.)

- **Existence** : La suite  $L^{-3} E_L^{\text{fini,rHF}}$  a une limite  $I_{\text{per}}^{\text{rHF}}$  lorsque  $L \rightarrow \infty$ .
- **Caractérisation** : On a

$$I_{\text{per}}^{\text{rHF}} = \inf \left\{ \frac{1}{2} \underline{\text{Tr}}(-\Delta \gamma) + \frac{1}{2} D_1(\rho_\gamma - \mu_{\text{per}}, \rho_\gamma - \mu_{\text{per}}), \gamma \in \mathcal{P}_{\text{per}}, \int_{\Gamma} \rho_\gamma = N \right\}.$$

où  $\underline{\text{Tr}}$  est la trace par cellule unité, et  $D_1(\cdot, \cdot)$  est la forme quadratique de Coulomb périodique (voir plus tard).

**Question** : Comment calculer numériquement  $I_{\text{per}}^{\text{rHF}}$  de manière efficace ?

3. A. Coleman, Rev. Mod. Phys. 35 (1963), no. 3.

## Le cas linéaire

**Hamiltonien périodique** On considère  $V_{\text{per}}$  une fonction réelle  $\mathcal{R}$ -périodique, et on pose

$$H_{\text{per}} = -\frac{1}{2}\Delta + V_{\text{per}} \quad \text{agissant sur} \quad L^2(\mathbb{R}^3).$$

**Énergie par cellule unité**

$$I_{\text{per}} = \inf \left\{ \underline{\text{Tr}}(H_{\text{per}}\gamma), \gamma \in \mathcal{P}_{\text{per}}, \int_{\Gamma} \rho_{\gamma} = N \right\}.$$

**Trace par cellule unité**

$$\underline{\text{Tr}}(A) := \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L^3} \text{Tr}(\mathbb{1}_{\Gamma_L} A \mathbb{1}_{\Gamma_L}).$$

**Ensemble des matrices densité à 1-corps**

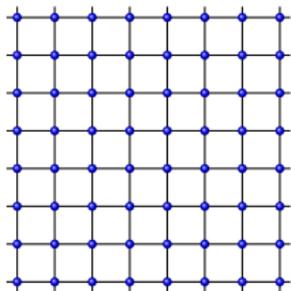
$$\mathcal{P}_{\text{per}} = \left\{ \gamma \in \mathcal{S}(L^2(\mathbb{R}^3)), 0 \leq \gamma \leq 1, \forall \mathbf{R} \in \mathcal{R}, \tau_{\mathbf{R}}\gamma = \gamma\tau_{\mathbf{R}}, \underline{\text{Tr}}(\gamma) + \underline{\text{Tr}}(-\Delta\gamma) < \infty \right\}.$$

**Lemme**

Dans le **cas isolant**, l'unique minimiseur de  $I_{\text{per}}$  est de la forme  $\gamma_{\text{per}} = \mathbb{1}(H_{\text{per}} \leq \varepsilon_F)$ , où  $\varepsilon_F \in \mathbb{R}$  est l'énergie de Fermi.

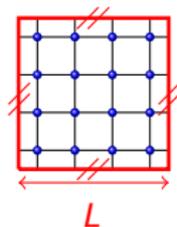
**Problème** : L'ensemble  $\mathcal{P}_{\text{per}}$  est numériquement difficile à représenter.

modèle sur tout l'espace



$\approx$

modèle supercellule



Laplacien avec conditions aux bords périodiques :  $-\Delta^L$ .

Hamiltonien de la supercellule

$$H^L := -\frac{1}{2}\Delta^L + V_{\text{per}} \quad \text{acting on} \quad L^2_{\text{per}}(\Gamma_L).$$

Énergie de la supercellule

$$E_L := \inf \left\{ \text{Tr}_{L^2_{\text{per}}(\Gamma_L)} (H^L \gamma^L), \gamma^L \in \mathcal{P}^L, \int_{\Gamma} \rho_{\gamma^L} = N \right\}.$$

Ensemble des matrices densité à 1-corps de la supercellule

$$\mathcal{P}^L = \left\{ \gamma^L \in \mathcal{S}(L^2_{\text{per}}(\Gamma_L)), 0 \leq \gamma^L \leq 1, \text{Tr} \gamma^L = N, \text{Tr}(\gamma^L) + \text{Tr}(-\Delta^L \gamma^L) < \infty \right\}.$$

$$I_{\text{per}} = \inf \left\{ \underline{\text{Tr}} (H_{\text{per}} \gamma), \gamma \in \mathcal{P}_{\text{per}}, \int_{\Gamma} \rho_{\gamma} = N \right\}.$$

$$E_L := \inf \left\{ \text{Tr}_{L^2_{\text{per}}(\Gamma_L)} (H^L \gamma^L), \gamma^L \in \mathcal{P}^L, \int_{\Gamma} \rho_{\gamma^L} = N \right\}.$$

## Questions

- Est-ce que la suite  $L^{-3} E_L$  converge vers  $I_{\text{per}}$  lorsque  $L \rightarrow \infty$ ? **oui**<sup>4</sup>
- Quelle est la vitesse de convergence?

## Lemme (DG, Salma Lahbabi)

Dans le *cas isolant*, il existe  $C \in \mathbb{R}^+$  et  $\alpha > 0$  tel que, pour tout  $L \in \mathbb{N}^*$ ,

$$|L^{-3} E_L - I_{\text{per}}| \leq C e^{-\alpha L}. \quad (\text{Convergence de l'énergie par cellule})$$

- Justifie *a posteriori* la méthode d'échantillonnage proposée par Monkhorst/Pack<sup>5</sup>.
- **Preuve** : transformée de Bloch discrète, analyse complexe, convergence de sommes de Riemann.

4. E. Cancès, A. Deleurence, and M. Lewin, Commun. Math. Phys. 281 (2008)

5. H.J. Monkhorst and J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976), no. 12.

## Étape 1 : Transformée de Bloch (discrète)

$$\begin{aligned}
 L_{\text{per}}^2([0, L]) &= \text{Vect} \left\{ \begin{array}{cccc} \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ e^{2i\pi 0x} & e^{2i\pi(\frac{1}{L})x} & e^{2i\pi(\frac{2}{L})x} & \dots & e^{2i\pi(\frac{L-1}{L})x} \\ e^{2i\pi(\frac{1}{L})x} & e^{2i\pi(\frac{2}{L})x} & e^{2i\pi(\frac{3}{L})x} & \dots & e^{2i\pi(\frac{L-1}{L})x} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \end{array} \right\} \\
 &= L_0^2 \oplus L_{\frac{2\pi}{L}}^2 \oplus L_{\frac{4\pi}{L}}^2 \oplus \dots \oplus L_{\frac{2\pi(L-1)}{L}}^2.
 \end{aligned}$$

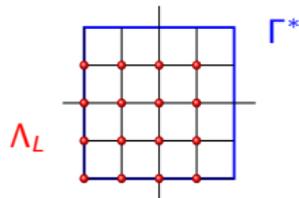
### Fibres

$$L_{\mathbf{q}}^2 = \text{Vect} \left\{ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}, \mathbf{k} \in \mathcal{R}^* \right\} = \left\{ \psi \in L_{\text{loc}}^2(\mathbb{R}^3), \forall \mathbf{R} \in \mathcal{R}, \psi(\cdot + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \psi(\cdot) \right\}.$$

$L_{\mathbf{q}}^2$  ne dépend pas de  $L$ ,  $\mathbf{q} \in \Gamma^*$ .

### En trois dimensions

$$L_{\text{per}}^2(\Gamma_L) = \frac{1}{L^3} \bigoplus_{\mathbf{Q} \in \Lambda_L} L_{\mathbf{Q}}^2.$$



### Propriété de covariance

$$L_{\mathbf{q}}^2 = S_{\mathbf{q}} (L_{\text{per}}^2(\Gamma)) \quad \text{with} \quad S_{\mathbf{q}}[f](\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} f(\mathbf{x}) \quad \text{and} \quad (S_{\mathbf{q}})^{-1} = S_{-\mathbf{q}}.$$

## Transformée de Bloch discrète pour les opérateurs

Si  $A^L$  est un opérateur auto-adjoint sur  $L^2_{\text{per}}(\Gamma_L)$  tel que pour tout  $\mathbf{R} \in \mathcal{R}$ ,  $\tau_{\mathbf{R}} A^L = A^L \tau_{\mathbf{R}}$ ,

$$A^L = \begin{pmatrix} \widetilde{A^L_{Q_0}} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \widetilde{A^L_{Q_1}} & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & \widetilde{A^L_{Q_{L^3}}} \end{pmatrix} \quad (\text{Transformée de Bloch = décomposition par blocs}).$$

## Éléments diagonaux

$$\widetilde{A^L_{\mathbf{q}}} := P_{L^2_{\mathbf{q}}} A^L P_{L^2_{\mathbf{q}}}, \quad \widetilde{A^L_{\mathbf{q}}} : L^2_{\mathbf{q}} \rightarrow L^2_{\mathbf{q}}.$$

## Éléments diagonaux modifiés

$$A^L_{\mathbf{q}} := S_{-\mathbf{q}} \widetilde{A^L_{\mathbf{q}}} S_{\mathbf{q}}, \quad A^L_{\mathbf{q}} : L^2_{\text{per}}(\Gamma) \rightarrow L^2_{\text{per}}(\Gamma). \quad A^L = \frac{1}{L^3} \bigoplus_{\mathbf{Q} \in \Lambda_L} A^L_{\mathbf{Q}}.$$

## Propriétés (évidentes)

- Spectre

$$\sigma(A^L) = \bigcup_{\mathbf{Q} \in \Lambda_L} \sigma(\widetilde{A^L_{\mathbf{Q}}}) = \bigcup_{\mathbf{Q} \in \Lambda_L} \sigma(A^L_{\mathbf{Q}}).$$

- Trace par cellule unité

$$\text{Tr}_L(A^L) := \frac{1}{L^3} \text{Tr}_{L^2_{\text{per}}(\Gamma_L)}(A^L) = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{Q} \in \Lambda_L} \text{Tr}_{L^2_{\text{per}}(\Gamma)}(\widetilde{A^L_{\mathbf{Q}}}) = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{Q} \in \Lambda_L} \text{Tr}_{L^2_{\text{per}}(\Gamma)}(A^L_{\mathbf{Q}}).$$

## Exemple : Hamiltonian périodique

$$H^L = -\frac{1}{2}\Delta^L + V_{\text{per}} \quad \text{agissant sur} \quad L^2_{\text{per}}(\Gamma_L).$$

## Transformée(s) de Bloch

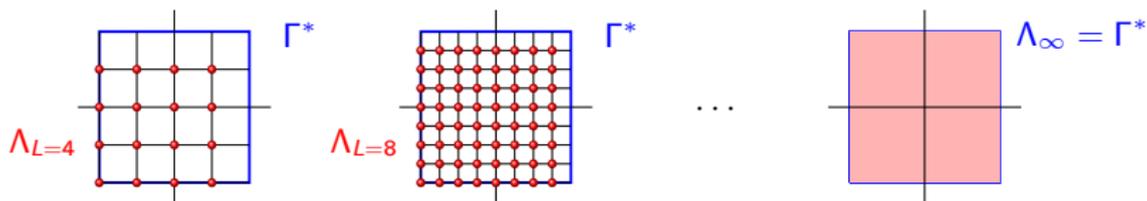
- “Même opérateur” agissant sur des espaces différents

$$\widetilde{H}_{\mathbf{q}}^L = -\frac{1}{2}\Delta^1 + V_{\text{per}} \quad \text{acting on} \quad L^2_{\mathbf{q}}.$$

- Opérateurs différents agissant sur le même espace

$$H_{\mathbf{q}}^L = \frac{1}{2} | -i\nabla^1 + \mathbf{q} |^2 + V_{\text{per}} = -\frac{1}{2}\Delta^1 - \mathbf{q} \cdot (i\nabla^1) + \frac{\mathbf{q}^2}{2} + V_{\text{per}} \quad \text{agissant sur} \quad L^2_{\text{per}}(\Gamma).$$

## Limite thermodynamique de la supercellule ( $L \rightarrow \infty$ )



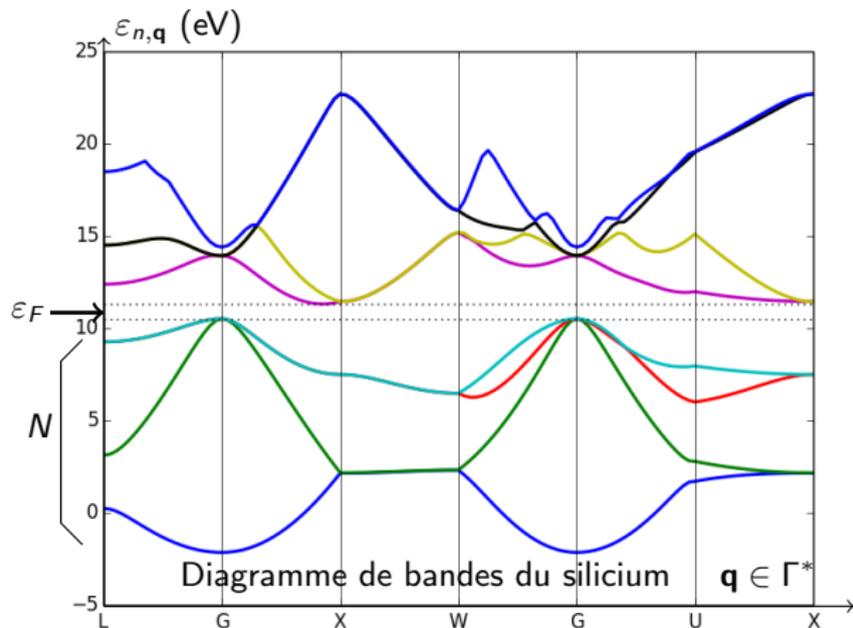
$$H^L = \frac{1}{L^3} \bigoplus_{\mathbf{Q} \in \Lambda_L} H_{\mathbf{Q}}^L \quad \xrightarrow{L \rightarrow \infty} \quad \boxed{H_{\text{per}} = \int_{\Gamma^*}^{\oplus} H_{\mathbf{q}} d\mathbf{q}.}$$

Modèle de supercellule  $\iff$  Échantillonnage de  $\Gamma^*$ .

$$\sigma(H_{\text{per}}) = \bigcup_{\mathbf{q} \in \Gamma^*} \sigma(H_{\mathbf{q}})$$

Remarque : L'opérateur  $H_{\mathbf{q}}$  (agissant sur  $L^2_{\text{per}}(\Gamma)$ ) est à **résolvante compacte** :

$$H_{\mathbf{q}} = \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon_{n,\mathbf{q}} |u_{n,\mathbf{q}}\rangle \langle u_{n,\mathbf{q}}|, \quad \varepsilon_{1,\mathbf{q}} \leq \varepsilon_{2,\mathbf{q}} \leq \dots, \quad \langle u_{n,\mathbf{q}}, u_{m,\mathbf{q}} \rangle_{L^2_{\text{per}}(\Gamma)} = \delta_{nm}.$$



Énergie de Fermi :  $\varepsilon_F \in \mathbb{R}$   
tel que

$$\sum_{n=1}^{\infty} \int_{\Gamma^*} \mathbb{1}(\varepsilon_{n,\mathbf{q}} \leq \varepsilon_F) d\mathbf{q} = N.$$

Système isolant  
(trou spectral  $g > 0$ )

$$\varepsilon_{N,\mathbf{q}} + \frac{g}{2} \leq \varepsilon_F \leq \varepsilon_{N+1,\mathbf{q}} - \frac{g}{2}.$$

## Hamiltonien sur tout l'espace

### Énergie par cellule unité (nouvelle version)

$$I_{\text{per}} = \inf \left\{ \underline{\text{Tr}} (H_{\text{per}} \gamma), \gamma \in \mathcal{P}_{\text{per}}, \int_{\Gamma} \rho_{\gamma} = N \right\} = \int_{\Gamma^*} \left( \sum_{n=1}^N \varepsilon_{n,\mathbf{q}} \right) d\mathbf{q}.$$

### Matrice densité à 1-corps correspondante (minimiseur)

$$\gamma_{\text{per}} = \mathbb{1}(H_{\text{per}} \leq \varepsilon_F) = \int_{\Gamma^*}^{\oplus} \underbrace{\mathbb{1}(H_{\mathbf{q}} \leq \varepsilon_F)}_{\gamma_{\mathbf{q}}} d\mathbf{q}.$$

## Modèle de supercellule

### Énergie par cellule unité

$$\frac{1}{L^3} E_L = \inf \left\{ \underline{\text{Tr}}_L (H^L \gamma^L), \gamma^L \in \mathcal{P}^L, \int_{\Gamma} \rho_{\gamma^L} = N \right\} = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{Q} \in \Lambda_L} \left( \sum_{n=1}^N \varepsilon_{n,\mathbf{Q}} \right).$$

### Matrice densité à 1-corps correspondante (minimiseur)

$$\gamma^L = \mathbb{1}(H^L \leq \varepsilon_F) = \frac{1}{L^3} \bigoplus_{\mathbf{Q} \in \Lambda_L} \gamma_{\mathbf{Q}}.$$

## Erreur pour l'énergie

$$\frac{1}{L^3} E_L - I_{\text{per}} = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{Q} \in \Lambda_L} \left( \sum_{n=1}^N \varepsilon_{n,\mathbf{Q}} \right) - \int_{\Gamma^*} \left( \sum_{n=1}^N \varepsilon_{n,\mathbf{q}} \right) d\mathbf{q}.$$

C'est la différence entre une somme de Riemann et une intégrale.

## Étape 2 : Analyse complexe

### Intégrande

$$K(\mathbf{q}) := \sum_{n=1}^N \varepsilon_{n,\mathbf{q}}.$$

### Propriétés

- La fonction  $K$  est  $\mathcal{R}^*$ -périodique.
- Les fonctions  $\mathbf{q} \mapsto \varepsilon_{n,\mathbf{q}}$  ne sont pas régulières en général (singularités coniques).
- Cependant, la **somme** des valeurs propres est régulière.

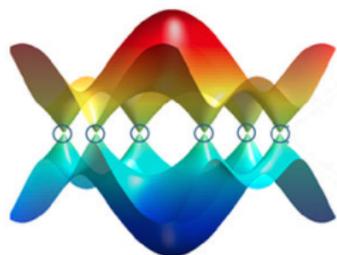


Diagramme de bandes du graphène.

### Lemme (DG, Salma Lahbabi)

*Si le système est un isolant, Alors la fonction ( $\mathcal{R}^*$ -périodique)  $K$  admet un prolongement analytique sur une bande complexe  $S_A := \mathbb{R}^3 + i[-A, A]^3$  avec  $A > 0$ .*

- En lien avec la décroissance exponentielle des **fonctions de Wannier**<sup>6, 7, 8</sup>.

6. W. Kohn, Phys. Rev. 115 (1959).

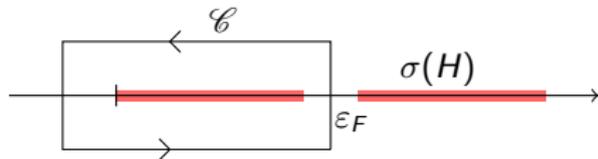
7. J. Des Cloizeaux, Phys. Rev. 135 (1964).

8. C. Brouder, G. Panati, M. Calandra, C. Mourougane, and N. Marzari, Phys. Rev. Lett. 98 (2007).

## Éléments de la preuve

### Théorème des résidus de Cauchy

$$\gamma_{\mathbf{q}} = \mathbb{1}(H_{\mathbf{q}} \leq \varepsilon_F) = \frac{1}{2i\pi} \oint_{\mathcal{C}} \frac{d\lambda}{\lambda - H_{\mathbf{q}}}.$$



### Prolongement analytique

$$H_{\mathbf{q}} = -\frac{1}{2}\Delta^1 - \mathbf{q} \cdot (i\nabla^1) + \frac{\mathbf{q}^2}{2} + V_{\text{per}} \implies H_{\mathbf{z}} = -\frac{1}{2}\Delta^1 - \mathbf{z} \cdot (i\nabla^1) + \frac{\mathbf{z}^T \mathbf{z}}{2} + V_{\text{per}}$$

### Lemme

Il existe  $A > 0$  tel que

$$\forall \mathbf{z} \in S_A, \quad \gamma_{\mathbf{z}} := \frac{1}{2i\pi} \oint_{\mathcal{C}} \frac{d\lambda}{\lambda - H_{\mathbf{z}}}$$

est bien défini. De plus, la fonction  $\mathbf{z} \mapsto \gamma_{\mathbf{z}}$  est analytique sur  $S_A$ .

### Intégrande

$$K(\mathbf{q}) := \sum_{n=1}^N \varepsilon_{n,\mathbf{q}} = \text{Tr}_{L^2_{\text{per}}(\Gamma)} (H_{\mathbf{q}} \gamma_{\mathbf{q}}) \implies K(\mathbf{z}) := \text{Tr}_{L^2_{\text{per}}(\Gamma)} (H_{\mathbf{z}} \gamma_{\mathbf{z}}).$$

- $K(\mathbf{z})$  est  $\mathcal{R}^*$ -périodique et analytique sur  $S_A$ .

### Étape 3 : Convergence des sommes de Riemann

#### Lemme (classique)

Si  $f : S_A \rightarrow \mathbb{C}$  est analytique sur  $S_A$  avec  $A > 0$  et vérifie  $f(\mathbf{z} + \mathbf{k}) = f(\mathbf{z})$  pour tout  $\mathbf{k} \in \mathcal{R}^*$ , alors il existe  $C \in \mathbb{R}^+$  et  $\alpha > 0$  tel que

$$\forall L \in \mathbb{N}^*, \quad \left| \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{Q} \in \Lambda_L} f(\mathbf{Q}) - \int_{\Gamma^*} f(\mathbf{q}) d\mathbf{q} \right| \leq C e^{-\alpha L}.$$

#### Conclusion

#### Lemme (DG, Salma Lahbabi)

Dans le cas isolant, il existe  $C \in \mathbb{R}^+$  et  $\alpha > 0$  tel que, pour tout  $L \in \mathbb{N}^*$ ,

$$|L^{-3} E_L - I_{\text{per}}| \leq C e^{-\alpha L}. \quad (\text{Convergence de l'énergie par cellule unité})$$

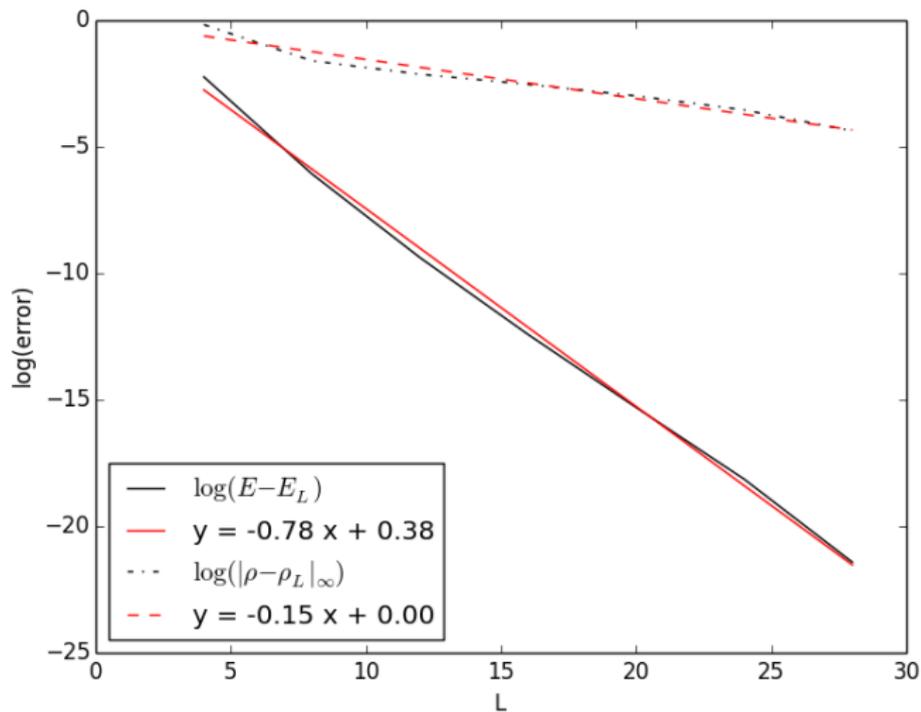
$$\|\rho_{\gamma_{\text{per}}} - \rho_{\gamma^L}\|_{L^\infty_{\text{per}}} \leq C e^{-\alpha L}. \quad (\text{Convergence de la densité électronique})$$

**Remarque :** On ne peut pas comparer les minimiseurs

$$\gamma_{\text{per}} \in \mathcal{P}_{\text{per}} \subset \mathcal{S}(L^2(\mathbb{R}^3)) \quad \text{et} \quad \gamma^L \in \mathcal{P}^L \subset \mathcal{S}(L^2_{\text{per}}(\Gamma_L)).$$

## Résultats numériques

Modèle linéaire du silicium (M.L. Cohen and T.K. Bergstresser, Phys. Rev. 141 (1966)).



Vitesse de convergence du silicium (modèle linéaire).

## Le cas non-linéaire (Hartree-Fock réduit)

## Comment adapter les résultats dans le cas non-linéaire ?

### Énergie par cellule unité (rHF)

$$I_{\text{per}}^{\text{rHF}} = \inf \left\{ \mathcal{I}_{\text{per}}^{\text{rHF}}(\gamma), \gamma \in \mathcal{P}_{\text{per}}, \int_{\Gamma} \rho_{\gamma} = N \right\}.$$

avec

$$\mathcal{I}_{\text{per}}^{\text{rHF}}(\gamma) := \frac{1}{2} \underline{\text{Tr}}(-\Delta \gamma) + \frac{1}{2} D_1(\rho_{\gamma} - \mu_{\text{per}}, \rho_{\gamma} - \mu_{\text{per}}).$$

### Fonction de Green périodique

$$-\Delta G_1 = 4\pi \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{R}} (\delta_{\mathbf{R}} - |\Gamma|^{-1}) \quad \text{ou encore} \quad G_1(\mathbf{x}) = \frac{4\pi}{|\Gamma|} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{R}^* \setminus \{0\}} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}}{|\mathbf{k}|^2}.$$

### Potentiel de Coulomb périodique

$$\forall f, g \in L^2_{\text{per}}(\Gamma), \quad D_1(f, g) := \iint_{(\Gamma)^2} f(\mathbf{x}) G_1(\mathbf{x} - \mathbf{y}) g(\mathbf{y}) \, d\mathbf{x} d\mathbf{y}.$$

Lemme ( Catto, Le Bris, Lions and Cancès, Deleurence, Lewin )

Le problème  $I_{\text{per}}^{\text{rHF}}$  admet un unique minimiseur  $\gamma_{\text{per}}$ . Ce minimiseur vérifie les équations d'Euler-Lagrange

$$\begin{cases} \gamma_{\text{per}} &= \mathbb{1}(H_{\text{per}} \leq \varepsilon F) \\ H_{\text{per}} &= -\frac{1}{2} \Delta + V_{\text{per}} \quad \text{agissant sur} \quad L^2(\mathbb{R}^3) \\ V_{\text{per}} &= (\rho_{\gamma_{\text{per}}} - \mu_{\text{per}}) *_{\Gamma} G_1. \end{cases}$$

## Énergie de la supercellule (rHF)

$$E_L^{\text{rHF}} = \inf \left\{ \mathcal{E}^{\text{rHF}}(\gamma^L), \gamma^L \in \mathcal{P}^L, \int_{\Gamma_L} \rho_{\gamma^L} = NL^3 \right\},$$

avec

$$\mathcal{E}^{\text{rHF}}(\gamma^L) := \frac{1}{2} \text{Tr}_{L^2_{\text{per}}(\Gamma_L)} \left( -\Delta^L \gamma^L \right) + \frac{1}{2} D_L(\rho_{\gamma^L} - \mu_{\text{per}}, \rho_{\gamma^L} - \mu_{\text{per}}).$$

## Fonction de Green de la supercellule

$$-\Delta G_L = 4\pi \sum_{\mathbf{R} \in L\mathbf{R}} (\delta_{\mathbf{R}} - |\Gamma_L|^{-1}) \quad \text{ou encore} \quad G_L(\mathbf{x}) = \frac{4\pi}{|\Gamma_L|} \sum_{\mathbf{k} \in L^{-1}\mathcal{R}^* \setminus \{0\}} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}}{|\mathbf{k}|^2} = \frac{1}{L} G_1\left(\frac{\mathbf{x}}{L}\right).$$

## Potentiel de Coulomb de la supercellule

$$\forall f, g \in L^2_{\text{per}}(\Gamma_L), \quad D_L(f, g) := \iint_{(\Gamma_L)^2} f(\mathbf{x}) G_L(\mathbf{x} - \mathbf{y}) g(\mathbf{y}) \, d\mathbf{x} d\mathbf{y}.$$

## Lemme

La problème  $E_L^{\text{rHF}}$  admet un unique minimiseur  $\gamma^L$ . Ce minimiseur vérifie les équations d'Euler-Lagrange

$$\begin{cases} \gamma^L &= \mathbb{1}(H^L \leq \varepsilon_F^L) \\ H^L &= -\frac{1}{2}\Delta^L + V^L \quad \text{agissant sur } L^2_{\text{per}}(\Gamma_L) \\ V^L &= (\rho_{\gamma^L} - \mu_{\text{per}}) *_{\Gamma_L} G_L. \end{cases}$$

**Question** : Quelle est la vitesse de convergence de  $|L^{-3}E_L^{\text{rHF}} - I_{\text{per}}^{\text{rHF}}|$  ?

**Remarque** : **Cas non-linéaire** : Le potentiel  $V$  dépend de  $L$  :

$$H_{\text{per}} = -\frac{1}{2}\Delta + V_{\text{per}} \quad \text{et} \quad H^L = -\frac{1}{2}\Delta^L + V^L.$$

**Idée** : Construire des fonctions tests adaptées aux problèmes de minimisation.

**Problème** :  $\gamma_{\text{per}} \in \mathcal{P}_{\text{per}}$  et  $\gamma^L \in \mathcal{P}^L$  sont difficiles à comparer.

Par **convexité** des problèmes par rapport à  $\rho$ , on déduit que

- $\rho_{\gamma_{\text{per}}}$  et  $\rho_{\gamma^L}$  sont  $\mathcal{R}$ -périodiques.
- $V_{\text{per}}$  et  $V^L$  sont  $\mathcal{R}$ -périodiques.

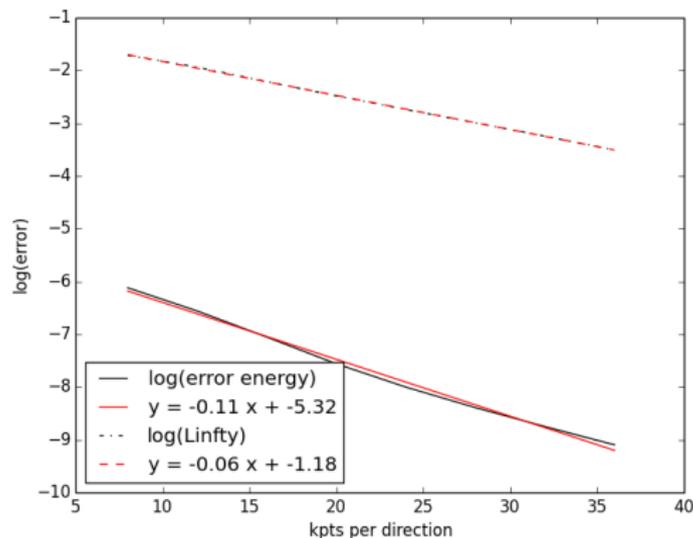
$\implies$  Construire des fonctions tests à partir de  $\rho_{\gamma_{\text{per}}}$  et  $\rho_{\gamma^L}$ , puis utiliser les résultat du cas linéaire.

Il existe  $C \in \mathbb{R}^+$  et  $\alpha > 0$  tel que, pour tout  $L \geq L^{\text{gap}}$ ,

$$\left| L^{-3} E_L^{\text{rHF}} - I_{\text{per}}^{\text{rHF}} \right| \leq C e^{-\alpha L}. \quad (\text{Convergence de l'énergie par cellule unité})$$

$$\| \rho_{\gamma_{\text{per}}} - \rho_{\gamma^L} \|_{L_{\text{per}}^\infty} \leq C e^{-\alpha L}. \quad (\text{Convergence de la densité électronique})$$

► Preuve



Vitesse de convergence pour le modèle Hartree-Fock réduit.

# Cristaux avec des défauts locaux

## Idée générale

### Cristal parfait

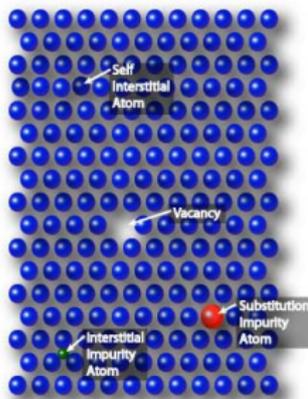
$$H_{\text{per}} = -\frac{1}{2}\Delta + V_{\text{per}} \quad \text{agissant sur } L^2_{\text{per}}(\Gamma).$$

### Défaut (de charge) localisé

$$\nu \in L^2(\mathbb{R}^3) \quad \text{avec support compact dans } \Gamma.$$

### Cristal ayant un défaut localisé

$$H_\nu := -\frac{1}{2}\Delta + V_{\text{per}} + \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\nu(\mathbf{y})}{|\cdot - \mathbf{y}|} d\mathbf{y}.$$



Défauts localisés

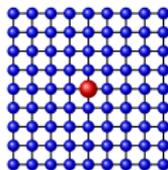
Comment définir rigoureusement l'énergie d'un défaut ?

- “L'énergie par cellule unité” n'est plus une quantité intéressante.
- L'énergie du cristal total, avec et sans défaut, est infinie.
- **Idée** : Faire une **limite thermodynamique de la supercellule**.

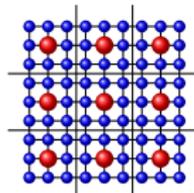
## Limite thermodynamique de la supercellule

### Défaut localisé dans la supercellule

$$\nu \rightarrow \nu_L \in L^2_{\text{per}}(\Gamma_L) \quad \text{tel que} \quad \nu_L = \nu \quad \text{sur} \quad \Gamma_L.$$



Défaut localisé



Défaut dans la supercellule

Le défaut interagit avec ses images périodiques !

### Plan

- Pour tout  $L \geq \mathbb{N}^*$ , l'énergie de la supercellule du cristal avec et sans défaut est fini.
- Définir l'énergie du défaut dans la supercellule par

$$\mathcal{J}_\nu^L = E_\nu^L - E^L.$$

- Est-ce que  $\mathcal{J}_\nu^L$  a une limite lorsque  $L \rightarrow \infty$ ? **Oui pour rHF<sup>9</sup> :  $\mathcal{J}_\nu$ .**
- Peut-on caractériser la limite? **Oui, en tant qu'un problème de minimisation.**
- Quelle est la vitesse de convergence de  $\mathcal{J}_\nu^L \rightarrow \mathcal{J}_\nu$  ?

9. E. Cancès, A. Deleurence, and M. Lewin, Commun. Math. Phys. 281 (2008)

## Lemme (DG, Salma Lahbabi)

Il existe  $\eta > 0$ ,  $L^* \in \mathbb{N}$ ,  $C \in \mathbb{R}^+$ , et  $\alpha > 0$  tel que, pour tout  $\nu \in L^2_{\text{per}}(\Gamma)$  ayant un support compact dans  $\Gamma$  et vérifiant  $\|\nu\|_{L^2} < \eta$ , et pour tout  $L \geq L^*$ , on a

$$\left| \mathcal{J}_\nu - \mathcal{J}_\nu^L - \frac{1}{L} \frac{mq^2}{2\epsilon} \right| \leq C \left( \|\nu\|_{L^2}^3 + \frac{\|\nu\|_{L^2}^2}{L^3} + \|\nu\|_{L^2} e^{-\alpha L} \right),$$

où  $q = \int_{\mathbb{R}^3} \nu$  est la charge du défaut,  $m$  est la **constante de Madelung** du réseau, définie par

$$m := \lim_{x \rightarrow 0} G_1(x) - \frac{1}{|x|},$$

et  $\epsilon$  est la **constante diélectrique macroscopique** du cristal.

► Preuve

### Commentaires

- On retrouve le terme prédit par Leslie/Gillan<sup>10</sup>, et par Makov/Payne<sup>11</sup>.
- La convergence est lente dans le cas avec défaut (interaction avec les images).
- Le terme  $\frac{1}{L} \frac{mq^2}{2\epsilon}$  peut être calculé avec un faible coût numérique.  
⇒ On peut améliorer la convergence en soustrayant ce terme **à la main**.

10. M. Leslie and M.J. Gillan. J. Phys. C 18 (1985).

11. G. Makov and M.C. Payne. Phys. Rev. B, 51 (1995).

## Conclusion

- Convergence des **modèle de supercellule**  $\iff$  Convergence de **sommes de Riemann**.
- Vitesse de convergence **exponentielle** pour les cristaux parfaits.
- Vitesse de convergence **lente** pour les cristaux ayant un défaut localisé.
  - Expression explicite du terme en  $L^{-1}$  permet d'améliorer la convergence.

## Travaux futurs

- Simulation numérique des cristaux avec défauts, vitesse de convergence des termes d'ordre plus élevés, ...
- Vitesse de convergence *a priori* et *a posteriori* dans le **cas métallique**, technique des bases réduites, ...  
(with E. Cancès, V. Ehrlacher, A. Levitt and D. Lombardi) [Bases réduites](#)
- Adapter les résultats à d'autres applications (cristaux photoniques).

## Références

- DG, S. Lahbabi, *Convergence rates of supercell calculations in the reduced Hartree-Fock model* (accepté dans M2AN, arXiv 1507.00316).
- DG, S. Lahbabi, *Supercell calculations in the reduced Hartree-Fock model for crystals with local defects* (soumis, arXiv 1512.08636).

Merci pour votre attention.