

Méthode de super-cellules pour les cristaux

David Gontier

CEREMADE, Université Paris-Dauphine

SMAI 2019
17 mai 2019

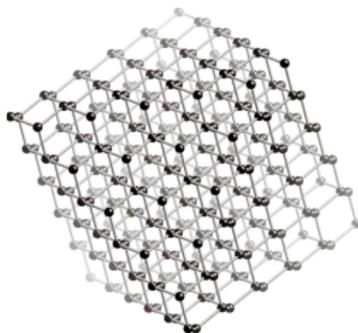
avec É. Cancès, V. Ehrlacher, S. Lahbabi, A. Levitt, D. Lombardi.



But :

- Définir et calculer numériquement l'énergie par cellule d'un cristal.

Qu'est-ce qu'un cristal ?



- Arrangement périodique de noyaux sur un réseau. Modélisé par un potentiel périodique V_{per} .
- «Nuage» électronique infini autour de ces noyaux.

Dans cette présentation, les électrons sont indépendants (pas d'interaction inter-électrons).

Notations pour le cristal

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 : $\Gamma^* = [-\pi/a, \pi/a)^3$.

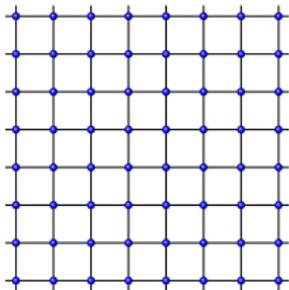
Super-cellule : $\Gamma_L := L\Gamma$.

On veut étudier les propriétés spectrales d'un opérateur de type

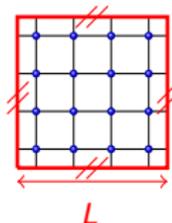
$$H := -\Delta + V_{\text{per}} \text{ agissant sur } L^2(\mathbb{R}^d).$$

Modèle de super-cellule

Modèle sur tout l'espace



Modèle sur une super-cellule



\approx

Laplacien avec conditions de bord périodiques : $-\Delta^L$.

Hamiltonien de super-cellule

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

Transformée de Bloch-Floquet (en 1d)

$$\begin{aligned}
 L^2_{\text{per}}([0, L]) &= \text{Vect} \left\{ \begin{array}{cccc} \vdots & \vdots & \vdots & \dots \\ e^{2i\pi 0x}, & e^{2i\pi \left(\frac{1}{L}\right)x}, & e^{2i\pi \left(\frac{2}{L}\right)x}, & \dots \\ e^{2i\pi \left(\frac{1}{L}\right)x}, & e^{2i\pi \left(\frac{L+1}{L}\right)x}, & e^{2i\pi \left(\frac{L+2}{L}\right)x}, & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots \end{array} \right\} \\
 &= L^2_0 \oplus L^2_{\frac{2\pi}{L}} \oplus L^2_{\frac{4\pi}{L}} \oplus \dots \oplus L^2_{\frac{2\pi(L-1)}{L}}.
 \end{aligned}$$

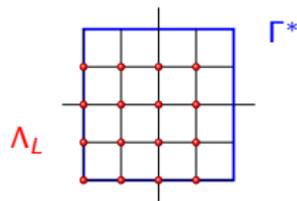
Fibrés

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

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

Dans le cas général

$$L^2_{\text{per}}(\Gamma_L) = \bigoplus_{\mathbf{K} \in \Lambda_L} L^2_{\mathbf{K}}.$$



Transformée de Bloch-Floquet dans une super-cellule

$$f \in L^2(\Gamma_L) = \bigoplus_{\mathbf{K} \in \Lambda_L} f_{\mathbf{K}} \quad \text{avec} \quad f_{\mathbf{K}} = \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{R} \cap \Gamma_L} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} f(\mathbf{x} - \mathbf{R}) \in L^2_{\mathbf{K}}.$$

Lemme (Transformée de Bloch-Floquet pour les opérateurs)

Soit $A^L : L^2_{\text{per}}(\Gamma_L) \rightarrow L^2_{\text{per}}(\Gamma_L)$ tel que $\tau_{\mathbf{R}} A^L = A^L \tau_{\mathbf{R}}$ pour tout $\mathbf{R} \in \mathcal{R}$.

Alors A^L est diagonal par blocs dans la décomposition des $L^2_{\mathbf{K}}$.

Preuve

$$\begin{aligned} [A^L f]_{\mathbf{K}}(\mathbf{x}) &= \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{R}_L} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} \tau_{\mathbf{R}} (A^L f)(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{R}_L} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} A^L(\tau_{\mathbf{R}} f)(\mathbf{x}) \\ &= A^L \left(\sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{R}_L} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} \tau_{\mathbf{R}} f \right)(\mathbf{x}) = A^L(f_{\mathbf{K}})(\mathbf{x}). \end{aligned}$$

$$A^L = \begin{pmatrix} \widetilde{A_{\mathbf{k}_0}^L} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \widetilde{A_{\mathbf{k}_1}^L} & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 & \widetilde{A_{\mathbf{k}_{L^d}}^L} \end{pmatrix} \quad (\text{transformée de Bloch} = \text{décomposition par blocs}).$$

Covariance : L'espace $L_{\mathbf{k}}^2$ est unitairement équivalent à $L_{\text{per}}^2 := L_{\mathbf{0}}^2$:

$$L_{\mathbf{k}}^2 = S_{\mathbf{k}} \left(L_{\text{per}}^2(\Gamma) \right) \quad \text{avec} \quad S_{\mathbf{k}}[f](\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} f(\mathbf{x}) \quad \text{et} \quad (S_{\mathbf{k}})^{-1} = S_{-\mathbf{k}}.$$

Transformée de Bloch twistée

$$A_{\mathbf{k}}^L := S_{-\mathbf{k}} \widetilde{A_{\mathbf{k}}^L} S_{\mathbf{k}}, \quad : L_{\text{per}}^2 \rightarrow L_{\text{per}}^2.$$

On écrit (attention, abus de notation)

$$A = \bigoplus_{\mathbf{k} \in \Lambda_L} A_{\mathbf{k}}^L$$

Spectre

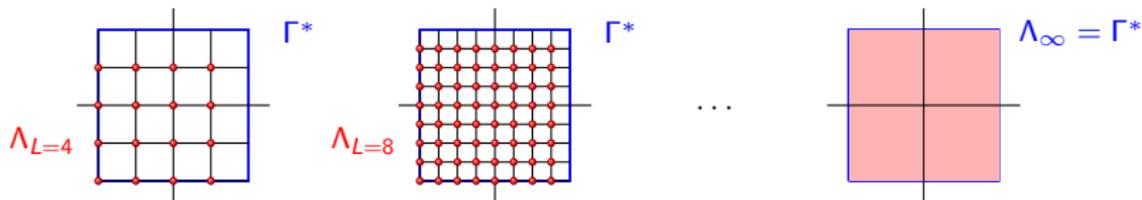
$$\sigma(A^L) = \bigcup_{\mathbf{k} \in \Lambda_L} \sigma \left(\widetilde{A_{\mathbf{k}}^L} \right) = \bigcup_{\mathbf{k} \in \Lambda_L} \sigma \left(A_{\mathbf{k}}^L \right).$$

Au lieu d'étudier 1 opérateur A de taille $L^d \times L^d$, on étudie L^d opérateurs de taille 1×1 .

Dans notre cas, on a $H = -\Delta + V_{\text{per}}$. On trouve

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

Remarque : $H_{\mathbf{k}} := H_{\mathbf{k}}^L$ est indépendant de L (!)



$$H^L = \bigoplus_{\mathbf{K} \in \Lambda_L} H_{\mathbf{K}} \xrightarrow{L \rightarrow \infty} \boxed{H_{\text{per}} = \int_{\Gamma^*}^{\oplus} H_{\mathbf{k}} d\mathbf{k}.} \quad (\text{transformée de Bloch-Floquet})$$

Modèle de super-cellule \iff Échantillonnage régulier de Γ^* .

Les opérateurs $H_{\mathbf{k}}$ sont à résolvante compacte :

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

Densité intégrée d'états (on note $f_{\Gamma^*} := \frac{1}{|\Gamma^*|} \int_{\Gamma^*}$)

$$\mathcal{N}(\varepsilon) := \int_{\Gamma^*} \left(\sum_{n>0} \mathbb{1}(\varepsilon_{n\mathbf{k}} \leq \varepsilon) \right) d\mathbf{k}.$$

Énergie de Fermi :

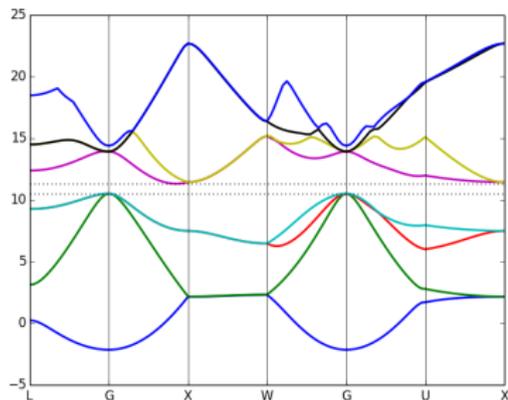
$$\varepsilon_F \in \mathbb{R} \quad \text{tel que} \quad \mathcal{N}(\varepsilon_F) = N \quad (= \text{nombre d'électrons par cellule})$$

Énergie du système

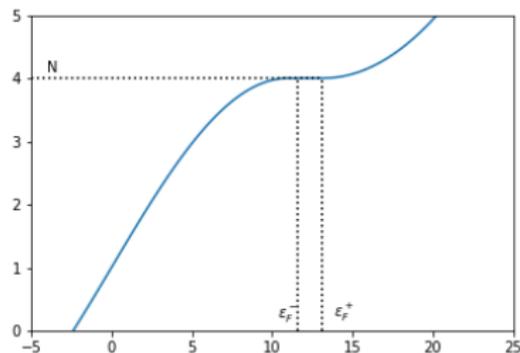
$$E := \int_{\Gamma^*} \left(\sum_{n>0} \varepsilon_{n\mathbf{k}} \mathbb{1}(\varepsilon_{n\mathbf{k}} \leq \varepsilon_F) \right) d\mathbf{k}.$$

Comment réaliser l'intégration \int_{Γ^*} ?

Bandes du silicium (isolant)

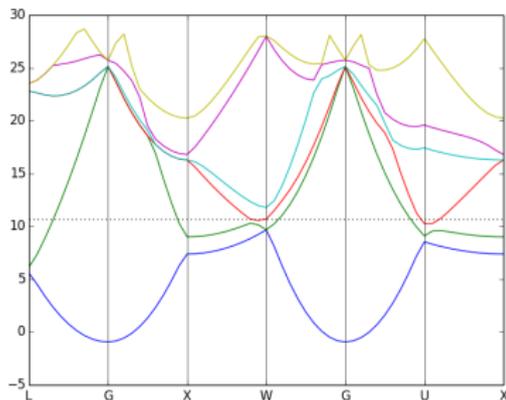


$\mathcal{N}(\varepsilon)$

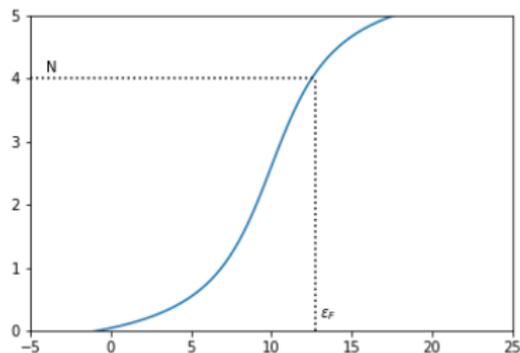


$\mathcal{N}^{-1}(\{N\}) = [\varepsilon_F^-, \varepsilon_F^+]$ est un interval.

Bandes de l'aluminium (métal)



$\mathcal{N}(\varepsilon)$



$\mathcal{N}^{-1}(\{N\}) = \{\varepsilon_F\}$ est unique.

Le cas isolant

Dans le cas isolant, $\mathbb{1}(\varepsilon_{n\mathbf{k}} < \varepsilon_F) = 1$ si $n \leq N$, et $= 0$ sinon. L'énergie se simplifie en

$$E = \int_{\Gamma^*} \left(\sum_{n=1}^N \varepsilon_{n\mathbf{k}} \right) d\mathbf{k}.$$

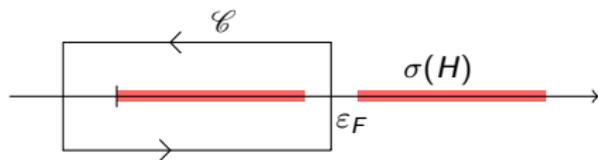
Lemme

L'intégrande $\mathbf{k} \mapsto \sum_{n=1}^N \varepsilon_{n\mathbf{k}}$ est analytique et \mathcal{R}^* -périodique. En particulier, il existe $C \in \mathbb{R}^+$ et $\alpha > 0$ tel que, pour tout $L \in \mathbb{N}$,

$$\left| \int_{\Gamma^*} \left(\sum_{n=1}^N \varepsilon_{n\mathbf{k}} \right) d\mathbf{k} - \sum_{\mathbf{K} \in \Lambda_L} \left(\sum_{n=1}^N \varepsilon_{n\mathbf{K}} \right) \right| \leq C e^{-\alpha L} \quad (\text{convergence exponentielle}).$$

Preuve : $\mathbf{k} \mapsto H(\mathbf{k}) := -\Delta - 2i\mathbf{k} \cdot \nabla + \mathbf{k}^2 + V_{\text{per}}$ est analytique, et

$$\sum_{n=1}^N \varepsilon_{n\mathbf{k}} = \text{Tr} \left(\frac{1}{2i\pi} \oint_{\mathcal{C}} \frac{H_{\mathbf{k}}}{z - H_{\mathbf{k}}} dz \right).$$



Modèle de super-cellule \iff Somme de Riemann.

\implies Extensions non-linéaires, cristaux avec défauts, etc. (avec S. Lahbabi).

Systemes Metalliques

avec É. Cancès, A. Levitt, V. Ehlacher et D. Lombardi.

Problèmes

- Il faut d'abord estimer le niveau de Fermi (première source d'erreurs) ;
- L'intégrande n'est plus lisse.

Deux types de méthodes utilisés en pratique

- Méthodes "standards" de discrétisation (pas aujourd'hui) ;
- Méthodes avec température.

Méthodes avec température

Idée : Remplacer la fonction discontinue $f(x) := \mathbb{1}(x < 0)$ par une fonction lisse

$$f^\sigma(x) := f^1\left(\frac{x}{\sigma}\right) \quad \text{où } (f - f^1) \text{ décroît exponentiellement.}$$

Définition On dit que f^1 est d'ordre $p \in \mathbb{N}$ si

$$\int_{\mathbb{R}} (f - f^1)(x) P(x) dx = 0 \quad \text{pour tout polynôme } P \text{ de degré } \leq p,$$

Exemple : Fermi-Dirac (d'ordre 1) : $f^\sigma(x) := \frac{1}{1 + e^{x/\sigma}}$.

Densité intégrée d'états étalée

$$\mathcal{N}^\sigma(\varepsilon) := \int_{\Gamma^*} \left(\sum_{n>0} f^\sigma(\varepsilon_{nk} - \varepsilon) \right) dk.$$

Énergie de Fermi étalée

$$\varepsilon_F^\sigma \in \mathbb{R} \quad \text{tel que } \mathcal{N}^\sigma(\varepsilon_F^\sigma) = N.$$

Énergie par cellule du cristal étalée

$$E^\sigma := \int_{\Gamma^*} \left(\sum_{n>0} \varepsilon_{nk} f^\sigma(\varepsilon_{nk} - \varepsilon_F^\sigma) \right) dk.$$

Deux types d'erreurs

- Erreur entre $\sigma = 0$ et $\sigma > 0$: $|E - E^\sigma|$.
- Erreur entre l'approximation numérique de E^σ : $|E^\sigma - E^{\sigma,L}|$.

Lemme (Cancès, Ehlacher, Gontier, Levitt, Lombardi)

Si f^1 est d'ordre $p \in \mathbb{N}$, il existe $\delta > 0$ et $C \in \mathbb{N}^+$ tel que, pour tout $\sigma > 0$,

$$\max_{\varepsilon \in (\varepsilon_F - \delta, \varepsilon_F + \delta)} |\mathcal{N}(\varepsilon) - \mathcal{N}^\sigma(\varepsilon)| \leq C\sigma^{p+1}, \quad |\varepsilon_F - \varepsilon_F^\sigma| \leq C\sigma^{p+1}, \quad \text{et} \quad |E - E^\sigma| \leq C\sigma^{p+1},$$

Idée de la preuve

- près de ε_F , $\mathcal{N}(\cdot)$ est lisse \implies développement de Taylor ;
- loin de ε_F , $(f - f^\sigma)(\cdot - \varepsilon_F)$ décroît exponentiellement.

Il faut encore approcher numériquement \mathcal{N}^σ , ε_F^σ et E^σ .
 Par exemple, pour \mathcal{N}^σ , on veut calculer

$$\mathcal{N}^\sigma(\varepsilon) := \int_{\Gamma^*} \left(\sum_{n>0} f^\sigma(\varepsilon_{nk} - \varepsilon) \right) d\mathbf{k}.$$

Lemme

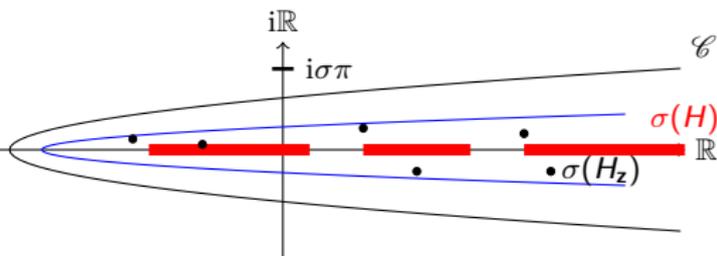
Si f^1 est la fonction de Fermi-Dirac, l'intégrande $\mathbf{k} \mapsto \sum_{n>0} f^\sigma(\varepsilon_{nk} - \varepsilon)$ est \mathcal{R}^* -périodique et analytique sur une bande complexe de hauteur (cst $\cdot \sigma$). En particulier, il existe $C \in \mathbb{R}^+$ et $\alpha > 0$, tel que

$$\left| \int_{\Gamma^*} \left(\sum_{n>0} f^\sigma(\varepsilon_{nk} - \varepsilon) \right) d\mathbf{k} - \sum_{\mathbf{K} \in \Lambda_L} \left(\sum_{n>0} f^\sigma(\varepsilon_{n\mathbf{K}} - \varepsilon) \right) \right| \leq C \sigma^{-(d+1)} e^{-\alpha \sigma L}.$$

De nouveau, on peut approcher l'intégrale avec une **somme de Riemann** \implies valide les modèles de super-cellules.

Idée de la preuve

$$\sum_{n>0} f^\sigma(\varepsilon_{nk} - \varepsilon) = \text{Tr} \left(\oint_{\mathcal{C}} \frac{f^\sigma(z - \varepsilon)}{z - H_{\mathbf{k}}} dz \right).$$



Conclusion

Isolant avec somme de Riemann

$$\left| E - E^L \right| \leq C e^{-\alpha L}.$$

Métaux avec température d'ordre p

$$\left| E - E^{\sigma, L} \right| \leq |E - E^\sigma| + \left| E^\sigma - E^{\sigma, L} \right| \leq C \left(\sigma^{p+1} + \sigma^{-(d+1)} e^{-\alpha \sigma L} \right).$$

En prenant $\sigma \approx \sigma_L := L^{-1^+}$,

$$\left| E - E^{\sigma_L, L} \right| \leq \frac{C}{L^{(p+1)^-}}.$$

- D. Gontier, S. Lahbabi. *Convergence rates of supercell calculations in the reduced Hartree-Fock model*. (Math. Model. Num. Anal., 50,5 (2016) 1403-1424.)
- É. Cancès, V. Ehrlacher, D. Gontier, A. Levitt, D. Lombardi. *Numerical quadrature in the Brillouin zone for periodic Schrödinger operators* (soumis)