

MODÉLISATION DE CRISTAUX PÉRIODIQUES AVEC OU SANS DÉFAUTS

Amélie Deleurence

Résumé. — Nous étudions ici la limite thermodynamique d'un cristal quantique périodique à température nulle, avec le modèle de Hartree-Fock *réduit*. Lorsque le cristal ne possède aucun défaut, la convergence de l'énergie par unité de volume et de la densité électronique a déjà été prouvée par Catto, Le Bris et Lions [5]. Nous présenterons les démarches mises en œuvre pour étudier le cas où un défaut est introduit.

1. Introduction

Nous mettons en place un modèle permettant de décrire une infinité d'électrons quantiques dans un cristal périodique, perturbé ou non par un défaut.

Les applications industrielles sont multiples. Par exemple, une telle situation est rencontrée lors de l'étude à l'échelle macroscopique des effets de l'endommagement par irradiation des aciers de cuve dans les centrales nucléaires [2, 13]. De façon très schématique un neutron issu du cœur du réacteur percute un atome de l'acier de cuve, qui acquiert brutalement beaucoup d'énergie et va à son tour percuter les atomes environnants comme dans un billard. Il s'ensuit une sorte de réaction en chaîne (cascade atomique), jusqu'à ce que le réseau retrouve un état d'équilibre. Après un certain laps de temps (de l'ordre de la nanoseconde), des défauts localisés se forment tandis que le reste du réseau retrouve en première approximation son état ordonné initial. La présence de ces défauts modifie naturellement les propriétés macroscopiques du matériau (sa plasticité par exemple). Pour calculer ces dernières il est donc indispensable de tenir compte de ces défauts ponctuels.

Les difficultés mathématiques d'un tel modèle ont deux principales sources : d'abord, lors de la modélisation, l'état des électrons sera représenté par un projecteur γ de rang infini car le cristal comporte une infinité d'électrons en interaction,

ce qui complique grandement le modèle et son étude. Ensuite, l'énergie du système dans l'état γ sera une fonctionnelle non linéaire en la variable γ , et souvent même non convexe, ce qui rend les preuves d'existence de minima plus difficiles.

Nous allons décrire une partie de ce qui sera contenu dans [8], les résultats ayant été obtenus sous la direction de E. Cancès et en collaboration avec M. Lewin. Ce travail est inspiré d'une étude effectuée par Hainzl, Lewin, Séré et Solovej [9, 10, 11] dans laquelle le comportement du vide quantique relativiste de Dirac en présence d'un champ extérieur est modélisé de façon similaire à celui de la mer de Fermi (les électrons du cristal) en présence du défaut cristallin.

2. Modèles non linéaires de cristaux périodiques

En mécanique quantique, un système à N électrons est décrit par une fonction d'onde antisymétrique de N variables $\psi_e \in \bigwedge_{i=1}^N H^1(\mathbb{R}^3)$, de norme égale à 1 dans $L^2(\mathbb{R}^{3N})$, $|\psi_e(x_1, \dots, x_N)|^2$ s'interprétant comme la densité de probabilité de trouver les N électrons en x_1, \dots, x_N . Dans le modèle de Hartree-Fock, cette fonction d'onde est supposée pouvoir s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater de N fonctions d'onde monoélectroniques orthonormées ϕ_i , appelées orbitales moléculaires : $\psi_e(x_1, \dots, x_N) = (N!)^{-1/2} \det(\phi_i(x_j))$, voir par exemple [4, 12]. A toute fonction d'onde ψ_e de ce type, on associe une *matrice densité* γ , définie par son noyau $\gamma(x, x') = \sum_{i=1}^N \phi_i(x) \phi_i(x')$ et qui n'est autre que le projecteur orthogonal sur $\text{Vect}\{\phi_i, i = 1 \dots N\}$ dans $L^2(\mathbb{R}^3)$. La densité de charge des N électrons s'écrit alors $\rho_{\psi_e}(x) = \gamma(x, x) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(x)|^2$. Dans le cas des cristaux, on considère une infinité d'électrons quantiques en interaction avec des noyaux chargés positivement, placés sur un réseau périodique. On ne peut alors décrire les électrons par une fonction d'onde et on utilise à la place leur matrice densité γ , qui est dans ce cas un projecteur orthogonal de rang infini. Pour toute base orthonormée $(\varphi_n)_{n \geq 1}$ de $\text{Im}(\gamma)$, γ s'interprète comme la matrice densité d'un déterminant de Slater infini formé à partir des φ_n . La densité électronique associée s'écrit formellement $\rho_\gamma(x) = \gamma(x, x) = \sum_{n \geq 1} |\varphi_n(x)|^2 \quad \forall x \in \mathbb{R}^3$.

Pour simplifier l'exposé, nous supposons dorénavant que le réseau non perturbé est \mathbb{Z}^3 et que chaque proton a une charge égale à 1. Notons μ_{per} la densité périodique des noyaux, qu'on supposera sous la forme $\mu_{\text{per}}(x) = \sum_{z \in \mathbb{Z}^3} n(x+z)$ où n est une fonction de classe C^∞ à décroissance rapide et d'intégrale égale à un. Le cas de noyaux ponctuels correspondrait à $n = \delta$, la mesure de Dirac. Nous supposons également qu'il existe un défaut au sein du réseau (comme un noyau plus lourd ou plus léger que les autres par exemple), créant un potentiel électrostatique W . L'énergie *formelle* des électrons dans l'état γ dans le modèle Hartree-Fock a alors

l'expression

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{\text{HF}}^W(\gamma) = & \text{tr}_{L^2(\mathbb{R}^3)} \left(\left(-\frac{\Delta}{2} - \mu_{\text{per}} * \frac{1}{|\cdot|} + W \right) \gamma \right) + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_\gamma(x) \rho_\gamma(y)}{|x-y|} dx dy \\ & - \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\gamma(x,y)|^2}{|x-y|} dx dy + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\mu_{\text{per}}(x) \mu_{\text{per}}(y)}{|x-y|} dx dy. \end{aligned}$$

Cette expression n'est pas bien définie mathématiquement et le but de cette note sera précisément de montrer comment on peut donner un sens à cette formule. L'énergie comporte quatre termes, le premier regroupe l'énergie cinétique du système et l'interaction électrostatique entre noyaux et électrons. Le deuxième correspond à la répulsion coulombienne, qui peut être interprétée comme l'énergie coulombienne classique de la densité électronique moyenne ρ_γ . Le troisième terme, dit terme d'échange, décrit également l'interaction entre les électrons. Il est d'origine purement quantique et provient de l'antisymétrie de la fonction d'onde. Le dernier terme de l'énergie est l'énergie Coulombienne d'interaction des noyaux. Formellement, un minimum γ de $\mathbf{E}_{\text{HF}}^W(\cdot)$, sous la contrainte que le système est globalement neutre (ie. il y a en moyenne un électron par cellule), représente l'état de la *mer de Fermi* (l'infinité d'électrons du cristal) en présence du défaut W . Si $W = 0$, on s'attend à obtenir une densité ρ_γ périodique [7] alors que si $W \neq 0$, on imagine plutôt obtenir une densité qui sera la perturbation d'une fonction périodique : la mer de Fermi se polarise en présence du défaut cristallin.

La méthode traditionnelle pour donner un sens mathématique à cette énergie est l'utilisation d'une limite thermodynamique [1, 6] : on restreint le système à un domaine borné $\Omega \subset \mathbb{R}^3$, dans lequel on peut donner un sens à tous les termes ci-dessus. Puis on étudie la limite de l'énergie par unité de volume (l'énergie obtenue dans Ω , divisée par le volume de Ω) et de la suite des matrices de densité γ_Ω minimisant l'énergie, lorsque $|\Omega| \rightarrow \infty$. Si la suite γ_Ω converge vers un projecteur γ au sens des opérateurs, γ sera interprété comme la matrice densité du système infini. Toutefois, la limite de l'énergie par unité de volume ne devrait pas dépendre de W , c'est le terme suivant du développement asymptotique quand $|\Omega| \rightarrow \infty$ qui dépend de W . L'identification de ce terme est importante pour la compréhension du processus de passage du modèle microscopique restreint à Ω au modèle macroscopique (le cristal infini).

Même dans le cas sans défaut, Hartree-Fock est un modèle difficile qui n'est pas encore totalement compris, voir [7] pour de premiers résultats. Pour cette raison nous nous restreindrons à un modèle simplifié dans lequel on néglige le terme d'échange (on parle de *modèle Hartree-Fock réduit* [14]). L'énergie devient alors (formellement) convexe et s'écrit

$$\mathbf{E}_{\text{Red}}^W(\gamma) = \text{tr}_{L^2(\mathbb{R}^3)} \left(\left(-\frac{\Delta}{2} + W \right) \gamma \right) + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{(\rho_\gamma - \mu_{\text{per}})(x)(\rho_\gamma - \mu_{\text{per}})(y)}{|x-y|} dx dy$$

Il y a plusieurs possibilités pour définir un tel modèle dans un domaine Ω . Dans [5, 6], Catto, Le Bris et Lions ont posé le modèle de Hartree-Fock réduit dans tout l'espace pour les électrons et dans un domaine borné Ω pour les noyaux, domaine qu'ils font ensuite grandir. Ils ont ainsi démontré l'existence de la limite thermodynamique quand $W = 0$ et identifié le modèle limite. Leur preuve de convergence est fortement basée sur le caractère convexe de la fonctionnelle d'énergie et ne s'applique pas pour le modèle Hartree-Fock général. Pour ce dernier, ils ont aussi étudié dans [7] la limite présupposée, mais la convergence vers celle-ci n'est pas démontrée pour l'instant.

Nous adoptons ici une autre approche qui consiste à restreindre également les électrons au domaine Ω . Il faut alors choisir des conditions aux bords, que nous prendrons périodiques pour simplifier, même si la limite thermodynamique ne devrait en principe pas dépendre de celles-ci. Le choix de conditions périodiques au bord est physiquement justifié et abondamment utilisé en pratique lors des simulations numériques. Aussi, pour ne pas alourdir notre exposé, décrivons-nous principalement le cas sans défaut qui est une adaptation facile de [5, 7] et ne décrivons que sommairement nos résultats [3, 8] pour le cas avec défaut.

3. Cas sans défaut

Soit Λ_L une "grande" cellule cubique de côté L (On prend L entier). L'espace $L^2(\mathbb{R}^3)$ est donc remplacé par $L^2_{\text{per}}(\Lambda_L)$ avec conditions aux bords périodiques. L'énergie sera désormais notée $E_L^W(\gamma)$. Commençons par définir le potentiel de Coulomb périodique. Soit G_L solution du système

$$\begin{cases} -\Delta G_L = 4\pi\delta_0, \\ G_L \text{ } L\mathbb{Z}^3 \text{ - périodique,} \\ \min G_L = 0, \end{cases}$$

G_L tend uniformément vers $\frac{1}{|\mathbf{x}|}$ sur tous les compacts quand $L \rightarrow \infty$. Comme dans [7], nous remplaçons $\frac{1}{|\mathbf{x}|}$ par G_L dans l'expression de l'énergie qui devient

$$E_L^0(\gamma) = \text{tr}_{L^2_{\text{per}}(\Lambda_L)} \left(-\frac{\Delta}{2} \gamma \right) + \frac{1}{2} \iint_{(\Lambda_L)^2} G_L(\mathbf{x} - \mathbf{y}) (\rho_\gamma - \mu_{\text{per}})(\mathbf{x}) (\rho_\gamma - \mu_{\text{per}})(\mathbf{y}) \, d\mathbf{x} \, d\mathbf{y}.$$

Cette énergie est définie pour tout opérateur γ appartenant à

$$\mathbf{K}(\Lambda_L) = \left\{ \gamma \in \mathcal{B}(L^2_{\text{per}}(\Lambda_L)), \gamma = \gamma^*, 0 \leq \gamma \leq 1, \int_{\Lambda_L} \rho_\gamma = \int_{\Lambda_L} \mu_{\text{per}} \right\}.$$

Bien que, physiquement, seuls les projecteurs orthogonaux (les points extrémaux de $\mathbf{K}(\Lambda_L)$) décrivent réellement un état Hartree-Fock, il est plus simple de convexifier cet ensemble en considérant des matrices densité généralisées appartenant à $\mathbf{K}(\Lambda_L)$. Notons que nous avons ajouté la contrainte $\int_{\Lambda_L} \rho_\gamma = \int_{\Lambda_L} \mu_{\text{per}}$ qui signifie que le

système est globalement neutre dans la boîte Λ_L . On peut facilement montrer [3, 8] que

$$E_L^0 = \inf\{E_L^0(\gamma), \gamma \in \mathbf{K}(\Lambda_L)\} > -\infty,$$

qu'il existe au moins un minimiseur noté γ_L et qu'en outre la densité électronique ρ_{γ_L} est unique.

Le modèle limite a été étudié dans [5, 6, 7] : une énergie par unité de volume est définie pour les matrices densité périodiques définies sur tout l'espace, elle possède un minimiseur γ_{per}^0 , d'énergie I_{per} . Soit G le potentiel périodique défini de manière unique par

$$-\Delta G = 4\pi \left(-1 + \sum_{y \in \mathbb{Z}^3} \delta(\cdot - y) \right) \quad \text{et} \quad \min_{\mathbb{R}^3} G = 0,$$

δ étant la mesure de Dirac. Considérons alors l'opérateur de champ moyen

$$H_{\gamma_{\text{per}}^0} := -\frac{\Delta}{2} + (\rho_{\gamma_{\text{per}}^0} - \mu_{\text{per}}) * G.$$

Il s'agit d'un opérateur de Schrödinger périodique dont le spectre est composé de bandes (voir par exemple [4]). Nous supposons qu'il existe un trou spectral entre la première et la seconde bande de $H_{\gamma_{\text{per}}^0}$ (ceci correspond à un cristal décrivant un isolant). Soit ϵ_F un réel quelconque dans ce trou spectral. Alors γ_{per}^0 satisfait l'équation non-linéaire

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

c'est-à-dire que c'est le projecteur spectral sur le sous-espace propre associé à la première bande du spectre de l'opérateur de champ moyen. Dans [7], γ_{per}^0 est construit comme le minimiseur d'une énergie volumique définie uniquement pour des opérateurs commutant avec les translations de \mathbb{Z}^3 (la valeur de l'énergie minimale est I_{per}). Nous renvoyons à [7] pour plus de détails concernant la construction de γ_{per}^0 .

On peut alors démontrer [3, 8] que pour L assez grand, γ_L est un projecteur orthogonal qui converge vers γ_{per}^0 (en un certain sens) et que $E_L^0/L^3 \rightarrow I_{\text{per}}$ quand $L \rightarrow \infty$. Ainsi on peut considérer physiquement que l'opérateur γ_{per}^0 décrit le système infini des électrons du cristal sans défaut.

4. Cas avec défaut

L'étude du cas sans défaut permet d'identifier la limite de l'énergie par unité de volume E_{per}^0/L^3 . Si on ajoute maintenant un défaut $W \neq 0$, cette limite sera inchangée car la perturbation locale W n'affecte pas le comportement macroscopique de la mer de Fermi :

$$E_L^W \underset{L \rightarrow \infty}{\sim} I_{\text{per}} L^3.$$

Dans [3, 8], nous regardons le terme suivant du développement de l'énergie en fonction de L afin d'identifier la partie dépendant du défaut W introduit. 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 $Q = \gamma - \gamma_{\text{per}}^0$. Cette fonctionnelle s'écrit formellement

$$\mathbf{E}^W(Q) = \text{tr} \left((H_{\gamma_{\text{per}}^0} - \epsilon_F) Q \right) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_Q(x) \rho_Q(y)}{|x - y|} dx dy + \int \rho_Q W,$$

On peut donner un sens mathématique précis à cette expression en utilisant les idées de [9, 10, 11] développées pour l'étude de la polarisation de la mer de Dirac en électrodynamique quantique, en présence d'un champ extérieur. Ensuite, on peut démontrer que cette énergie est minorée et qu'elle admet un minimiseur γ , solution d'une équation non-linéaire similaire à (1). On prouve aussi que le minimiseur γ_L dans la boîte de taille L converge en un certain sens vers ce γ et que le développement limité ci-dessus est vrai avec $f(W) = \min \mathbf{E}^W$. Ce faisant, on peut donner un sens à l'état de la mer de Fermi lorsque celle-ci se déforme en présence du défaut, grâce à l'opérateur γ . Mais il est aussi possible d'étudier un système où l'on ajoute de plus des électrons localisés autour du défaut. Dans ce cas, on doit minimiser l'énergie \mathbf{E}^W en ajoutant une contrainte sur l'excès de charge du système par rapport à la mer de Fermi sans défaut (formellement c'est une contrainte sur $\text{tr}(\gamma - \gamma_{\text{per}}^0)$). Mais ce problème est beaucoup plus délicat car il s'agit alors d'un problème variationnel sous contrainte, dont la contrainte n'est pas continue pour la topologie faible adaptée à l'énergie.

Nous désirons par la suite étudier l'implémentation numérique de ce modèle qui pourrait se révéler très intéressante et permettrait de comprendre encore mieux les résultats théoriques obtenus.

Références

- [1] R. Balian, *From microphysics to macrophysics : Methods and applications of statistical physics*, 2 volumes, Springer, (1991).
- [2] P. Berge, G. Zacharie, *Endommagement des matériaux dans les centrales nucléaires à eau pressurisée*, Eyrolles, (1998).
- [3] E. Cancès, A. Deleurence, M. Lewin, en préparation, (2006).
- [4] E. Cancès, C. Le Bris, Y. Maday, *Méthodes mathématiques en chimie quantique*, Springer, (2006).
- [5] I. Catto, C. Le Bris, P.-L. Lions, *Sur la limite thermodynamique pour des modèles de type Hartree et Hartree-Fock. (On the thermodynamic limit for Hartree and Hartree-Fock type models). (French. Abridged English version)*, C. R. Acad. Sci., Paris, Sér. I, Math. **327**, No.3, 259–266 (1998).

- [6] I. Catto, C. Le Bris, P.-L. Lions, *Mathematical Theory of Thermodynamic Limits*, Oxford Mathematical Monographs, (1998).
- [7] I. Catto, C. Le Bris, P.-L. Lions, *On the thermodynamic limit for Hartree-Fock type models*, Ann. I. H. Poincaré - AN **18**, No. 6, 687–760 (2001).
- [8] A. Deleurence, *Thèse de doctorat de l'ENPC*, en préparation.
- [9] C. Hainzl, M. Lewin, E. Séré, *Self-consistent solution for the polarized vacuum in a no-photon QED model*, J. Phys. A, Math. Gen. **38**, No.20, 4483–4499 (2005).
- [10] C. Hainzl, M. Lewin, E. Séré, *Existence of a stable polarized vacuum in the Bogoliubov-Dirac-Fock approximation*, Commun. Math. Phys. **257**, No.3, 515–562 (2005).
- [11] C. Hainzl, M. Lewin, J.-P. Solovej, *The mean-field approximation in Quantum Electrodynamics. The no-photon case*, Commun. Pure App. Math., in press.
- [12] C. Le Bris, P.-L. Lions, *From atoms to crystals : a mathematical journey*, Bull. Am. Math. Soc., New Ser. **42**, No.3, 291–363 (2005).
- [13] C. Lemaignan, *Science des matériaux pour le nucléaire*, EDP Sciences, (2004).
- [14] J.-P. Solovej, *Proof of the ionization conjecture in a reduced Hartree-Fock model*, Invent. Math. **104** (1991), no. 2, p. 291–311.

Amélie Deleurence

CERMICS-ENPC, 6 et 8 avenue Blaise Pascal, Cité Descartes, Champs-sur-Marne,
77455 Marne La Vallée cedex 2.

E-mail : deleurence@cermics.enpc.fr