



HAL
open science

Sur une méthode de potentiel effectif

J. Friedel, C. Thibaudier

► **To cite this version:**

J. Friedel, C. Thibaudier. Sur une méthode de potentiel effectif. *Journal de Physique*, 1964, 25 (8-9), pp.797-802. 10.1051/jphys:01964002508-9079700 . jpa-00205872

HAL Id: jpa-00205872

<https://hal.science/jpa-00205872>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

SUR UNE MÉTHODE DE POTENTIEL EFFECTIF

Par J. FRIEDEL et C. THIBAUDIER,

Faculté des Sciences, Physique des Solides, Orsay, Seine-et-Oise, France.

Résumé. — On étudie une méthode de potentiel effectif fondée sur l'emploi en perturbation du potentiel $V(r) = -\frac{\nabla\psi_0}{\psi_0} \nabla$ où ψ_0 est la fonction du bas de la bande de conduction du métal considéré. On calcule en particulier la masse effective au centre de la zone et les largeurs de bandes interdites en divers points d'une limite de zone. Les résultats obtenus sont appliqués aux métaux alcalins.

Abstract. — An effective potential perturbation method is set up using the potential $V(r) = -\frac{\nabla\psi_0}{\psi_0} \nabla$ as perturbing potential, where ψ_0 is the wave function of the bottom of the conduction band of the metal. The effective mass at the centre of the zone, as well as the energy gap at various points of a zone limit, are computed. Numerical results are given for the alkali metals.

Les raisons expérimentales nombreuses que l'on a de considérer dans certains métaux, mono et polyvalents, les électrons de la bande de conduction comme presque libres ont fait naître plusieurs méthodes de calcul de bandes : OPW, OPA, pseudo-potentiels. L'idée centrale qui leur est commune, est qu'au voisinage de l'ion la forte énergie potentielle de l'électron est compensée par une forte énergie cinétique due aux oscillations de la fonction d'onde, celles-ci traduisant l'orthogonalité de la fonction d'onde de l'électron de conduction à celles des électrons internes, et, ces détails de forme ayant une faible étendue spatiale, requièrent pour les décrire des composantes de Fourier d'ordre élevé, de la fonction d'onde et par suite du potentiel. Si donc l'on part d'une fonction préalablement orthogonalisée aux états internes on pourra espérer qu'elle ne subira qu'un potentiel effectif faible, et qu'un petit nombre de composantes de Fourier suffira à la décrire. Un tel choix pour les fonctions d'onde se traduit dans les calculs par l'introduction de potentiels opérateurs répulsifs, baptisés pseudo-potentiels par Kleinman et Phillips [1], qui dépendent du vecteur d'onde.

On peut essayer de justifier et de calculer des potentiels effectifs en partant de l'équation de Schrödinger à un électron, en remarquant que dans cette approximation, la donnée d'une solution particulière ψ_0 d'énergie E_0 , est équivalente à la donnée du potentiel. En effet, si l'on décrit la fonction de Bloch sous la forme $\psi_0 \varphi$ on trouve pour φ l'équation suivante ⁽¹⁾ :

$$\Delta \varphi + 2(E - V(r)) \varphi = 0 \quad (1)$$

⁽¹⁾ En unités atomiques $e = \hbar = m = 1$.

où l'on a pris E_0 comme origine des énergies et où

$$V(r) = -\frac{\nabla\psi_0}{\psi_0} \nabla. \quad (2)$$

Or avec Wigner et Seitz on sait construire les fonctions de bas de bande de conduction à une bonne approximation. Les calculs sont généralement faits avec des potentiels tirés de données expérimentales et tenant compte en partie des phénomènes d'échange avec les couches internes. Ces fonctions ont la propriété d'être pratiquement constantes sur une grande partie du volume atomique, et le $V(r)$ correspondant ne sera important qu'au voisinage du noyau. On peut donc songer à traiter l'équation (1) comme une équation d'électrons libres perturbés par $V(r)$. Cette méthode a déjà été utilisée par Cohen et Heine [2] et justifiée par Friedel pour étudier les énergies à la limite de zone la plus proche dans la structure C. F. C. Dans le présent article, nous entreprenons une étude plus systématique du potentiel $V(r)$ du point de vue des modifications en énergie créés au centre de la zone et en limite de zone. Il faut cependant faire les remarques suivantes :

- 1) L'opérateur $-\frac{1}{2} \Delta + V(r)$ n'est plus hermitien pour le produit scalaire habituel ; ses fonctions propres, quotients par ψ_0 de fonctions de Bloch, ne sont plus orthogonales, ni d'ailleurs normées à cause des nœuds de ψ_0 .
- 2) $V(r)$ changera violemment les fonctions d'onde puisque, partant d'une onde plane, nous devons aboutir à une fonction qui aura les singularités de $1/\psi_0$.

Nous utiliserons néanmoins et sans justification

le formalisme des perturbations ; nous faisons la convention que toute intégrale où figure $1/\psi_0$ sous le signe somme sera prise en partie principale : un calcul simple montre qu'en définissant ainsi les coefficients de Fourier d'une fonction offrant ce type de singularité, une sommation de Féjer sur des cubes concentriques converge uniformément vers la fonction sur tout compact ne rencontrant pas les sphères des nœuds (cf. Appendice II). Les applications numériques sont faites pour les alcalins, dont on possède les fonctions de bas de bande calculées par Callaway [3] dans l'approximation de Wigner-Seitz par la méthode de Silvermann et Kohn. Dans un premier paragraphe nous donnons quelques résultats généraux sur $V(r)$. Un second traite de propriétés du premier ordre, essentiellement des largeurs de bandes interdites en quelques points de la zone de Brillouin. Enfin un dernier paragraphe est consacré au calcul de la masse effective au centre de la zone.

I. Le potentiel $V(r)$. — Nous considérons un cristal parfait composé de N polyèdres élémentaires de volume v ; b désignera le rayon de la sphère inscrite dans le polyèdre, K une translation arbitraire du réseau réciproque. ψ_0 sera une fonction de bas de bande à symétrie sphérique constante dans l'espace compris dans le polyèdre extérieur à la sphère inscrite. Enfin $F(r)$ désignera la fonction $\text{Log} |\psi_0(r)/\psi_0(b)|$

I.-1. LES ÉLÉMENTS DE MATRICE DE $V(r)$. — Les fonctions propres de l'hamiltonien non perturbé sont des ondes planes $(1/\sqrt{N}) e^{i k \cdot r}$; nous aurons à considérer des éléments de matrice de V du type :

$$\langle k' | V | k \rangle = \frac{1}{v} \int_{\text{cristal}} e^{-i k' \cdot r} V(r) e^{i k \cdot r} d_3 r.$$

L'invariance de V par les translation du réseau entraîne que ces éléments de matrice ne sont différents de 0 que si $k' - k$ est une translation du réseau réciproque. On peut alors se ramener à une intégrale sur le polyèdre fondamental :

$$\langle k' | V | k \rangle = -k \cdot (k' - k) \frac{1}{v} \int e^{-i(k' - k) \cdot r} F(r) d_3 r.$$

Si l'on utilise la symétrie sphérique de ψ_0 on obtient :

$$\langle k' | V | k \rangle = -\frac{k \cdot K}{K} U(K) \quad (3)$$

où l'on a posé $k' = k + K$

$$U(K) = -\frac{4\pi}{v} \int_0^b r F(r) \sin Kr dr. \quad (4)$$

La formule (3) montre qu'à une dépendance angulaire près $\langle k' | V | k \rangle$ est proportionnel à k , le facteur de proportionnalité étant une fonction oscillante de K .

I.-2. FORME ASYMPTOTIQUE DE $U(K)$. — On peut isoler l'effet des singularités logarithmiques de $F(r)$ aux nœuds de ψ_0 en écrivant :

$$rF(r) = G(r) + \sum_i r \log \left| \frac{r - r_i}{b - r_i} \right|,$$

où r_i est un nœud de ψ_0 . La fonction $G(r)$ est alors au moins deux fois continûment différentiable et la condition $G(0) = G(b) = 0$ entraîne que sa contribution à $U(K)$ est en $1/K^2$. On peut l'explicitier en intégrant par partie ; on obtient alors :

$$U(K) = -\frac{4\pi^2}{a} \sum_i r_i^2 n_1(Kr_i) + o(1/K^3) \quad (5)$$

où

$$n_1(x) = -(\cos x + x \sin x) / x^2$$

est la fonction de Neuman sphérique d'ordre 1.

Il en résulte que la seule position des nœuds fixe les deux premiers termes du développement asymptotique de $U(K)$. Nous donnons sur la figure 1 $U(K)$ en fonction de K pour le Lithium tel qu'on le calcule à partir de (3) et (5). On voit que la forme asymptotique obtenue est inutilisable pour les premiers voisins (courbe en pointillé), mais devient acceptable à partir des seconds. Si l'on remarque que $\langle k + K | V | k \rangle$ représente l'effet en perturbation de la limite de zone définie par K , on peut dire que pour une limite donnée, il croît en valeur absolue avec le nombre d'onde de l'électron ; que pour un nombre d'onde déterminé, il décroît en oscillant lorsque la limite de zone s'éloigne.

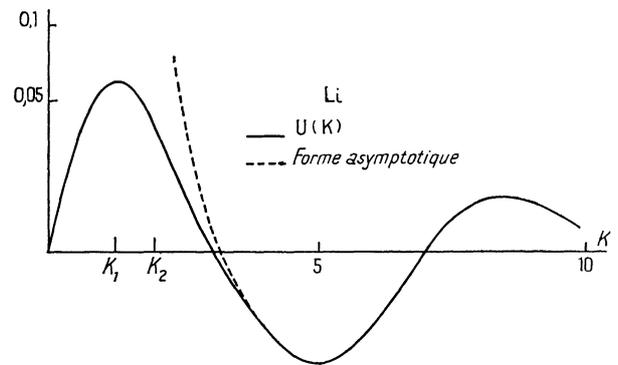


FIG. 1.

II. Propriétés du premier ordre. — **II.-1. ÉTUDE AU CENTRE DE LA ZONE.** — La symétrie spatiale de $V(r)$ montre immédiatement qu'il n'y a pas de déplacement d'énergie au premier ordre pour les électrons voisins du centre de la zone. On obtient par les formules classiques pour la perturbation de la fonction d'onde au premier ordre :

$$\psi^1(r) = \frac{2}{\sqrt{Nv}} \sum_{K \neq 0} \frac{k \cdot K}{K} U(K) \frac{e^{iK \cdot r}}{K^2 + 2k \cdot K}.$$

On peut montrer que $\varphi^1(r)$ pour les petites valeurs de k se présente comme le potentiel d'une distribution de dipôles parallèles à k . Nous reviendrons sur ce point dans un article ultérieur.

II.-2. LARGEURS DE BANDE INTERDITE. — Nous avons calculé au premier ordre les largeurs de bande interdite correspondant aux points

$$N \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right) \quad P \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) \quad \text{et} \quad H \frac{2\pi}{a} (1, 0, 0).$$

On trouve que si K_1 et K_2 désignent les deux premières translations du réseau réciproque, les

résultats s'expriment en fonction des deux paramètres

$$V_1 = \frac{1}{2} K_1 U(K_1) \quad \text{et} \quad V_2 = \frac{1}{2} K_2 U(K_2)$$

on trouve successivement :

$$\begin{aligned} E(N_s) &= V_1 & E(N_p) &= -V_1 \\ E(P_1) &= 3V_1 & E(P_4) &= -V_1 \\ E(H_s) &= V_2 + 4V_1 & E(H_d) &= V_2 - 2V_1 & E(H_p) &= -V_2 \end{aligned}$$

N_s, N_p, P_1 et H_s sont simplement dégénérés
 H_d l'est doublement ; P_4 et H_p le sont triplement.

Nous donnons dans le tableau 1 les résultats que l'on obtient par les alcalins comparés à ceux de Ham [4]. Les résultats sont en unités atomiques.

TABLEAU 1

	Li	Na	K	Rb	Cs
$E(N_s) - E(N_p)$	0,103	0,043	0,038	0,042	0,049
Ham	0,101	0,008	-0,016	-0,028	-0,042
$E(P_1) - E(P_4)$	0,206	0,087	0,076	0,083	0,097
Ham	0,152	0,036	0,040	0,036	0,048
$E(H_s) - E(H_d)$	0,309	0,131	0,114	0,125	0,146
Ham	0,156	0,078	0,117	0,114	0,141
$E(H_d) - E(H_p)$	0,013	0,050	0,064	0,006	-0,034
Ham	0,102	0,018	-0,063	-0,077	-0,101

Ces résultats appellent les remarques suivantes :

1° L'approximation de Wigner Seitz pour ψ_0 conduit à exprimer les largeurs de bande interdite en N, P et H en fonction de deux paramètres ; les résultats sont identiques à ceux que donneraient les électrons presque libres classiques placés dans un potentiel $-\frac{1}{2} \Delta F(r)$ (2). On sait que cette méthode marche mal pour les alcalins.

En sortant de l'approximation de Wigner Seitz, en tenant compte par exemple des conditions aux limites exactes ou des dissymétries éventuelles du potentiel, ψ_0 n'aurait plus la symétrie sphérique et l'on disposerait de paramètres plus nombreux, en d'autres termes d'un pseudo potentiel dépendant du moment orbital.

2° Les largeurs de bande interdite en N ne sont en bon accord avec les résultats d'autres calculs que pour Li ; elles ne se reproduisent pas, sauf au début de la série la tendance générale décroissante fournie par les pseudo-potentiels déterminés par d'autres méthodes, et en particulier le changement de signe qui intervient entre Na et K.

Un calcul plus précis des ψ_0 peut amener un changement appréciable dans les valeurs de V_1 surtout pour les métaux lourds où les nœuds externes tombent dans des régions de tabulation assez lâche pour ψ_0 . Mais si l'on tient compte de ce

(2) On peut en particulier utiliser les formules d'interpolation qui figurent dans la littérature (Ham [5]).

que l'essentiel de la valeur $U(K)$ provient du voisinage des nœuds la figure 2 qui reproduit le terme principal de $K U(K)$ montre qu'on ne saurait modifier les résultats suffisamment pour obtenir le changement de signe escompté.

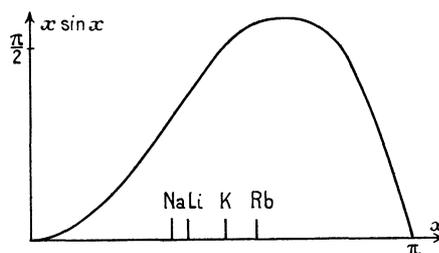


FIG. 2. — On a posé $x = Kr$ et indiqué la position du nœud externe des fonctions de bas de bande des alcalins.

Par contre, si l'on compare des métaux d'une même période, ou tout au moins les voisins immédiats des alcalins, on peut dire grossièrement que l'on ne s'attend pas à des variations importantes des produits $K r_1$, donc que le potentiel effectif se comportera comme le coefficient $1/v$ de l'intégrale définissant $U(K)$. On pourrait s'attendre à des rapports de l'ordre de 2,6 pour le pseudo-potential du beryllium comparé à celui du lithium et respectivement de 1,7 et 2,4 pour le magnésium et l'aluminium comparés au sodium. Ceci est à

mettre en parallèle avec les valeurs de 0,023 trouvée par Segall pour l'aluminium et 0,08 trouvée par Ham pour le sodium, soit un rapport de 2,9.

3° On constate une très large indépendance de $U(K)$ vis-à-vis de la limite supérieure d'intégration. $U(K)$ ne dépendra donc du paramètre cristallin que par le facteur $1/\nu$ précédent l'intégrale et par la variation de forme de ψ_0 qu'il est assez difficile de préciser.

II.3. MASSE EFFECTIVE AU CENTRE DE LA PREMIÈRE LIMITE DE ZONE. — Un calcul simple donne pour une masse effective ayant la symétrie d'un ellipsoïde de révolution

$$1/m^* = 1 \pm \lambda \cos^2 \theta$$

où θ désigne l'angle entre $K_1/2$ et $k - K_1/2$,

$$\lambda = \frac{1}{2} \left[\frac{K_1}{4U(K_1)} - \frac{U(K_1)}{K_1} \right]$$

le signe + étant affecté à l'onde s , le signe - à l'onde p .

Les résultats numériques sont donnés dans le tableau 2.

TABLEAU 2

	Li	Na	K	Rb	Cs
λ	2,26	3,42	2,57	2,30	1,51
$\left(\frac{1}{m^*}\right)_s$	3,26	4,42	3,57	3,30	2,51
$\left(\frac{1}{m^*}\right)_p$	-1,26	-2,42	-1,57	-1,30	-0,51

les masses effectives indiquées étant les masses dans la direction perpendiculaire à la limite de zone.

Enfin comme le déplacement en énergie est $1/2 K U(K)$ au voisinage d'une limite de zone, on voit compte tenu de la valeur asymptotique de $U(K)$ que le rapport de ce déplacement à l'énergie non perturbée est en $1/K^2$, donc que le calcul a des chances d'être meilleur pour des limites de zones éloignées. Nous donnons ci-dessous les valeurs de ce rapport au point N

	Li	Na	K	Rb	Cs
$\frac{\Delta_1}{2} \frac{1}{2} \left(\frac{K_1}{2}\right)^2$	0,22	0,15	0,19	0,21	0,32

Δ_1 désignant la largeur de bande interdite en N.

III. Étude de la masse effective au centre de la zone de Brillouin. — Si l'on désigne par $E_2(k)$ la correction au second ordre de l'énergie d'un électron d'énergie non perturbée $E_0(k)$ on a :

$$E_2(k) = \sum_{K \neq 0} \frac{\langle k|V|k+K\rangle \langle k+K|V|k\rangle}{E_0(k) - E_0(k+K)} = 2 \sum_{K \neq 0} \frac{k \cdot K (k+K) \cdot K U^2(K)}{2k \cdot K + K^2} \frac{U^2(K)}{K^2}$$

en groupant les termes en K et $-K$, les termes impairs en k , K s'éliminent de la sommation et l'on obtient :

$$E_2(k) = -2 \sum_{K \neq 0} \frac{1}{1 - \left(\frac{2k \cdot K}{K^2}\right)^2} \left(\frac{k \cdot K}{K}\right)^2 \frac{U^2(K)}{K^2} \quad (6)$$

expression qui est négative pour tous les k intérieurs à la zone ; pour k petit on a, après une moyenne sur les angles de $(k \cdot K/K)^2$ qui vaut $k^2/3$ pour un réseau cubique :

$$\frac{1}{m^*} = 1 - \frac{4}{3} \sum_{K \neq 0} \frac{U^2(K)}{K^2} \quad (7)$$

mais $U(K)/K$ est le coefficient de Fourier de $F(r)$.

Ceci nous permet d'écrire en utilisant la formule de Parseval

$$\frac{1}{m^*} = 1 - \frac{4}{3} \left(\frac{1}{v^2} \int F^2(r) d_3 r - \left(\frac{1}{v} \int F(r) d_3 r \right)^2 \right) \quad (8)$$

les intégrales étant étendues au polyèdre atomique. On voit d'ailleurs directement que la parenthèse est positive comme application immédiate de l'inégalité de Schwarz.

On peut remarquer qu'en désignant par $\Delta(K)$ la largeur de bande interdite au centre de la limite de zone définie par K on a :

$$\frac{1}{m^*} = 1 - \frac{4}{3} \sum_K \frac{\Delta(K)}{K^2}$$

On rejoint ainsi les formules obtenues par les électrons presque libres classiques. On voit alors que l'approximation souvent faite de limiter la sommation aux premiers voisins est insuffisante.

Nous donnons dans le tableau 3 les résultats pour les alcalins, comparés à ceux obtenus par Callaway.

TABLEAU 3

	Li	Na	K	Rb	Cs
Callaway	0,727	1,0659	1,160	1,1814	1,3932
Formule (8)	0,819	0,874	0,719	0,716	0,607
Premiers voisins	0,951	0,979	0,963	0,939	0,893

Comme dans les électrons presque libres classiques, on trouve :

— Une masse effective toujours plus grande que l'unité, ce qui ne peut convenir qu'au lithium.

— Une série $E_2(k)$ asymptotiquement en $1/K^4$ donc convergeant lentement : on retrouve l'insuffisance de l'approximation des premiers voisins.

Si dans la formule 6 on développe la fraction en série de $(2k \cdot K/K^2)^2$ on obtiendra des termes dépendant après sommation de l'orientation de f par rapport au réseau. Nous n'avons pas calculé ces termes qui sont peu importants pour les alcalins.

IV. Conclusion. — L'emploi de l'approximation de Wigner Seitz pour le calcul des fonctions de bas de bande, entraîne la symétrie sphérique pour le potentiel opérateur $V(r)$ que nous avons étudié ici au premier ordre significatif en perturbation. De ce fait $V(r)$ a les propriétés d'un potentiel intervenant dans une méthode d'électrons presque libres classiques, tant au centre de la zone de Brillouin qu'en une de ses limites. L'utilisation d'une forme explicite pour $V(r)$ permet de calculer tous ces coefficients de Fourier donc de mieux préciser certains résultats ; ceux obtenus pour le lithium ne semblent pas déraisonnables.

Par contre, on retrouve, comme dans la méthode classique, l'impossibilité de décrire d'une manière satisfaisante, au centre de la zone les métaux de masse effective inférieure à l'unité, en limite de zone les variations de largeur de la bande interdite. De plus, le calcul de perturbation poussé à l'ordre suivant semble indiquer que les développements ne convergent pas très vite (cf. Appendice I).

On peut aussi songer à tenir compte de l'effet de la charge déplacée dans le gaz d'électrons. Un calcul exact de cette charge ne permet pas d'aboutir à des résultats pratiques pour la constante diélectrique. Si par contre, on néglige le facteur ψ_0 qui module la fonction φ dans notre approximation, on peut calculer une constante diélectrique, qui devient alors un opérateur non scalaire, mais les résultats obtenus ne sont pas modifiés d'une manière essentielle.

APPENDICE I

Remerciements. — Nous remercions M. Matricon pour l'aide qu'il nous a apportée dans la programmation de E_2^* .

Corrections du second ordre au point N. — Les fonctions d'ondes non perturbées qui diagonalisent l'hamiltonien au premier ordre sont, avec des notations déjà utilisées :

$$|\varepsilon\rangle = \frac{1}{2} \left[\left| \frac{K_1}{2} \right\rangle + \varepsilon \left| -\frac{K_1}{2} \right\rangle \right]$$

ε valent $+1$ pour l'onde s , -1 pour l'onde p .

Le formalisme de perturbation d'un état dégénéré donne alors :

$E_2(\varepsilon)$

$$= \sum_K \frac{\langle \varepsilon | V | \frac{K_1}{2} + K \rangle \langle \frac{K_1}{2} + K | V | \varepsilon \rangle}{E_0\left(\frac{K_1}{2}\right) - E_0\left(\frac{K_1}{2} + K\right)} = E_2^* + \varepsilon E_2^{**}$$

ou \sum'' désigne une sommation sur les sites du réseau réciproque privé de l'origine et du point $-K_1^*$, faisant apparaître un déplacement E_2^* du centre de la bande interdite par rapport aux électrons

libres, et une modification $2 E_2^*$ de la largeur de cette bande.

CALCUL DE E_2^* . — E_2^* se compose de deux sommes de terme général, respectivement

$$\left\langle \frac{K_1}{2} | V | \frac{K_1}{2} + K \right\rangle \left\langle \frac{K_1}{2} + K | V | \frac{K_1}{2} \right\rangle$$

et

$$\left\langle -\frac{K_1}{2} | V | \frac{K_1}{2} + K \right\rangle \left\langle \frac{K_1}{2} + K | V | -\frac{K_1}{2} \right\rangle$$

L'égalité

$$\left\langle \frac{K_1}{2} | V | \frac{K_1}{2} + K \right\rangle = \left\langle -\frac{K_1}{2} | V | \frac{K_1}{2} - (K_1 + K) \right\rangle$$

permet de voir que ces deux sommes sont égales. On retrouve, à l'exception d'un nœud dans la sommation, la formule donnant l'énergie au centre de la zone pour un vecteur d'onde $K_1/2$.

On peut écrire :

$$E_2^* = -\frac{7}{12} U^2(K_1) - 2 \sum \frac{1}{1 - (K_1 \cdot K)^2 / K^2} \left(\frac{K \cdot K_1}{2K} \right)^2 \frac{U^2(K)}{K^2}$$

la sommation excluant l'origine et les premiers voisins.

Pour une estimation de l'ordre de grandeur de E_2^* , on peut confondre avec 1 les dénominateurs dans la sommation et écrire :

$$E_2^* = -\frac{7}{12} U^2(K_1) + \left(\frac{1}{m^*} - \frac{1}{m'^*} \right) \frac{1}{2} \left(\frac{K_1}{2} \right)^2$$

ou m'^* désigne la masse effective au centre de zone calculée en limitant la sommation au premier voisin. On obtient alors les résultats suivants :

	Li	Na	K	Rb	Cs
E_2^*	-0,033	-0,016	-0,025	-0,020	-0,025

CALCUL DE E_2^{} .** — E_2^{**} se présente également comme somme de deux termes que l'on trouve comme précédemment être égaux. On a :

$$E_2^{**} = -\sum'' \frac{K \cdot \left(K + \frac{K_1}{2} \right) K_1 \cdot (K + K_1)}{K \cdot (K + K_1)} \frac{U(K)}{K} \frac{U(|K + K_1|)}{|K + K_1|}$$

Il n'est pas possible de donner une estimation simple et raisonnable de E_2^{**} , qui a été évalué en utilisant un calculateur électronique. On trouve :

	Li	Na	K	Rb	Cs
E_2^{**}	-0,052	-0,023	-0,033	-0,024	-0,025

Ces valeurs donnent des corrections aux largeurs de bande interdite sensiblement opposées à celles trouvées au premier ordre.

APPENDICE II

Nous considérons dans l'espace réciproque des parallélépipèdes centrés à l'origine, aux arêtes parallèles aux axes, repérés par leur sommet à coordonnées toutes positives N_1, N_2, N_3 . Une définition des sommations sur de tels parallélépipèdes, tenant compte de ceux qui sont aplatis dans les plans de coordonnées, permet d'introduire, par une méthode calquée sur le cas uni-dimensionnel, un noyau de Fejér

$$F(N_1, N_2, N_3; r) = \frac{1}{N_1 N_2 N_3} \prod_i \frac{\sin^2(N_i + 1) \pi r_i}{\sin^2 \pi r_i}$$

où r_i désigne les composantes de r suivant les translations du réseau réel; en désignant par (N) le triplet d'entiers N_1, N_2, N_3 on a comme à une dimension :

$$\frac{1}{v} \int_{\text{all}} F((N); r) d_3 r = 1$$

$$\lim F((N); r) = v \delta(r)$$

$$(N) \rightarrow \infty$$

la dernière relation étant vraie du moins si la fonction δ est appliquée à des fonctions continues.

Nous considérons maintenant une fonction $g(r) = k \cdot \nabla \text{Log} |f(n)|$ où f est une fonction à symétrie sphérique ayant un zéro simple en r_0 , et de plus constante à l'extérieur de la sphère C inscrite au polyèdre fondamental.

Nous considérons la série trigonométrique dont les coefficients sont obtenus à partir de g en prenant des parties principales dans les formules classiques. Nous désignons par $S((N); r)$ la somme de Fejér attachée à cette série et au parallépi-

pède (N) . Nous allons montrer que la différence $d(r)$ entre E et g tend uniformément vers 0.

$$\begin{aligned} d(r) &= S((N); r) - g(r) \\ &= \frac{1}{v} \int_C [g(\rho) - g(r)] F((N); r - \rho) d_3 \rho \end{aligned}$$

si $r \neq r_0$. On peut trouver une boule B centrée sur r tel que si $r \in B$ $|g(r) - g(\rho)| < \epsilon$, compte tenu des propriétés de F , on a

$$\int_B |g(r) - g(\rho)| F d_3 \rho < \epsilon$$

de plus

$$\begin{aligned} [g(\rho) - g(r)] F(r - \rho) &= \nabla_\rho \cdot \left[F(r - \rho) \text{Log} \left| \frac{f(\rho)}{f(r)} \right| k \right] \\ &\quad - \text{Log} \left| \frac{f(\rho)}{f(r)} \right| k \cdot \nabla_\rho F(r - \rho). \end{aligned} \quad (1)$$

En introduisant deux sphères de rayon $r_0 - \delta$ et $r_0 + \delta$, on peut transformer par la formule d'Ostrogradski le premier terme du second membre de (1). La partie singulière du flux qui s'échappe des lèvres de la coupure s'écrit en un point de la surface :

$$A \log |r_0 + \delta - r_0| k \cdot n_1 + A \log |r_0 - \delta - r_0| k \cdot n_2$$

n_1 et n_2 étant opposés, cette contribution est nulle. La partie non singulière du flux tend vers 0 avec ϵ .

Il reste alors des intégrales de produits par F ou ∇F , de fonctions bornées sur des surfaces ou dans des volumes où l'argument de F ne s'annule pas, et où donc F tend vers 0 en $1/N^3$, ∇F en $1/N^2$.

Il s'en suit que $d(r)$ tend vers 0. Si l'on utilise la continuité uniforme de g dans les domaines considérés, on voit que $d(r)$ tend uniformément vers 0.

Manuscrit reçu le 6 mars 1963.

BIBLIOGRAPHIE

- 1] KLEINMAN (L.) et PHILIPS (J. C.), *Phys. Rev.*, 1959, **116**, 287 et papiers suivants.
 [2] COHEN (M.) et HEINE (V.), *Advances in Physics*, 1958, **7**, 395.
 [3] CALLAWAY (J.), *Phys. Rev.*, 1961, **123**, 1255; 1960, **119**, 1012; 1958, **112**, 1061; 1962, **127**, 1913.
 CALLAWAY (J.) et MORGAN (D. F.), *Phys. Rev.*, 1958, **112**, 334.
 [4] HAM (F. S.), *The Fermi surface*, Wiley, 1960.
 [5] HAM (F. S.), *Phys. Rev.*, 1962, **128**, 82; 1962, **128**, 2524.