Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 7 (1934)

Heft: [2]: Supplementum 2. La théorie des électrons dans les métaux

Artikel: Les bases de la théorie électronique des métaux et la méthode des champs self-consistents

Autor: Brillouin, Léon

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-110411

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 11.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Les bases de la théorie électronique des métaux et la méthode des champs self-consistents

par **Léon Brillouin** (Paris).

1. Introduction.

Pour raisonner sur les électrons dans les métaux, on a employé diverses hypothèses simplificatrices; on peut maintenant classer nettement les différentes méthodes et évaluer leur degré d'exactitude. C'est ce que je veux résumer en ces quelques pages. Un tableau d'ensemble schématise les résultats; on le consultera à la fin de l'article.

On doit distinguer tout d'abord les théories qui reposent sur des hypothèses pressenties, mais non démontrées; ce sont la théorie des *électrons libres*, puis la méthode ondulatoire avec *potentiel périodique;* ces recherches ont fourni des renseignements très intéressants, mais leur base n'est pas sûre et une étude plus approfondie oblige à y apporter des corrections sérieuses.

Les méthodes sûres sont celles que l'on peut rattacher directement à la mécanique ondulatoire, et qui se présentent comme une première approximation logique. Il y a deux méthodes essentiellement distinctes: celle qui fait jouer un rôle essentiel aux fonctions d'onde des atomes isolés, et qui généralise, pour le métal, les célèbres calculs de Heitler et London. Cette première méthode est susceptible de grande précision; elle a servi de base aux études sur le magnétisme (Heisenberg, F. Bloch, Bethe, etc.). Cette méthode a l'inconvénient de ne pas fournir des ondes indépendantes pour chaque électron.

Si l'on cherche une solution avec ondes partielles indépendantes, on est conduit aux méthodes de *champ self-consistent,* qui représentent la meilleure approximation réalisable avec cette hypothèse; ce sont ces méthodes qui sont les plus commodes pour l'étude des conductibilités et de toutes les propriétés électriques des métaux.

2. Les méthodes provisoires.

La méthode des *électrons libres* date des recherches classiques de DRUDE et LORENTZ; son application moderne repose sur l'emploi de la statistique de FERMI (PAULI) et a été développée très habilement par SOMMERFELD, qui en a tiré d'importantes conséquences. On traite les électrons comme des particules indépendantes, en mouvement dans un champ de force nul; les formules essentielles sont résumées sur la première ligne du tableau. L'hypothèse d'un potentiel constant dans le métal est évidemment assez grossière. Les phénomènes d'échanges sont complètement omis.

Un progrès très sérieux a été fait par l'étude du mouvement des électrons dans un *potentiel périodique*, reproduisant la périodicité de structure du réseau (2ème ligne du tableau). On trouve des ondes analogues à celles des électrons libres, mais dont l'amplitude B est périodique; l'énergie présente des dicontinuités, et se partage en une série de nappes distinctes. La définition du courant est aussi à noter, car on y voit apparaître le fait que le courant est proportionnel à la dérivée de la courbe d'énergie (PEIERLS), remarque de grande importance.

La plupart des exposés didactiques sont basés sur cette méthode[1]).

La méthode du champ périodique peut servir aussi bien dans le cas d'électrons presque libres (potentiel presque constant) que dans le cas d'électrons presque liés (potentiel très variable d'un point à un autre). Cette méthode a fourni des renseignements très importants mais elle n'est pas correcte parce qu'*elle omet complètement les échanges;* ce n'est pas une première approximation logique.

F. BLOCH remarqua la relation entre cette méthode et celle du champ self-consistent de HARTREE; dans les calculs de HARTREE sur les atomes, on obtient une bonne approximation en se servant d'un champ moyen, dû aux charges positives et à la répartition moyenne des électrons, représentée par les densités $\psi\,\psi^*$. Dans un réseau métallique, les ions positifs ne donnent pas à eux seuls un potentiel périodique, car le réseau d'ions porte une densité

---

[1]) L. BRILLOUIN, Statistiques quantiques, Presses Universitaires, Paris (1930). — L. BRILLOUIN, Quantenstatistik, Springer, Berlin (1931), Kap. 8, (on fera attention à l'erreur signalée par PEIERLS). — R. PEIERLS, Elektronentheorie der Metalle, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Springer, Berlin (1932). — L. NORDHEIM, Statistische und kinetische Theorie der metallischen Zustände, MÜLLER-POUILLET, Lehrbuch der Physik, 11. Auflage, IV, 4. Vieweg, Braunschweig (1934). — A. SOMMERFELD et H. BETHE, Elektronentheorie der Metalle. – Hdb. der Physik, XXIV, 2, 2. Auflage, Springer, Berlin (1934).

positive moyenne d'électricité; la répartition moyenne des électrons, représentée par les $\psi\,\psi^*$, c.-à-d. $B\,B^*$ donne une densité moyenne qui compense celle des ions; cette répartition est périodique, puisque les B sont périodiques; l'ensemble des ions et de la densité moyenne des électrons nous fournit un potentiel périodique. Nous voici donc ramenés à un processus de champ self-consistent, qu'il faut analyser de près.

3. Les méthodes de champ self-consistent.

Ces méthodes ont été discutées très sérieusement par Hartree, Gaunt et surtout Fock; j'ai repris ces démonstrations par une voie différente[1]), qui permet de se rendre mieux compte de la valeur de l'approximation réalisée.

Hypothèse faites:

1⁰ on *néglige les effets relativistes* et l'on considère un réseau d'ions au repos, où circulent des électrons de vitesses faibles devant celle de la lumière.

2⁰ on *néglige les termes de spin* dans le hamiltonien.

3⁰ on *néglige les actions mutuelles magnétiques* entre électrons en mouvement; deux électrons de vitesses v_i et v_k ont une énergie magnétique mutuelle $\frac{e^2}{c^2}(v_i \cdot v_k)$; la somme de ces termes donne l'énergie de self-induction $\frac{1}{2} L J^2$; tout cela est omis de la théorie.

On doit donc étudier le mouvement de N électrons dans le champ des ions positifs, formant un réseau au repos; ces électrons agissent les uns sur les autres par leurs champs de Coulomb. Cela conduit à écrire une équation de Schrödinger dans un espace à $3\,N$ dimensions, et à chercher une onde globale Φ dépendant des coordonnées des N électrons. Comme l'équation d'onde ne contient pas les spins, on est sûr que l'onde globale Φ se scinde en une onde de spins A et une onde Ψ portant sur les coordonnées d'espace

$$\Phi_{3N} = A\,(N \text{ spin } s)\,\Psi\,(3\,N \text{ coord.}). \tag{1}$$

Cette condition générale est respectée dans les théories de Hartree et Fock (I) dont nous parlerons plus loin, mais pas dans la méthode de Fock-Dirac.

---

[1]) Journal de Physique, 1933, 1934; divers articles résumés et précisés dans les exposés suivants: L. Brillouin — La méthode du champ self-consistent, — Les champs self-consistents de Hartree et de Fock, — L'atome de Thomas-Fermi et la méthode du champ self-consistent. — Collection des Actualités scientifiques et industrielles, n⁰ 71, 159 et 160, Hermann, Paris 1933—1934.

Le problème général étant pratiquement insoluble, on cherche une approximation dans laquelle l'onde globale Φ se scinde en une série d'ondes partielles φ relatives chacune à un électron; on tient compte du principe de Pauli et des échanges en écrivant Φ sous forme d'un déterminant des φ.

Pour chaque onde φ, nous avons 3 coordonnées d'espace $\vec{r}(x, y, z)$ et une coordonnée s de spin, capable de prendre 2 valeurs $\pm \frac{1}{2}$; il y a 3 nombres quantiques d'espace $\vec{\boldsymbol{a}}$ (a, b, c) et un nombre quantique de spin σ, qui peut prendre deux valeurs $\pm \frac{1}{2}$. Les différentes méthodes se distinguent par la forme d'onde φ qu'on choisit:

1⁰ Hartree ou Fock (I) admettent pour chaque onde partielle φ une décomposition en onde de spin et onde d'espace, comme on le trouve dans l'onde globale (éq. 1).

$$\varphi(\vec{\boldsymbol{a}}, \sigma; \vec{r}, s) = \alpha(\sigma, s)\, \psi(\vec{\boldsymbol{a}}, \vec{r}) \; ; \tag{2}$$

le caractère général (1) est respecté; les ondes de spin α sont régies seulement par des conditions de symétrie; l'onde ψ est gouvernée par une équation ondulatoire.

3⁰ Dirac a modifié les équations de Fock, de telle sorte que la séparation (2) en onde de spin et onde d'espace n'est plus possible. On renonce ainsi à un caractère essentiel de l'onde globale (éq. 1) mais l'approximation réalisée est nettement meilleure.

Nous discuterons plus loin les conditions dans lesquelles ces trois théories peuvent devenir équivalentes, et la valeur de l'approximation obtenue.

Dans la *théorie de Hartree,* on écrit pour chaque onde ψ une équation de Schrödinger usuelle, où figure le potentiel self-consistent, c.-à-d. le potentiel des charges positives et de la répartition moyenne des électrons[1]) définie par les $\psi\,\psi^*$; l'approximation obtenue est bonne en ce qui concerne les interactions électrostatiques des électrons; les termes d'échange, en revanche, donnent une grosse correction dans l'énergie totale. Si nous appliquons cette méthode aux électrons dans un réseau, nous trouvons un *potentiel périodique;* l'équation d'onde et l'onde ψ sont donc du même type que dans la théorie provisoire exposée plus haut; mais une différence essentielle apparaît dans la formule donnant l'énergie totale; celle-ci n'est *pas égale à la somme des énergies partielles* E_k des divers électrons. La ligne 3 du tableau récapitule les formules essentielles.

---

[1]) La densité moyenne des électrons en un point r est $\varrho(r) = \sum_k \psi_k(r)\, \psi_k^*(r)$ et le potentiel P est la somme des potentiels $V_\alpha(r)$ des divers ions positifs (α) et du potentiel donné par la densité ϱ.

La *première méthode de Fock* pose, pour chaque onde ψ_k une équation différente; outre le potentiel self-consistent P, il y apparaît un opérateur **A**, qui tient compte des échanges; par suite de la séparation des termes de spin, l'équation d'onde est la même pour deux électrons ayant mêmes nombres quantiques d'espace, mais des spins opposés; les opérateurs **A** n'ont pas la même forme suivant qu'il y a, sur une même onde ψ, deux électrons avec spins opposés ou que l'onde ne porte qu'un électron; cela complique assez sérieusement les formules. J'ai indiqué (tableau général, ligne 4) la forme de cet opérateur pour une onde doublement occupée, si l'on suppose que toutes les ondes simplement occupées portent des électrons de spin $+\frac{1}{2}$; pour le détail des formules, on se reportera aux exposés cités. Dans un réseau métallique, les ondes ψ ont encore une amplitude périodique comme chez Hartree; la variation de l'énergie E_k en fonction de a_k (c.-à-d. de la quantité de mouvement des électrons) n'a pas été discutée; elle ressemblerait à celle du système Fock-Dirac.

L'énergie totale a encore un aspect assez complexe; l'approximation est nettement meilleure que chez Hartree, mais il reste d'assez sérieuses corrections sur les termes d'échanges.

La méthode de *Fock*, modifiée par *Dirac*, représente la meilleure approximation que l'on puisse obtenir avec des ondes distinctes pour chaque électron; les variables d'espace et de spin jouent des rôles semblables; les formules sont beaucoup plus symétriques que dans la théorie Fock I; l'opérateur **A** a la même structure pour toutes les ondes, qu'elles soient simplement ou doublement occupées. Deux électrons ayant mêmes nombres quantiques d'espace (a_k) et des spins opposés obéissent à des équations différentes. Dans un réseau, l'énergie partielle E_k de l'électron k est représentée, en fonction de a_k (c.-à-d. de la quantité de mouvement p_k) par une courbe assez complexe; supposons une répartition où les électrons occupent, deux par deux, toutes les ondes dont la quantité de mouvement est petite ($|a_k| \leqslant \varrho$); la courbe s'affaisse au centre, présente une montée brusque pour $|a_k| = \varrho$ et s'aplatit ensuite aux limites où se produisent les discontinuités. Dans l'énergie totale, on voit encore apparaître des termes correctifs, mais bien moins importants qu'auparavant (tableau, ligne 5).

La différence entre ces diverses théories apparaît nettement si l'on calcule l'augmentation d'énergie totale pour l'adjonction d'un électron supplémentaire (tableau, colonne VI). Chez Hartree et Fock I cette variation d'énergie totale n'a aucun rapport simple avec l'« énergie partielle » E_{N+1}, que l'on peut tirer de l'équation

d'onde de ce dernier électron. Dans la théorie Fock-Dirac, la variation ΔE_{tot} est juste égale à E_{N+1}; les équations d'onde de Fock-Dirac donnent donc directement les potentiels d'ionisation et les niveaux d'énergie corrects. Dans un système comportant un très grand nombre d'électrons, on pourra écrire:

$$E_{\text{tot}} = \sum_k^N E_k + C^{te}, \tag{3}$$

tant qu'on ne comparera que des répartitions peu différentes les unes des autres, la plupart des électrons restant sur les mêmes ondes et quelques-uns seulement changeant d'onde. Cette formule (3) suffira pour tous les cas pratiquement intéressants. Elle indique clairement la valeur toute particulière de la méthode Fock-Dirac.

C'est en s'appuyant sur les formules de cette dernière théorie qu'on trouve une approximation très bonne, et un cadre général qui ressemble beaucoup à celui de la théorie provisoire. Il faut seulement tenir compte de la forme particulière de la courbe $E_k(a_k)$.

4. Courant total et courants partiels.

F. Bloch a indiqué une formule très importante relative au courant total; sa démonstration est rigoureuse en mécanique ondulatoire; l'interprétation classique, très simple, est la suivante: Considérons des électrons répartis entre une série d'ondes et supposons, pour simplifier, que toutes les ondes dont les points représentatifs $\vec{a}$ (a, b, c) sont intérieurs à une surface S soient occupés par deux électrons chacune. Faisons agir un champ électrique F_x pendant un temps dt; toutes les quantités de mouvement sont augmentées de

$$dp_x = eF_x\,dt$$

ce qui signifie

$$da = \frac{e}{h} F_x\,dt \tag{4}$$

puisque la quantité a signifie $h^{-1}p_x$; appelons $d\alpha$ une telle *translation, parallèle à Ox, de toute la répartition, en bloc.* Cette translation amène la surface limite S en S' (fig. 1) et produit une augmentation $d E_{\text{tot}}$ de l'énergie totale. Mais d'autre part, si la répartition initiale possède un courant J_x résultant, nous savons que

$$d E_{\text{tot}} = F_x J_x\,dt, \tag{5}$$

donc

$$J_x = \frac{e}{h} \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \alpha}. \tag{6}$$

Dans le cas des électrons libres, sans couplage magnétique, l'augmentation d'énergie totale est due à l'accroissement d'énergie cinétique; lorsque nous rétablirons le couplage magnétique (négligé dans ces théories), nous verrons apparaître ici l'énergie de self-induction. La relation (6) est très importante parce que rigoureuse. Voyons son application aux differentes théories.

Les corrections électrostatiques et les termes d'échange sont très peu sensibles à une translation d'ensemble de la répartition, au moins pour des électrons presque libres (amplitudes B des

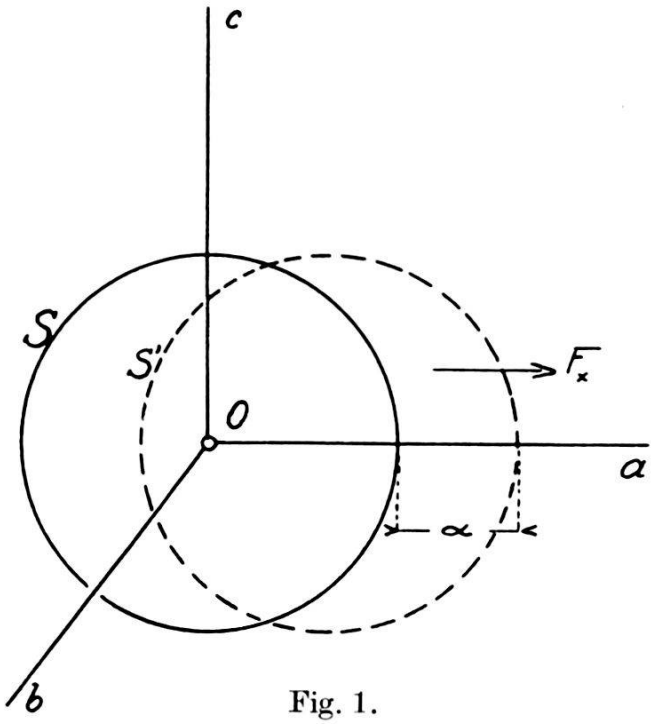


Fig. 1.

ondes presque constantes). Nous pourrons alors définir des courants partiels

$$j_{kx} = \frac{e}{h} \frac{\partial E_k}{\partial a_k} \tag{7}$$

aussi bien dans la méthode Hartree que dans celles de Fock; ces courants partiels seront très différents dans les trois cas; mais le courant résultant obtenu sera presque le même, puisque les corrections à l'énergie totale (colonne V du tableau) dépendent peu du paramètre α; en tous cas, c'est l'évaluation suivant Fock-Dirac qui sera la plus sûre.

5. Remarques générales sur les méthodes de champ self-consistent.

Les trois méthodes ont un trait commun, c'est de s'appuyer sur des *équations non-linéaires,* puisque le potentiel P moyen et l'opérateur **A** sont eux-mêmes des fonctions (ou plutôt des fonc-

tionnelles intégrales) des ondes φ à déterminer. Ce trait devient tout à fait apparent lorsqu'on recherche une solution demi-classique (méthode BRILLOUIN-WENTZEL-KRAMERS) et qu'on retrouve ainsi le modèle d'atome de FERMI-THOMAS (par la méthode de HARTREE) ou celui de FERMI-DIRAC (en partant des équations FOCK-DIRAC).

Un autre point remarquable, noté par FOCK, c'est que les *énergies totales* obtenues sont *minima;* pour trouver les formes optima d'équations partielles, FOCK a employé des potentiels P et des opérateurs **A** arbitraires dépendant d'un certain nombre de paramètres inconnus, et constaté que la meilleure approximation s'obtient lorsqu'on rend minima l'énergie totale; cela lui a servi, d'une manière générale, à déterminer la meilleure forme d'équations; ce peut être aussi un *moyen pratique de formation* des P et **A** dans des problèmes particuliers (BLOCHINZEW-FOCK).

D'après ce résultat général, nous pouvons prévoir que la forme des ondes partielles φ peut être assez inexacte, et fournir pourtant une valeur très convenable pour l'énergie totale. De même, en passant de l'onde globale Φ décomposée en ondes partielles (notre hypothèse du § 3) à l'onde globale Φ rigoureuse, il est probable que nous n'aurions qu'une très petite correction sur l'énergie totale.

Pour se faire une idée de la valeur de l'approximation obtenue, le mieux est de calculer la perturbation qui reste et qui représente l'écart entre la solution approchée obtenue et une solution rigoureuse. Nous connaissons l'opérateur H_{tot} représentant l'hamiltonien du système de N électrons. Nous pouvons former sans difficultés la matrice représentant cet opérateur H_{tot} dans le système des fonctions Φ que nous avons calculées; cette matrice comprend

1⁰) des termes diagonaux

$$(a_1\,\sigma_1,\ a_2\,\sigma_2,\cdots a_N\,\sigma_N \mid H_{\text{tot}} \mid a_1\,\sigma_1,\ a_2\,\sigma_2,\cdots a_N\,\sigma_N)$$

par rapport aux nombres quantiques $a_k\,\sigma_k$ d'espace et de spin de tous les électrons; ces termes diagonaux sont les valeurs E_{tot} approchées de l'énergie totale, que nous avons indiquées.

2⁰) des termes non diagonaux, qui représentent la perturbation restante. Ceux-ci sont de deux sortes:

α) — *Saut d'un électron;* les nombres quantiques sont les mêmes des deux côtés, sauf pour un électron (k) qui saute de

$$\alpha_k\,\sigma_k \text{ à } a_k'\,\sigma_k'\,.$$

$$(a_1\,\sigma_1,\, a_2\,\sigma_2\cdots a_k\,\sigma_k\cdots a_N\,\sigma_N \mid H_{\text{tot}} \mid a_1\,\sigma_1,\, a_2\,\sigma_2\cdots a_k'\,\sigma_k'\cdots a_N\,\sigma_N);$$

ces termes sont:

notables chez HARTREE,
faibles dans la méthode de FOCK I,
tous nuls avec le schéma de FOCK-DIRAC.

β) — *Sauts de deux électrons;* tous les nombres quantiques sont les mêmes sauf pour deux électrons i et k

$$(a_1\,\sigma_1 \cdots a_i\,\sigma_i \cdots a_k\,\sigma_k \cdots a_N\,\sigma_N \mid H_{\text{tot}} \mid a_1\,\sigma_1 \cdots a_i'\,\sigma_i' \cdots a_k'\,\sigma_k' \cdots a_N\,\sigma_N)\,.$$

Ces éléments de matrice sont irréductibles, on doit toutefois noter que HARTREE et FOCK I ne permettent que des sauts sans changements de spin ($\sigma_i' = \sigma_i$ et $\sigma_k' = \sigma_k$); au contraire, FOCK-DIRAC permet les changements de spins et donne donc un plus grand nombre d'éléments de ce type que la méthode FOCK I; cela correspond au fait que l'onde globale Φ de FOCK-DIRAC ne satisfait pas à la condition générale (1). On a donc l'impression que les solutions FOCK I et FOCK-DIRAC doivent encadrer la solution exacte; l'une doit donner une solution par excès et l'autre par défaut.

Dans certains problèmes, les diverses méthodes deviennent équivalentes. Si le système n'a *pas de spin résultant*, de telle sorte que toutes les ondes portent deux électrons à spins opposés, et aucune onde ne porte qu'un seul électron, on constate que les méthodes FOCK I et FOCK-DIRAC deviennent *identiques.*

Si les *charges positives sont réparties uniformément* et constituent une sorte de fluide positif dans lequel nageraient les électrons on trouve des ondes à amplitude constante, comme pour les *électrons libres;* en outre, les éléments de matrice non diagonaux correspondant au saut d'un seul électron (cas α) sont automatiquement nuls. Les trois méthodes HARTREE, FOCK I et FOCK-DIRAC deviennent alors équivalentes; toutes trois donnent des ondes à amplitudes B constantes; elles évaluent différemment les énergies partielles E_k et les courants partiels j_{kx}, mais redonnent les mêmes valeurs pour l'énergie totale E_{tot} et le courant total J_x.

On peut donc prévoir que les trois méthodes donneront des résultats très voisins pour le cas d'électrons presque libres, mais différeront sensiblement pour les électrons presque liés.

6. Applications aux électrons dans les métaux.

J'ai poursuivi systématiquement l'application des méthodes de champ self-consistent aux électrons dans les métaux. La méthode de HARTREE étant plus simple au premier abord, c'est surtout sur elle que je me suis appuyé; mais dans un travail récent[1]), j'ai pu dis-

[1]) Journ. Phys. **5** (1934), p. 413.

cuter d'une manière très générale la méthode de Fock-Dirac[1]) et montrer qu'elle ne change rien d'essentiel à ce qu'on peut tirer de la méthode de Hartree. Si l'on voulait calculer numériquement les ondes, on verrait une différence; tant qu'on s'en tient aux résultats qualitatifs, les deux méthodes se valent. On obtient seulement l'assurance qu'une meilleure approximation (donnée par Fock-Dirac) peut s'obtenir sans modifier sérieusement les faits. Naturellement, la méthode Fock-Dirac donne des énergies partielles E_k et des courants partiels j_k différents de ceux de Hartree, mais l'énergie totale et le courant total sont peu touchés.

Dans un premier travail[2]), j'ai discuté le *cas des électrons libres*, ce qui correspond à l'hypothèse de charges positives réparties uniformément, suivant la remarque du paragraphe précédent. J'ai cherché les propriétés magnétiques de ces électrons, et retrouvé un résultat de F. Bloch, d'après lequel le ferromagnétisme ne pourrait apparaître que pour de faibles densités d'électrons (réseaux à grande constante réticulaire). Cette conclusion paradoxale tient à l'emploi d'un modèle trop grossier, avec ces charges positives continues. Sur cet exemple, j'ai cherché à évaluer la correction due aux éléments non diagonaux de la matrice d'énergie totale, et j'ai trouvé qu'ils ne fournissent que des corrections en

$$\sqrt{N}, \log N, 1, \frac{1}{N},$$

etc. c.-à-d. des contributions négligeables devant le terme calculé qui est proportionnel au nombre total N d'électrons.

Ce dernier calcul est basé sur le fait que tous les termes correspondant au saut d'un électron sont nuls (§ 5, α) et qu'il reste seulement les termes de double saut (§ 5, β). Cette circonstance ne se retrouve pas dans le cas général de la méthode Hartree, aussi pouvait-on craindre qu'il n'y eût là une source de corrections notables; mais dans la théorie Fock-Dirac on rencontre les mêmes conditions. Je pense donc que la méthode Fock-Dirac doit donner correctement les termes en N dans l'énergie totale, et ne laisser que des erreurs de l'ordre de $\sqrt{N}$, $\log N$, etc.

Le champ self-consistent de Hartree peut se calculer très bien pour des *électrons presque liés*[3]); F. Bloch l'avait remarqué,

[1]) Les ondes appelées ψ dans cet article correspondent aux φ du présent exposé, et portent à la fois sur les variables d'espace et de spin.

[2]) Journ. Phys., **3** (1932), p. 585 et **4** (1933), p. 1.

[3]) On trouvera une discussion analogue dans l'article de Bethe (présent fascicule des H.P.A.).

mais son calcul comportait une erreur notable, que j'ai corrigée dans un article du Journal de Physique[1]). J'y traite aussi le cas des réseaux cubiques centrés ou à faces centrées, au lieu de me contenter du réseau cubique simple, seul considéré auparavant. Les discontinuités de l'énergie se présentent sur des surfaces polyédriques de dessin curieux. L'énergie peut, dans certains cas exceptionnels, présenter des minima secondaires, dont j'ai pensé qu'ils pourraient jouer un rôle pour la supraconductibilité; mais cette partie du travail est sujette à caution. En annexe, on trouvera le schéma du raisonnement de F. Bloch, cité au § 4 du présent travail.

Les répartitions des électrons, avec ou sans courant, peuvent se discuter sur des figures, et l'on illustre ainsi nettement l'effet perturbateur d'un champ électrique ou magnétique. C'est ce que j'ai fait[2]) en me basant sur la méthode de Hartree. La nécessité de tenir compte des corrections d'échanges, dans l'énergie totale, complique sérieusement les choses; tout serait beaucoup plus simple du point de vue Fock-Dirac. Revenant sur le problème de la supraconductibilité, je montre que ma tentative ne pourrait donner que des courants métastables, alors que les résultats empiriques exigeraient une véritable stabilité des courants permanents.

La formule de Bloch (§ 4) représente le *gros obstacle à toute interprétation de la supraconductivité;* s'il y a courant, l'énergie ne peut être minima: une translation d'ensemble (α) de la répartition permettra toujours de diminuer l'énergie; tout ce qu'on peut faire, dans le cadre de nos théories, c'est d'inventer un modèle dans lequel une telle translation d'ensemble (α) ne puisse être produite par les perturbations naturelles dues à l'agitation thermique du réseau. On peut imaginer un courant métastable, mais non pas réellement stable. Un dernier article[3]) discute le *modèle d'atome de Fermi-Dirac,* qui se déduit de la méthode du champ self-consistent de Fock-Dirac[4]). Les effets d'échanges, dont la théorie de Fermi-Dirac tient compte, sont indispensables pour l'explication des *potentiels d'ionisation des métaux;* cette méthode explique aussi clairement le mécanisme par lequel tout excès de charge (positif ou négatif) sur un métal se traduit par l'apparition d'une densité superficielle d'électricité.

Un rapport, présenté l'an dernier au Congrès de Chimie Physique, à Paris, a été publié dans les Actualités Scientifiques

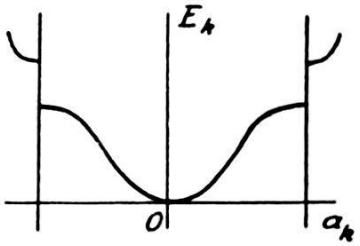
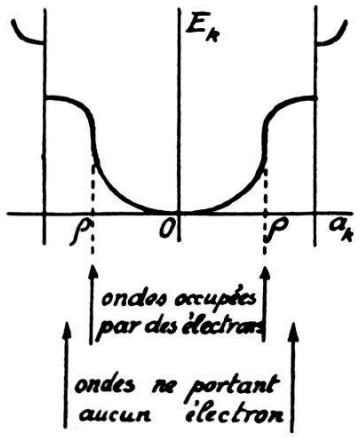
---

[1]) Journ. Phys. **4** (1933), p. 333.

[2]) Journ. Phys. **4** (1933), p. 677.

[3]) Journ. Phys. **5** (1934), p. 185.

[4]) On trouvera d'ailleurs une discussion plus complète dans le fascicule 160 des Actualités Scientifiques (Hermann, Paris, 1934).

I Méthode	II Equation	III Onde partielle	IV Energie partielle
Théories provisoires		$h\,a_k = p_k$	
Electrons libres	mécanique classique $\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta + P_0 - E_k\right]\psi_k = 0$ Potentiel constant P_0	$\psi_k = B \exp 2\pi i\,(a_k \cdot r)$ amplitude constante B	$E_k = \frac{1}{2m}\,p_k^2$
Potentiel périodique $P_{(x,y,z)}$	SCHRÖDINGER usuelle $\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta + P - E_k\right]\psi_k = 0$	$\psi_k = B(a_k, r)\exp 2\pi i\,(a_k \cdot r)$ amplitude B périodique	
Théories correctes, Champ self-consistent			
HARTREE fournit un potentiel P périodique	SCHRÖDINGER usuelle $[\ldots.]\,\psi_k = 0$ $P = \sum_\alpha V_{\alpha i}(r) + \int \frac{\varrho(r')\,d\tau'}{\lvert r - r'\rvert}$ potentiel des ions + ; potentiel moyen des électrons	Onde séparable, spin et espace $\varphi(a_k, \sigma_k;\ r, s) = \alpha(\sigma_k, s)\,\psi(a_k, r)$ $\psi(a_k, r) = B(a_k, r)\exp 2\pi i\,(a_k \cdot r)$ amplitude B périodique	$E_k(a_k)$ comme ci-dessus
FOCK I	SCHRÖDINGER modifiée $[\ldots.]\,\psi_x = \mathbf{A}_k\,\psi_k$ potentiel P périodique comme ci-dessus opérateur d'échanges pour onde doublement occupée $\mathbf{A}_k\,\psi_k = \int \frac{(r\lvert\varrho\rvert r')\,\psi_k(r')\,d\tau'}{\lvert r - r'\rvert}$ $(r\lvert\varrho\rvert r') = \sum_j \psi_j(r)\,\psi_j^*(r')$ (Somme prise pour spins $+\frac{1}{2}$)	onde séparable comme ci-dessus Deux électrons placés sur une même orbite a_k avec spins opposés ont $\begin{cases}\text{même onde } \psi_k \\ \text{même énergie } E_k\end{cases}$	$E_k(a_k)$ pas discuté analogue au cas ci-dessous
FOCK-DIRAC représente la meilleure approximation possible avec des ondes φ séparées pour chaque électron.	SCHRÖDINGER modifiée $[\ldots.]\,\varphi_k = \mathbf{A}_k\,\varphi_k$ potentiel P périodique Opérateur d'échanges $\mathbf{A}_k\,\varphi_k = \int \frac{(r,s\lvert\varrho\rvert r',s')\,\varphi_k(r',s')}{\lvert r - r'\rvert}\,d\tau'$ matrice de densité $(r,s\lvert\varrho\rvert r',s') = \sum_j \varphi_j(r,s)\,\varphi_j^*(r',s')$	*onde non séparable* $\varphi_k(r, s) = B(a_k, \sigma_k; r, s)\exp 2\pi i\,(a_k \cdot r)$ amplitude B périodique Deux électrons placés sur une même orbite a_k et de spins opposés ($\sigma_k = \pm\frac{1}{2}$) ont des ondes φ différentes et des énergies E_k différentes	

less métaux.

W. Energie totale	VI Variation d'énergie totale par adjonction d'un électron	VII Courant partiel	VIII Courant total
$E_{\text{tot}} = \sum_k^N E_k$	$\Delta E_{\text{tot}} = E_{N+1}$	$j_{kx} = e\, v_{kx} = \frac{e}{m}\, p_{kx}$	$J_x = \sum_k j_{kx}$
$E_{\text{tot}} = \sum_k^N E_k$	$\Delta E_{\text{tot}} = E_{N+1}$	$v_{kx} = \frac{\partial E_k}{\partial p_k}$ $j_{kx} = \frac{e}{h} \frac{\partial E_k}{\partial a_k}$	$J_x = \sum_k j_{kx}$
$E_{\text{tot}} = \left\{ \begin{array}{l} \sum_k^N E_k \\ -\text{(correction électrostatique)} \\ -\text{(échanges)} \end{array} \right.$	$\Delta E_{\text{tot}} = \left\{ \begin{array}{l} E_{N+1} \\ -\text{(échanges)} \end{array} \right.$ Les corrections électrostatiques sont compensées	$j_{kx} = \frac{e}{h} \frac{\partial E_k}{\partial a_k}$	*Formule générale* $J_x = \frac{e}{h} \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \alpha}$ $J_x \approx \sum_k j_{kx}$ car les corrections électrostatiques et les échanges sont presque insensibles à α —
$E_{\text{tot}} = \left\{ \begin{array}{l} \sum_k^N E_k \\ -\text{(correction } ES) \\ +\text{(correction aux échanges)} \end{array} \right.$	$\Delta E_{\text{tot}} = \left\{ \begin{array}{l} E_{N+1} \\ +\text{(correction aux échanges)} \end{array} \right.$ Les corrections électrostatiques et la majeure partie des termes d'échanges sont déjà compensés	$j_{kx} = \frac{e}{h} \frac{\partial E_k}{\partial a_k}$	$J_x \approx \sum_k j_{kx}$
$E_{\text{tot}} = \left\{ \begin{array}{l} \sum_k^N E_k \\ -\text{(correction } ES) \\ +\text{(petite correction aux échanges)} \end{array} \right.$	$\Delta E_{\text{tot}} = E_{N+1}$ Les corrections électrostatiques et d'échanges sont totalement compensées. — La théorie donne directement des niveaux d'énergie exacts.	$j_{kx} = \frac{e}{h} \frac{\partial E_k}{\partial a_k}$	$J_x = \sum_k j_{kx}$

(HERMANN, Paris, 1934, fascicules 88 et 89). J'y expose d'une manière assez complète les résultats d'application de la méthode de HARTREE aux électrons dans les métaux, puis la théorie de la conductibilité[1]). Je renvoie à ces fascicules pour plus de détails, mais j'espère que le présent résumé, et surtout le tableau synoptique des formules essentielles, aideront les lecteurs à la compréhension de ces délicats problèmes.

Signalons un intéressant travail de CHR. MÖLLER et M. S. PLESSET[2]) sur le traitement d'un système à nombreux électrons par une méthode d'approximations successives. Ces auteurs partent des formules de *Fock-Dirac* qui leur servent d'approximation d'ordre zéro. Ils calculent l'opérateur représentant la perturbation restante, et développent les approximations ultérieures. La première approximation donne une correction sur les fonctions d'onde, mais *aucune correction à l'énergie totale*, ni à la *densité électronique* totale. Sur ces deux grandeurs essentielles, il n'y aurait que des corrections du 2ème ordre, seulement; MÖLLER et PLESSET ont pu évaluer ces termes correctement.

Ces résultats confirment entièrement ceux de mes propres études; la disparition de la correction du 1er ordre est due aux propriétés de minimum de l'énergie totale, et à l'annulation des éléments de matrice correspondant au saut d'un électron, résultats caractéristiques de la méthode FOCK-DIRAC. On déduirait de là directement les conclusions de MÖLLER et PLESSET, en utilisant un procédé général d'approximation que j'ai donné au début du fascicule 71 des Actualités Scientifiques (HERMANN).

---

[1]) La théorie usuelle s'applique bien aux réseaux cubiques, cubiques centrés ou cubiques à faces centrées, qui sont tous des réseaux simples de BRAVAIS. Les métaux à réseau hexagonal ont un réseau avec base; ce cas introduit de nombreuses complications, qui n'ont encore été qu'incomplètement discutés.

[2]) Phys. Rev. **46**, 618 (1934).