



HAL
open science

Le champ self-consistent de Fock pour les électrons des métaux

L. Brillouin

► **To cite this version:**

L. Brillouin. Le champ self-consistent de Fock pour les électrons des métaux. Journal de Physique et le Radium, 1934, 5 (8), pp.413-418. <10.1051/jphysrad:0193400508041300>. <jpa-00233252>

HAL Id: jpa-00233252

<https://hal.science/jpa-00233252v1>

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.



HAL Authorization

LE CHAMP SELF-CONSISTENT DE FOCK POUR LES ÉLECTRONS DES MÉTAUX

Par L. BRILLOUIN.

Sommaire. — Dans les problèmes à nombreux électrons, comme la théorie des métaux, on a employé jusqu'à présent deux méthodes distinctes, l'une constitue une généralisation des calculs de Heitler et London, l'autre s'appuie sur le champ self-consistent de Hartree. Les raisonnements généraux montrent que la méthode de Hartree doit être préférée, mais qu'une approximation bien meilleure serait obtenue si l'on pouvait utiliser le champ self-consistent de Fock. Cet article constitue une discussion des équations de Fock appliquées aux électrons dans les métaux; on montre que cette méthode redonne exactement les mêmes résultats qualitatifs que la méthode de Hartree, si l'on n'omet pas le rôle très particulier des termes d'échange dans les formules de Hartree; la différence entre les deux méthodes n'apparaîtrait que dans des calculs numériques, mais les résultats généraux sont tout à fait semblables.

1. Les hypothèses faites sur les électrons dans les métaux. — Dans le développement de la théorie électronique des métaux, la plupart des auteurs se sont appuyés sur les hypothèses suivantes :

I. — On néglige les effets de couplage magnétique entre électrons, car on estime que ces termes sont contenus dans les calculs des self-inductions ou inductions mutuelles des divers circuits.

II. — On admet que l'on peut attribuer à chaque électron une onde partielle, indépendamment des autres électrons.

III. — Ces ondes électroniques partielles, on suppose qu'elles sont toutes régies par une même équation ondulatoire, du type de Schrödinger, où figure un potentiel électrostatique périodique U , reproduisant les périodicités et symétries de structure du réseau cristallin.

IV. — A chaque onde φ_i correspond ainsi une certaine énergie partielle E_i donnée par l'équation ondulatoire ci-dessus; on admet que l'énergie totale, pour l'ensemble des électrons, est la somme des énergies partielles

$$E_{\text{tot.}} = \sum_i E_i + C^{10} \quad (1)$$

Ces hypothèses qui semblaient assez raisonnables à première vue, ont été soumises à la critique; F. Bloch indiqua comment on pouvait justifier l'introduction du potentiel périodique, en le rattachant au champ self-consistent.

Dans plusieurs articles ou exposés, j'ai discuté cette application de la méthode du champ self-consistent aux électrons dans les métaux. La difficulté essentielle provient de ce que *les deux hypothèses III et IV sont incompatibles*. J'avais insisté sur ce fait, en m'appuyant sur les équations de Hartree; je pouvais alors justifier l'hypothèse III mais la condition IV n'était plus vraie. Je veux aujourd'hui reprendre la question au moyen des formules de Fock, qui représentent une meilleure approximation que celles de Hartree; l'hypothèse IV

sera vérifiée, sous certaines conditions, mais la condition III n'est plus remplie.

Lorsque j'examinai pour la première fois les équations de Fock, elles me parurent si compliquées que leur utilisation pratique semblait fort difficile. Je pus pourtant me convaincre, dès ce moment, qu'elles se résolvait au moyen d'ondes du type usuel dans les réseaux métalliques,

$$\psi = A(xyz) \exp 2\pi i(a.r) \quad (2)$$

ayant une amplitude A périodique comme le réseau.

Je n'avais guère pu aller plus loin que cette constatation, aussi n'avais-je pas publié ce résultat fragmentaire. J'ai repris récemment cette étude, d'après les mémoires de Dirac et Fock, et j'ai constaté que les équations peuvent se mettre sous une forme maniable, qui se prête à des démonstrations simples. J'ai dû, d'ailleurs, reprendre de très près la discussion des postulats de base, que les auteurs avaient négligé de préciser, et où subsistaient de sérieuses difficultés. Cet exposé détaillé a paru en deux fascicules n^{os} 159 et 160 de la collection des *Actualités scientifiques et industrielles* Hermann, Paris, 1934; on y trouvera les références et l'application au modèle d'atome de Thomas-Fermi. Je renverrai à ces deux brochures pour les démonstrations essentielles, et je donnerai ici l'application au problème des électrons dans les métaux (1).

2. La méthode de Hartree et ses difficultés. — Le champ self-consistent de Hartree se définit au

(1) Pour les références aux divers fascicules que j'ai publiés dans la collection des actualités scientifiques et industrielles, j'emploierai l'abréviation L. B. H. suivie du numéro du fascicule (n^o 15, 39, 71, 88, 89, 159 et 160).

J'aurai aussi à renvoyer aux articles du Journal de Physique, que j'indiquerai ainsi :

s. c. I.	<i>J. Phys.</i> , t. 3, (1932), p. 380.
s. c. II.	— t. 3, (1932), p. 365.
s. c. III.	— t. 4, (1933), p. 1.
s. c. IV.	— t. 4, (1933), p. 333.
s. c. V.	— t. 4, (1933), p. 677.

moyen d'un potentiel $U(x, y, z)$ dû aux actions électrostatiques de toutes les charges positives et de la distribution moyenne des charges négatives; cette dernière distribution est donnée par la densité

$$\rho(x, y, z) = \sum_i \psi_i \psi_i^* \quad (3)$$

de tous les électrons sur leurs ondes partielles ψ_i . On écrit alors une équation de Schrödinger

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta + U - E_{iH} \right) \psi_{iH} = 0. \quad (4)$$

Cette équation unique, avec un potentiel U , le même pour tous les électrons, régit toutes les ondes ψ_{iH} . Dans un réseau, on admet que U est périodique, on trouve alors des ondes ψ du type (2), qui donnent une densité négative (3) périodique; celle-ci, associée aux charges positives qui compensent la charge moyenne, redonne bien le potentiel périodique U d'où l'on est parti. On justifie donc l'hypothèse III; mais la condition IV n'est pas remplie; le coefficient E_{iH} de l'équation (4), que nous pouvons appeler énergie partielle de l'électron i , n'a en réalité aucun sens physique clair. L'énergie totale du système de N électrons n'est pas donnée par la somme des E_{iH} , mais comporte de grosses corrections.

$$E_{\text{tot.}} = \sum_i E_{iH} - (\text{correction électrostatique}) \\ - (\text{échanges}). \quad (5)$$

J'ai insisté, dans mes exposés antérieurs (1), sur cette formule et sur les complications qu'elle introduit. C'est surtout le dernier terme d'échanges qui est important; il contient le mécanisme du ferromagnétisme, et doit jouer un rôle dans la supraconductibilité.

Le sens de la formule (5) apparaît plus clairement si l'on étudie la variation d'énergie totale, lorsqu'un électron ($i = N$) est ajouté, sur l'onde ψ_N , à un système de $N - 1$ électrons laissés inchangés sur leurs ondes respectives $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{N-1}$.

On trouve alors une expression d'où la correction électrostatique s'élimine tandis que les termes d'échanges jouent un rôle essentiel

$$\Delta E_{\text{tot}} = E_N - \sum_i (a_i a_N | \mathcal{G} | a_N a_i) \quad (6)$$

le dernier terme, suivant une notation employée partout dans ces problèmes, représente le rôle des échanges; on trouvera la démonstration et la discussion de cette formule en S. C. IV, § 9 et plus simplement en L. B. H., 159 § 10.

L'expression (6) représente le niveau d'énergie pour le dernier électron (N); c'est la valeur du potentiel d'ionisation, ou travail nécessaire pour enlever cet électron; on voit que ce niveau d'énergie diffère de E_N par tous les termes d'échange; j'ai essayé, en S. C.

IV et V, de discuter le rôle de ces termes d'échange, dont la présence complique beaucoup les résultats.

3. Le champ self-consistent de Fock-Dirac. — Dans la méthode de Fock et Dirac, les spins interviennent en général d'une manière directe dans les équations; mais dans les problèmes de conductibilité des métaux, on pourra supposer que le spin résultant est nul, de sorte que les N électrons se partagent en $\frac{1}{2} N$ avec spins à gauche et $\frac{1}{2} N$ avec spins à droite, groupés

deux par deux sur des ondes ψ qui ne dépendent plus que des variables d'espace. Si l'on restreint ainsi la généralité du problème, on retrouve dans les équations de Fock une séparation complète des spins et des variables d'espace et les ondes $\psi(a, r)$ sont gouvernées par une équation

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta + U - \mathbf{A} - E_{iF} \right) \psi_{iF} = 0. \quad (7)$$

Je précise, par un indice F , les grandeurs calculées dans la théorie de Fock. Cette équation diffère de celle de Hartree (4) par l'adjonction d'un opérateur \mathbf{A} qui ne se réduit plus à un simple potentiel; c'est un opérateur intégral qui s'explique ainsi.

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{A} \psi_i &= \int (r | A | r') \psi_F(a_i, r') d\tau'. \\ (r | A | r') &= \frac{e^2}{|r - r'|} \sum_i^N \psi_F(a_k, r) \psi_{F^*}(a_k, r') \end{aligned} \right\} (8)$$

L'opérateur intégral \mathbf{A} possède un noyau $(r | A | r')$ hermitique qui tient compte des effets d'échanges; nous verrons un peu plus loin comment on peut l'évaluer, dans un réseau métallique, et le remplacer par un terme correctif du potentiel. L'équation (7) n'est plus du type simple de Schrödinger, à cause de l'opérateur \mathbf{A} ; nous échappons ainsi à l'hypothèse III; mais nous sommes certains, par les raisonnements généraux (L. B. H. 159) d'avoir une meilleure approximation, — et les évaluations énergétiques sont beaucoup plus claires que dans la méthode de Hartree. L'énergie totale n'est pas donnée par la somme des énergies partielles E_{iF} qui sont les valeurs propres de l'équation (7),

$$E_{\text{tot.}} = \sum_i E_{iF} - (\text{correction électrostatique}) \\ + (\text{correction aux échanges}). \quad (9)$$

Sur cette formule, le gain réalisé par rapport à Hartree n'apparaît guère; il en est tout autrement si l'on étudie la variation d'énergie totale, pour l'addition d'un électron supplémentaire ($n^\circ N$) à un système de $N - 1$ électrons

$$\Delta E_{\text{tot.}} = E_{NF}. \quad (10)$$

Les énergies partielles E_F obtenues dans l'équation

(1) L. B. H. n° 71 et 88; s. c. II, IV et V.

de Fock (7) donnent donc directement les niveaux d'énergie électroniques (L. B. H., 159, § 10). Si l'on étudie diverses répartitions des électrons, qui ne diffèrent les uns des autres que par des déplacements d'un petit nombre des électrons, on pourra admettre que la formule (10) s'applique à ces quelques électrons et utiliser une relation du type.

$$E_{\text{tot.}} = \sum_i E_{i,F} + C^{\text{te}} \quad (14)$$

C'est dire que si l'on compare des répartitions peu différentes les unes des autres, les termes correctifs dans l'énergie totale (9) restent presque constants; il n'y a à les évaluer en détail que si l'on veut comparer des répartitions électroniques très différentes les unes des autres.

Moyennant ces précautions, la formule (14) nous suffit à justifier l'hypothèse IV de la théorie des métaux. Mais l'hypothèse III n'est plus exacte, car l'équation (7) de Fock ne se réduit pas à une équation ordinaire de Schrödinger. Nous allons l'étudier d'un peu plus près, et voir ce que l'on peut dire sur la forme de ses solutions ψ_F et sur l'allure des énergies partielles $E_{i,F}$.

4. L'équation de Fock pour les métaux. — Supposons le métal constitué par un réseau ionique dans lequel se meuvent les électrons; les ondes ψ de ceux-ci sont régies par l'équation (7), et nous voulons montrer que cette équation admet des solutions du type (2). Une telle forme d'onde donne un potentiel U périodique; pour notre démonstration, il suffira de prouver que l'opération $\mathbf{A}\psi$ se réduit aussi à l'intro-

duction d'un potentiel périodique auxiliaire D , suivant le schéma.

$$\mathbf{A}\psi_i = \int (r|A|r')\psi(a_i, r')d\tau' = D_i(x, y, z)\psi(a_i, r). \quad (12)$$

Nous trouverons pour D_i une fonction périodique des coordonnées, de sorte que notre équation (7) de Fock se ramène à une équation de Schrödinger usuelle (analogue à 4) où figurerait un nouveau potentiel

$$U'_i = U - D_i.$$

La différence essentielle avec l'équation (4) de Hartree, c'est que ce nouveau potentiel U'_i n'est pas fixe, le même pour toutes les ondes; le potentiel U'_i contient les nombres quantiques a_i de l'onde ψ_i que l'on recherche; il est différent pour chacune des ondes, et cette variation se répercutera sur les niveaux d'énergies $E_{i,F}$ de l'équation (7) de Fock.

En tous cas, notre équation (7) étant ramenée à la forme Schrödinger avec un potentiel périodique U'_i , admet une solution du type (2), ce qui nous donne un premier renseignement intéressant.

Prenons donc le calcul de l'expression (12) avec des ondes ψ du type (2); nous avons, par la définition (8)

$$\mathbf{A}\psi_i = \sum_k \frac{N}{2} \int \frac{\varepsilon^2}{|r-r'|} \psi(a_k, r) \psi^*(a_k, r') \psi(a_i, r') d\tau'.$$

Mais, d'après (2)

$$\psi(a_i, r') = \psi(a_i, r) \frac{A(a_i, r')}{A(a_i, r)} \exp[2\pi i(a_i(r' - r))]$$

L'opération $\mathbf{A}\psi_i$ se met donc sous la forme (12), en posant

$$\begin{aligned} D_i(r) &= \sum_k \frac{N}{2} \int \frac{\varepsilon^2}{|r-r'|} \psi(a_k, r) \psi^*(a_k, r') \frac{A(a_i, r')}{A(a_i, r)} \exp[2\pi i(a_i(r' - r))] d\tau' \\ &= \sum_k \frac{N}{2} \frac{A(a_k, r)}{A(a_i, r)} \exp[2\pi i(a_k - a_i).r] \int \frac{\varepsilon^2}{|r-r'|} A^*(a_k, r') A(a_i, r') \exp[2\pi i(a_i - a_k).r'] d\tau' \end{aligned} \quad (13)$$

en remplaçant tous les ψ par des expressions (2).

L'intégrale représente le potentiel de Coulomb d'une densité σ de la forme

$$\sigma_{ki}(r') = \varepsilon^2 A^*(a_k, r') A(a_i, r') \exp[2\pi i(a_i - a_k).r'].$$

Ce potentiel Φ , en un point r , aura donc une expression du type

$$\Phi_{ki}(r) = B_{ki}(r) \exp[2\pi i(a_i - a_k).r]. \quad (14)$$

B étant une fonction périodique; on trouverait facilement la valeur de Φ en développant les A (qui sont des fonctions périodiques) en séries trigonométriques, et résolvant la relation de Poisson

$$\Delta \Phi = -4\pi\sigma$$

on obtient ainsi pour Φ une expression du type (14), que l'on portera dans (13); les exponentielles se compensent et il reste

$$D_i(r) = \sum_k \frac{N}{2} \frac{A(a_k, r)}{A(a_i, r)} B_{ki}(r). \quad (15)$$

Les A et B étant périodiques, D_i l'est aussi; tout revient donc à l'adjonction d'un *potentiel auxiliaire D représentant les effets d'échange*; ce potentiel est périodique, comme le réseau, mais différent pour chaque onde ψ .

Il semble assez délicat de préciser la forme de ce potentiel des échanges; prenons un cas particulier, et supposons des électrons véritablement libres, représentés par des ondes d'amplitudes constantes

$$A = V^{-\frac{1}{2}}$$

$$\sigma_{ki} = \varepsilon^2 V^{-1} \exp[2\pi i(a_i - a_k).r']$$

$$\Phi_{ki} = \frac{\varepsilon^2}{\pi V |a_i - a_k|^2} \exp[2\pi i(a_i - a_k).r]$$

$$D_i(r) = \sum_k^{\frac{N}{2}} \frac{\varepsilon^2}{\pi V |a_i - a_k|^2}. \quad (16)$$

Chaque onde est caractérisée par un vecteur \vec{a}_i (de longueur $\frac{1}{\lambda_i} = \frac{p_i}{h}$) et se représente par un point figuratif, dans l'espace $\vec{a}_i (a_i, b_i, c_i)$. Nous supposons que les ondes occupées par les électrons sont toutes celles dont les points figuratifs sont situés à l'intérieur d'une sphère de rayon ρ' (fig. 1), c'est une hypothèse

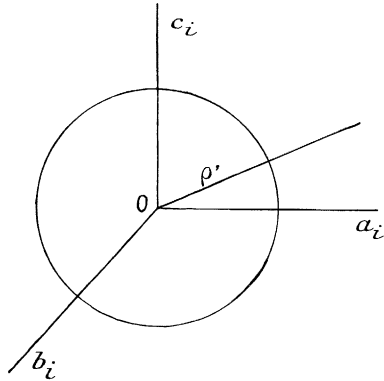


Fig. 1.

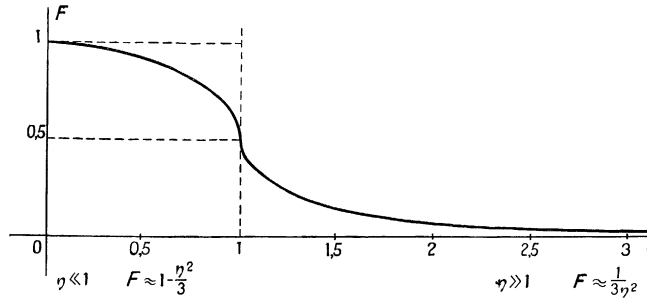


Fig. 2.

5. **Les niveaux d'énergie.** — L'équation de Fock se ramenant à un type très voisin de celui de Hartree, on voit immédiatement que les caractères généraux de la solution sont conservés : l'existence des discontinuités d'énergie, la subdivision de l'extension en moments (ou de l'espace a_i, b_i, c_i) en zones, tout cela se retrouvera inaltéré. Le seul changement portera sur la forme de la courbe donnant l'énergie E_i en fonction du nombre quantique a_i . L'équation de Hartree, avec son potentiel U périodique, le même pour toutes les ondes, donnait une énergie partielle E_i représentée par une

$$-(a_i | D_i | a_i) = - \sum_k^{\frac{N}{2}} \int d\tau \int d\tau' \frac{\varepsilon^2}{|r - r'|} \psi_F(a_k, r) \psi_F^*(a_i, r) \psi_F(a_i, r') \psi_F^*(a_k, r') = - \sum_k^{\frac{N}{2}} (a_i a_k | \mathcal{G} | a_k a_i) \quad (18)$$

On retrouve ici des intégrales d'échange ayant même aspect que dans la méthode de Hartree (éq. 6); elles

courante dans ces questions ; le calcul de la sommation, dans la formule précédente, est alors identique à celui que j'ai déjà donné, dans un article où j'étudiais le rôle des échanges entre électrons libres [S. C. II, éq. 6 à 16] et donne

$$\left. \begin{aligned} D_i(r) &= 4\varepsilon^2 \rho' F(\eta) \quad \text{avec} \quad \eta = \frac{|a_i|}{\rho'} \\ F(\eta) &= \frac{1}{2} + \frac{1 - \eta^2}{4\eta} \log \frac{1 + \eta}{|1 - \eta|} \end{aligned} \right\} (17)$$

$|a_i|$ représente la longueur du vecteur \vec{a}_i . Ce calcul se retrouve dans divers problèmes d'échange ; Dirac et F. Bloch ont déjà rencontré cette fonction F qui apparaît aussi dans mon exposé [L. B. H., 160, éq. 52] ; la fonction F a une variation très caractéristique, représentée sur la figure 2. Elle part de 1, pour η très petit, c'est-à-dire pour des ondes de très grandes longueurs d'onde ; au voisinage de $\eta = 1$, c'est-à-dire pour des ondes dont le vecteur \vec{a}_i est voisin de la limite ρ' de la distribution, la fonction F décroît très vite, avec une tangente verticale ; elle tombe ensuite assez rapidement à zéro lorsque η augmente. Nous remarquons sur la formule (17) que, pour des électrons libres, le potentiel correctif D_i est indépendant de la position r , donc constant dans l'espace.

courbe du type tracé en pointillé sur la figure 3. L'équation de Fock contient en surplus le potentiel d'échanges D_i , qui nous fournira dans l'énergie une contribution négative.

$$-(a_i | D_i | a_i) = - \int D_i(r) \psi_F^*(a_i, r) \psi_F(a_i, r) d\tau.$$

A titre d'exemple, prenons la valeur (17) relative à des électrons libres : cette valeur étant constante dans l'espace, c'est simplement un terme D_i que nous avons à retrancher. Dans le cas général, la formule (13), nous donne une contribution

ne différeront des intégrales de Hartree que par le remplacement des ondes ψ_H de Hartree par celles ψ_F

de Fock, régies par l'équation (7). Si nous savions réellement former les ondes ψ , cela serait une modification sensible des résultats; mais nous ne connaissons guère que la forme générale de ces ondes, de sorte qu'il est difficile d'apprécier l'étendue de la correction ainsi introduite.

Admettons, pour un premier examen, que les termes d'échange nous donnent une contribution de l'ordre de grandeur de (17). C'est un résultat assez plausible, car les échanges ne jouent un rôle important qu'entre des ondes ayant des nombres quantiques a_i et a_k très voisins. (Cf. éq. 16.) Ces ondes auront alors des amplitudes $A(a_i, r)$ et $A(a_k, r)$, peu différentes, et leur interaction différera peu de celle que donnent des amplitudes constantes; les intégrales (18) ne sont en effet pas beaucoup modifiées.

Pour $|a_i| > \rho'$, la correction D est très petite; les niveaux d'énergie E_{iF} de Fock différeront peu de ceux de la courbe I (fig. 3), supposée tracée pour l'équation de Hartree (4).

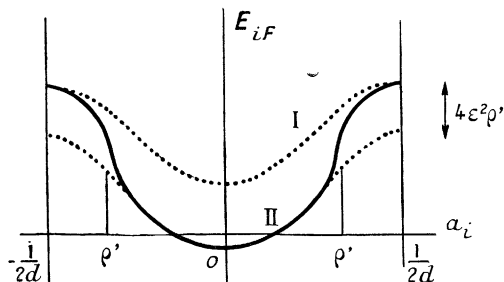


Fig. 3.

Au voisinage de $|a_i| = \rho'$, nous aurons une décroissance rapide de l'énergie, due à la brusque croissance de F (fig. 2); pour $|a_i| < \rho'$ notre courbe se rapprochera de la courbe II, située à une distance $4\epsilon^2\rho'$ en dessous de I, car F sera peu différent de 1 dans l'équation (17).

Le résultat qualitatif sera celui de la figure 3, avec une assez brusque baisse de l'énergie E_i pour les ondes situées au voisinage de la limite ρ' qui sépare les ondes remplies d'électrons de celles qui n'en portent aucun. Au total, nous retrouvons ainsi des résultats très semblables à ceux que j'ai indiqués dans un article récent (S. C. V., p. 679, 680) où je raisonnais sur les équations de Hartree.

Tant qu'on s'en tient aux résultats qualitatifs, les équations de Fock ne fournissent pas grand'chose de plus que les formules de Hartree, pourvu qu'on n'oublie pas de tenir compte du rôle très particulier que jouent les termes d'échange, dans le calcul de l'énergie totale de Hartree.

6. Les courants électriques; le magnétisme.

— Nous avons N électrons, répartis sur des ondes ψ caractérisées par des nombres quantiques $a_1, a_2, \dots, a_k, \dots$

$\rightarrow a_N$. Ces ondes seront les ψ_H de la méthode de Hartree ou bien les ψ_F de Fock. A chaque onde correspond un courant partiel.

$$j_x(a_k) = \frac{eh}{4\pi mi} \left[\psi^*(a_k) \frac{\partial}{\partial x} \psi(a_k) - \psi(a_k) \frac{\partial}{\partial x} \psi^*(a_k) \right]. \quad (19)$$

Suivant que nous introduirons dans (19) les ondes de Hartree ou de Fock, nous obtiendrons des courants très différents. *Les courants partiels diffèrent beaucoup, mais le courant résultant total est presque inaltéré.*

$$I_{tot.x} = \sum_{a_k}^N j_{xF}(a_k) \approx \sum_{a_k}^N j_{xH}(a_k). \quad (20)$$

Quand on fait la somme sur tous les électrons, le courant total est donné avec une bonne approximation par les courants partiels j_F calculés avec les ondes de Fock; mais il se trouve que les ondes de Hartree conduisent à un résultat très peu différent. Cela tient au fait que les termes d'échange ne jouent presque aucun rôle dans l'évaluation du courant total. J'ai souligné ce fait antérieurement [S. C. IV, p. 353 et p. 364] en le rattachant à une démonstration générale de F. Bloch, d'après laquelle le courant total est donné par

$$I_{tot.x} = \frac{e}{h} \frac{\partial E_{tot.}}{\partial \alpha}. \quad (21)$$

Dans cette formule, on suppose que tous les nombres quantiques a_k de tous les électrons sont augmentés d'une même valeur α ; c'est dire qu'on transporte toute la répartition, dans l'espace \vec{a}_k , d'une longueur α parallèlement à Ox . Les termes d'échange ne dépendent guère que de la distance $|a_i - a_k|$ comme on le voit en (16), par exemple; ce résultat, rigoureux pour des électrons libres est encore très approché pour des électrons demi-liés; pour les ondes de Fock, le glissement $\delta\alpha$ donne une variation d'énergie

$$\delta E_{tot.} = \sum_k \delta E_{kF} \quad (22)$$

d'après la formule (14); d'autre part, la dérivée $\frac{\partial E_{kF}}{\partial \alpha}$ redonne le courant j_{xF} , de sorte que la formule de Bloch (21) se réduit bien à (20). Pour les ondes de Hartree, on a

$$\delta E_{tot.} = \sum_k \delta E_{kH} - \delta(\text{termes d'échange}) \quad (23)$$

d'après (5); mais les termes d'échange sont très peu modifiés par le glissement d'ensemble, et les $\frac{\partial E_{kH}}{\partial \alpha}$ redonnent les courants j_{xH} , ce qui justifie la seconde partie de la relation (20).

En résumé, les calculs peuvent se faire, sur la base des équations de Fock-Dirac; on est sûr d'obtenir ainsi

une bien meilleure approximation qu'avec la méthode de Hartree, car les démonstrations générales (L. B. H., 169), montrent que la méthode de Fock annule un grand nombre d'éléments non diagonaux de la matrice d'énergie (tous les éléments correspondant au saut d'un électron sont nuls). Lorsqu'on discute les résultats généraux de la théorie des métaux, en s'appuyant sur les formules de Fock, on retrouve à très peu près les mêmes caractères qu'avec la méthode Hartree (à condition de n'avoir pas omis le rôle des échanges chez Hartree). La différence des deux méthodes n'apparaîtrait que dans des calculs numériques. Il ne semble donc pas qu'en perfectionnant les approximations, on puisse changer grand'chose aux résultats théoriques obtenus jusqu'à présent. Dans certains problèmes de magnétisme, on a utilisé des méthodes différentes de celles de Hartree et Fock, car on a raisonné par extrapolation des calculs de Heitler et London; ces dernières recherches me paraissent moins sûres que celles basées sur le champ self-consistent; les démonstrations générales (L. B. H., 71 et 169) prouvent en effet que l'approximation la meilleure ne peut s'obtenir qu'au moyen du champ self-consistent de Fock.

Dans un article sur le magnétisme des électrons

libres (S. C. II., p. 580), je discutais l'extension possible des résultats au cas d'électrons dans un réseau cristallin, et je m'inquiétais du rôle que pourraient jouer les éléments de matrice correspondant au saut d'un des électrons d'une onde $\psi(a_k)$ à une autre onde $\psi(a'_k)$. Ces transitions sont complètement annulées avec le champ self-consistent de Fock, — et ce résultat a été obtenu sans produire de modifications essentielles dans le cadre de la théorie. Les propriétés magnétiques des électrons demi-libres dans un réseau ne différeront pas sensiblement de celles que F. Bloch avait obtenues pour des électrons vraiment libres; le ferromagnétisme ne pourrait s'obtenir que pour des réseaux à grande constante réticulaire d , ce qui n'est pas conforme aux faits. On doit donc penser qu'en réalité le ferromagnétisme n'est pas dû aux électrons de conduction, mais à des couches incomplètes internes, dans les ions du réseau; c'est aussi ce qu'indique une remarque que j'avais faite au Congrès de Chimie-Physique d'octobre 1933, au moment de la discussion du rapport de F. Bloch. [*Actualités scientifiques et industrielles*, n° 86, Hermann, Paris, 1934.]

Manuscrit reçu le 5 juin 1934.