LES FLUX ELECTRONIQUES DANS LES PROBLEMES A PLUSIEURS ELECTRONS

Par J. WINTER.

Sommaire. — Les définitions de la densité et du flux en mécanique ondulatoire sont bien connues ⁽¹⁾. La question étudiée ici est la suivante : Lorsqu'on considère un problème à n électrons, comment les sommes de termes dont l'introduction est rendue nécessaire par le principe de Pauli, vont-elles influencer sur l'expression du flux? Nous verrons qu'à l'approximation zéro il n'y a rien à modifier, mais qu'en première approximation il y a lieu d'ajouter des termes correctifs.

Définitions de la densité et du flux. — La théorie électronique des métaux nous oblige, en effet, à considérer des flux dus à un grand nombre d'électrons, obéissant à la statistique de Fermi-Pauli. Ecrivons d'abord l'expression de la force vive

$$T = \frac{m}{2} \sum \left(\frac{dq_i}{dt} \right)^2$$

où l'on considère n électrons rapportés à des coordonnées cartésiennes dans un espace de configuration à $3n$ dimensions (m masse de l'électron). L'équation de Schrödinger s'écrit alors

$$\frac{1}{m} \Delta_{(n)} \Psi - \frac{8\pi^2}{h^2} F(q_i, t) \Psi = \frac{4\pi i}{h} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1)$$

$\Delta_{(n)}$ désigne ici le Laplacien dans l'espace de configuration à $3n$ dimensions c'est-à-dire $\sum \frac{\partial^2}{\partial q_i^2}$.

L'énergie potentielle F contient les termes d'interaction. Si l'on écrit l'équation conjuguée (1'), si l'on multiplie (1) par Ψ^* et (1') par Ψ , on obtient

$$\begin{aligned} \frac{4\pi i m}{h} \frac{\partial}{\partial t} (\Psi \Psi^*) &= \Psi^* \Delta_{(n)} \Psi - \Psi \Delta_{(n)} \Psi^* \\ &= \text{Div} (\Psi^* \text{grad } \Psi - \Psi \text{grad } \Psi^*) \end{aligned} \quad (2)$$

L'équation (2) a la forme usuelle de l'équation d'un flux incompressible; donc on peut définir la densité et le flux dans l'espace de configuration : $\Psi \Psi^* dV_{3n}$ sera la densité associée à l'élément de volume dV_{3n} . On pourra définir dV_{3n} par un point P_{3n} , de l'espace de configuration, ou par n points p définis dans chacun des sous-espaces associés à un électron.

$$\Psi(P_{3n}) \Psi^*(P_{3n}) dV_{3n} = \Psi(p_1, p_2, \dots, p_n) \Psi^*(p_1, p_2, \dots, p_n) dv_1 \times dv_2 \dots dv_n.$$

De même, on pourra associer un flux à tout élément de surface de l'espace de configuration, qui aura $3n - 1$ dimensions. Cet élément de surface pourra être défini par un point P_{3n} et par une direction normale $\vec{N}_{(3n)}$. Si dS_{3n-1} désigne l'élément normal à $\vec{N}_{(3n)}$, on aura comme élément de flux (au facteur $\frac{h}{4\pi i m}$ près)

$$\left\{ \Psi^*(P_{3n}) \frac{\partial \Psi(P_{3n})}{\partial \vec{N}_{(3n)}} - \Psi(P_{3n}) \frac{\partial \Psi^*(P_{3n})}{\partial \vec{N}_{(3n)}} \right\} dS_{3n-1} \quad (3)$$

⁽¹⁾ Voir *Les principes de la quantification dans la nouvelle mécanique* par L. de BROGLIE p. 37 et suivantes, (Paris 1932).

Passage à l'espace ordinaire. — Ces définitions n'ont de sens *que* dans l'espace de configuration à $3n$ dimensions. On *n'a pas le droit* de diminuer le nombre des variables d'intégration.

Mais nous allons voir que, moyennant 2 hypothèses A, B, il est possible de définir une densité et un flux dans un espace à 3 dimensions qui sera l'espace physique ordinaire.

A. Principe de Pauli. — Ψ à la forme

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \dots & \varphi_1(x_n) \\ \varphi_2(x_1) & & \\ \vdots & & \\ \varphi_n(x_1) & \dots & \varphi_n(x_n) \end{vmatrix}$$

(notations usuelles). (Il faut admettre, en plus du principe d'antisymétrie, que chaque terme de Ψ se décompose en un produit de fonctions n'intéressant chacune qu'un sous-espace correspondant à un électron).

B. Les fonctions $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$, dans un même sous-espace sont orthogonales. —

a. *Définition de la densité dans l'espace ordinaire.* — A l'élément dv de l'espace physique nous associerons l'élément dV_{3n} ainsi défini : $dV_{3n} =$ produit des sous-espaces entiers, depuis (2) jusqu'à $(n) \times$ élément dv pris dans le sous-espace (1).

En vertu de A, l'indice de sous-espace privilégié ne jouera pas de rôle. Nous aurons ainsi la probabilité d'avoir l'électron (1) dans l'élément dv , les autres électrons étant n'importe où. Il faudra multiplier le résultat par n pour tenir compte des autres électrons. (L'élément dv étant infiniment petit, on peut négliger les probabilités de coïncidences.)

Calcul :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_P \prod_{i=1}^n \varphi_{Pi}(x_i) (-1)^P. \quad (4)$$

(P permutation des n premiers entiers, Pi , ce que devient i par P , $(-1)^P = \pm 1$ selon parité ou imparité de P .)

$$\Psi \Psi^* dv = \frac{n}{n!} dv_1 \int_{(2)} \int_{(3)} \dots \int_{(n)} dv_2, dv_3, \dots, dv_n \cdot \left\{ \sum_P \prod_{i=1}^n \varphi_{Pi}(x_i) (-1)^P \right\} \left\{ \dots \right\}^*.$$

En vertu de B/, on aura 0 pour tous les termes du produit ne correspondant pas au même P . Il restera, en vertu de la normalisation, et comme les $(-1)^P$ se compenseront :

$$\Psi \Psi^* dv = \frac{n \times (n-1)!}{n!} (\varphi_1 \varphi_1^* + \varphi_2 \varphi_2^* + \dots + \varphi_n \varphi_n^*) dv. \quad (5)$$

(On peut cesser d'écrire l'indice (1) du sous-espace choisi; toutes les fonctions φ sont prises au même point P.) On voit que le coefficient numérique s'élimine, ce qui peut être considéré comme une justification du facteur de normalisation dans (4).

b) *Définition du flux dans l'espace ordinaire.* — A l'élément de surface ds de l'espace physique nous associerons l'élément dS_{3n-1} ainsi défini : $dS_{3n-1} =$ produit des sous-espaces entiers, depuis (2) jusqu'à $(n) \times$ élément ds , pris dans (1).

A la direction normale $\vec{n}$, correspondra une direction normale $\vec{N}_1$ contenue dans le sous-espace (1) et, par conséquent, orthogonale à tous les autres sous-espaces. Il faudra encore comme dans a/, multiplier par n , nombre des électrons, pour tenir compte du rôle des autres électrons.

Calcul :

$$\left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial n} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial n} \right) ds = \frac{n}{n!} ds, \int_{(2)} \int_{(3)} \dots \int_{(n)} dv_2 \cdot dv_3 \dots dv. \quad (6)$$

$$\left\{ \sum_P \prod_{i=1}^n (-1)^P \varphi_{P_i}^*(x_i) \cdot \sum_P \prod_{i=2}^n (-1)^P \varphi_{P_i}(x_i) \frac{\partial}{\partial N_1} \varphi_{P_1} \right. \\ \left. - \sum_P \dots \sum_P \prod_{i=2}^n (-1)^P \varphi_{P_i}^*(x_i) \frac{\partial}{\partial N_1} \varphi_{P_1}^*(x_1) \right\}$$

on obtient comme pour a) :

$$\left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial n} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial n} \right) ds = \left\{ \left(\varphi_1 \frac{\partial \varphi_2}{\partial n} - \varphi_1 \frac{\partial \varphi_1^*}{\partial n} \right) + \left(\varphi_2^* \frac{\partial \varphi_2}{\partial n} - \varphi_2 \frac{\partial \varphi_2^*}{\partial n} \right) \right. \\ \left. + \dots + \left(\varphi_n^* \frac{\partial \varphi_n}{\partial n} - \varphi_n \frac{\partial \varphi_n^*}{\partial n} \right) \right\}$$

Toutes les fonctions sont prises au point p , on peut écrire $\frac{\partial}{\partial n}$ au lieu de $\frac{\partial}{\partial N_1}$.

Il n'y a pas de termes d'échange dans l'expression du flux. Cela tient au fait que dans l'espace de configuration, le flux est associé à un élément de surface *quelconque* à $3n - 1$ dimensions, et que pour passer à l'espace physique, on définit cet élément ainsi : On prendra un élément de surface dans un sous-espace déterminé, et on le multipliera par des éléments de *volume* dans tous les autres sous-espaces. Dans a), en intégrant dans tous les sous-espaces sauf un, on a défini une densité pour *un* électron, les autres étant n'importe où. Ici, de même, on définira un flux pour un électron, les autres électrons étant n'importe où.

Termes correctifs. — Dans quelles conditions peut-on se contenter du calcul précédent? Dans quel cas les hypothèses A et B qui nous ont servi de base sont-elles suffisantes?

Elles seraient rigoureusement exactes si l'on se contentait de juxtaposer n électrons *sans interaction*. Lorsqu'on tient compte des interactions, que devient la solution définitive?

Si l'on admet que les interactions sont petites, on peut appliquer la méthode usuelle de Schrödinger : on supposera d'abord qu'il n'y a pas d'interaction. On aura ainsi l'*approximation 0*, ci-dessus calculée. Puis, supposant les interactions petites, comparées aux termes principaux (laplaciens et champs connus), on se bornera aux termes du premier ordre. On obtiendra ainsi l'*approximation 1*.

Il faudra ajouter au déterminant A des termes correctifs, obtenus en calculant les éléments de matrice de la perturbation qui est ici l'interaction des électrons. On obtiendra

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} C_0 \sum_P \prod_{i=1}^n \varphi_{P_i}(x_i) (-1)^P + \frac{C}{\sqrt{n!}} \sum_P \prod_{i=1}^n \varphi'_{P_i} (-1)^P \\ + \frac{D}{\sqrt{n!}} \sum_P \prod_{i=1}^n \varphi''_{P_i} (-1)^P + \dots$$

C_0 est un coefficient de module voisin de 1.

C, D , sont les coefficients obtenus à partir d'éléments de matrice correspondant au Ψ initial d'une part, et à un certain autre Ψ d'autre part, défini par un autre groupe de valeurs

propres et de fonctions propres : $\varphi'_{(1)}, \varphi'_{(2)}, \dots \dots \varphi'_{(n)}$ pour C , $\varphi''_{(1)}, \varphi''_{(2)}, \dots$ pour D , etc... Il est inutile ici de pousser à l'approximation 2. On se trouve en présence d'une méthode de calcul qui peut être valable si les interactions électroniques compensent à peu près; mais encore faut-il le justifier à l'aide des données, dans chaque application.

Appliquons nos définitions précédentes de la densité et du flux à la nouvelle valeur de Ψ . Nous obtiendrons une grande simplification du fait qu'au cours de l'intégration dans les espaces (2) — — (n), on aura toujours 0, à moins que l'on ait les mêmes valeurs propres dans chacun d'eux. Le Ψ initial ne pourra donc donner de termes d'interaction qu'avec des Ψ finaux (définissant les éléments de matrice) qui n'en diffèrent que par *une seule* valeur propre. Nous pourrons alors désigner les C, D , par la lettre C_{ik} : i représentant la valeur propre initiale variée, qui varie de 1 à n , et k représentant la valeur finale, qui peut être quelconque, mais différente des valeurs initiales (Symbole Σ'). On obtient en négligeant les termes en C_{ik}^2 :

$$\Psi^* \Psi^* dv = \sum_{i=1}^n \sum_k^{\infty} \{ C_0 C_{ik}^* \varphi_i \varphi_k^* + C_0^* C_{ik} \varphi_i^* \varphi_k \} dv + \text{Approx}(0)$$

$$\left(\Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial n} - \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial n} \right) ds = \sum_{i=1}^n \sum_k^{\infty} \left\{ C_0 C_{ik}^* \varphi_i \frac{\partial \varphi_k^*}{\partial n} + C_0^* C_{ik} \varphi_k \frac{\partial \varphi_i^*}{\partial n} - C_0 C_{ik}^* \varphi_k \frac{\partial \varphi_i^*}{\partial n} - C_0^* C_{ik} \varphi_i^* \frac{\partial \varphi_k}{\partial n} \right\} ds + \text{Approx}(0).$$

(Le coefficient C_0 peut être pris égal à 1). On a d'autre part

$$C_{ik} = \frac{1}{E_k - E_i} \int \varphi_1 \varphi_1^* \cdot \varphi_{(2)} \varphi_{(2)}^* \dots \varphi_i(x_i) \varphi_k^*(x_i) \dots \varphi_n(x_n) \varphi_n^*(x_n) \left\{ \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \dots + \frac{1}{r_{ij}} + \dots \frac{1}{r_{n-1, n}} \right\} dv_{1,1} dv_2 \dots dv_n \quad (1).$$

Tous les termes pour lesquels les indices de r sont différents de i s'annulent, à cause du produit $\varphi_i \varphi_k$ à intégrer dans l'espace x_i . Il reste

$$C_{ik} = \frac{1}{E_k - E_i} \sum_{l(\neq i)=1}^n \int \varphi_l(x_l) \varphi_l^*(x_l) \varphi_i(x_i) \varphi_k^*(x_i) \cdot \frac{1}{r_{il}} dv_i dv_l. \quad (6)$$

Cette question nous a été suggérée par M. L. Brillouin, ce dont nous le remercions vivement.

(*) Les E sont les valeurs propres de l'énergie totale, les r_{12} sont les distances mutuelles des électrons.

Manuscrit reçu le 22 juillet 1933.