

## STRUCTURE QUANTIQUE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE

LOUIS KAISER

Laboratoire de Physique Statistique, Centre Universitaire de Perpignan,  
Avenue de Villeneuve—66000 Perpignan, France

(Reçu le 10 Juillet 1974)

**Résumé**—L'introduction d'une algèbre de nombres mixtes conduit à une loi de variation de la conductivité thermique des métaux en fonction de leur numéro atomique qui est vérifiée par les données de l'expérience.

L'usage d'espaces abstraits, construits à partir des degrés de liberté quantiques de l'électron, permet le calcul de la conductivité des métaux à partir de leur configuration électronique. Les résultats sont bien vérifiés par l'expérience.

### NOTATIONS

- $g$ , coefficient associé aux produits tensoriels;
- $t$ , combinaison linéaires des produits tensoriels;
- $T$ , triplet de valeurs macroscopiques;
- $\alpha_i$ , ensemble de grandeurs microscopiques ( $i = 1, 2, 3$ );
- $\phi = Z + \eta\lambda$ , nombre mixte (numéro atomique:  $Z$ ; conductivité  $\lambda$ ; tel que  $\eta^2 = 0$ );
- $\mu$ , matrice de mesure;
- $\omega$ , =  $v(2l+1)$ , orientabilité pour  $v$  électrons de nombre quantique azimutal  $l$ ;
- $\Omega$ , =  $\{\omega\}$ , espace des vecteurs  $\omega$  (vecteur de module  $\omega$ );
- $\rho(\phi)$ , notation pour  $(\lambda/Z)$ ;
- $\sigma \otimes \tau$ , produit tensoriel de matrice de Pauli ( $\sigma$ ) et de matrices ( $\tau$ ) introduites dans le texte;
- $\theta$ , =  $t\phi\mu$ , résultat de l'opération  $\phi$  (proposée dans le texte) entre  $t$  et  $\mu$ ;
- $\Theta$ , =  $\{\theta_i\}$ , espace des vecteurs  $\theta_i$  de composantes  $\theta_i = t_i\phi\mu$ .

(iii) Nous devons également considérer l'ensemble  $\alpha_2$  de grandeurs microscopiques qui sont à la fois accessibles et susceptibles d'entrer en combinaisons destructives à l'échelle corpusculaire. Ce sont les grandeurs partiellement accessibles à l'état statistique.

A la multiplicité microscopique nous devons associer l'état statistique unique. A cet effet, considérons la correspondance:

$$\{\alpha_i\} \equiv \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \eta\alpha_2 \\ \alpha_3 \end{pmatrix} \equiv T.$$

Dans le triplet  $T$  des valeurs numériques de l'état macroscopique:

(1) Le nombre 0 résulte du fait que les grandeurs  $\alpha_3$  sont strictement inaccessibles à nos mesures, par définition.

(2)  $\alpha_1$  désigne une valeur numérique associée à l'ensemble  $\alpha_1$  des grandeurs strictement accessibles.

(3) Le symbole  $\eta$  permet de traduire l'accessibilité partielle des grandeurs  $\alpha_2$ , comme nous allons le voir.

Au sujet de la réduction possible des grandeurs  $\alpha_2$ ,  $\alpha'_2$  en grandeurs  $\alpha_3$ , par combinaison destructive dans la classe  $\alpha_2$ , on doit avoir mathématiquement, en valeurs macroscopiques associées:

$$\eta_3 \alpha_3 = \eta \alpha_2 \cdot \eta \alpha'_2 \tag{1}$$

où le symbole  $\eta_3$  se définit dans la correspondance  $\{\alpha_i\} \rightarrow T$  par  $\alpha_3 \rightarrow \eta_3 \alpha_3$ , tel que  $\eta_3 = 0$ . (Parallèlement, on aurait  $\eta_1 = 1$ ;  $\eta_2 = \eta$ .)

Soit, en effectuant dans (1) l'opération:

$$\eta_3 \alpha_3 = \eta^2 \cdot \alpha_2 \alpha'_2$$

Ceci entraîne l'identification:

$$\alpha_2 \alpha'_2 \equiv \alpha_3; \quad \eta^2 = \eta_3$$

D'où la relation fondamentale:

$$\boxed{\eta^2 = 0} \tag{2}$$

LES VUES récentes [1-3] sur le traitement quantique de la conduction par gaz d'électrons vérifiant la statistique de Fermi-Dirac aboutissent à souligner la difficulté des théories à exprimer l'interaction de l'électron avec le milieu corpusculaire. A ce sujet, nous allons envisager un classement des grandeurs de l'infiniment petit.

### 1. SIGNIFICATION STATISTIQUE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE

#### 1.1. Classes d'accessibilité et nombres mixtes

Distinguons les grandeurs de l'état microscopique par leur degré d'accessibilité à nos mesures:

(i) Certaines grandeurs microscopiques sont susceptibles d'apparaître sur le plan de nos mesures. Elles constituent un ensemble  $\alpha_1$  de grandeurs strictement accessibles à l'état macroscopique.

(ii) Il existe également un ensemble  $\alpha_3$  de variables microscopiques qui n'apparaissent pas dans l'état statistique: elles sont strictement inaccessibles à notre échelle.

avec la condition d'accessibilité (possible) de  $\alpha_2$  :

$$\boxed{\eta \neq 0} \tag{3}$$

Les curieuses propriétés (2) et (3) vont nous conduire à une algèbre nouvelle: A partir du triplet  $T$  des valeurs numériques de l'état macroscopique associé aux grandeurs  $\{\alpha_i\}$  de l'état corpusculaire, formons la quantité

$$\phi = \alpha_1 + \eta\alpha_2 \tag{4}$$

que nous appellerons nombre mixte. L'ensemble microscopique de tous les électrons d'un atome de métal, en tant que caractère de l'individualité chimique de l'atome, apparaît entièrement dans les formules macroscopiques. C'est le numéro atomique  $Z$  qui correspond à la classe des grandeurs strictement accessibles :

$$\alpha_1 = Z.$$

Par contre, la conductivité thermique électronique  $\lambda$  est l'aspect statistique d'une partie de l'ensemble des électrons de l'atome de métal (ensemble de grandeurs partiellement accessibles). Nous aurons :

$$\alpha_2 = \lambda.$$

Ceci conduit à considérer une algèbre de nombres mixtes de la forme

$$\phi = Z + \eta\lambda; \quad \eta^2 = 0. \tag{5}$$

1.2. *Conductivité thermique dans l'espace mixte*

(a) *Espace mixte.* Sans sous-estimer le caractère essentiellement positif de  $Z$  et de  $\lambda$ , on peut considérer l'ensemble formé par les nombres  $(Z, \lambda)$ , par leurs symétriques  $(-Z, -\lambda)$  et comportant le nombre 0. Les nombres mixtes  $\phi = Z + \eta\lambda$  avec  $(\eta^2 = 0)$  constituent alors un groupe commutatif relativement à l'addition. L'introduction du nombre mixte conjugué  $\phi^* = Z - \eta\lambda$  permet de définir la norme de  $\phi$  par la valeur  $|Z|$ , puisque l'on a

$$\phi \cdot \phi^* = (Z + \eta\lambda)(Z - \eta\lambda) = Z^2.$$

On vérifie aisément que la multiplication des nombres  $\phi$  est associative et distributive par rapport à l'addition. Les nombres  $\phi$  sont donc doués d'une structure d'anneau, relativement à l'addition et à la multiplication.

Nous appellerons espace mixte l'ensemble des images des nombres  $\phi = Z + \eta\lambda$  définies dans le plan par les coordonnées  $(Z, \lambda)$  relativement aux axes  $0z$  et  $0\lambda$ . Les points de cet espace représentent des formes statistiques attachées à des ensembles microscopiques. Un invariant dans des transformations de cet espace sera donc doué d'une signification physique intrinsèque.

(b) *Invariant de l'espace mixte.* Nous proposons un invariant qui caractérise la stationnarité et l'isotropie de la composante électronique de la conductivité [7].

Soient quatre points  $M_i$  du plan mixte, et de coordonnées  $(Z_i, \lambda_i)$ , images de quatre nombres mixtes  $\{\phi_i\}$   $i = 1, 2, 3, 4$ .

A un ensemble  $\{\phi_i\} = (\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4)$  correspond

un rapport anharmonique  $\{Z_i\}$  sur l'axe  $0z$ , et un rapport anharmonique  $\{\lambda_i\}$  sur l'axe  $0\lambda$ . Le rapport anharmonique, comme on sait, ne dépend : ni du choix de l'origine des abscisses; ni du sens positif, ni de l'unité de longueur choisie.

C'est une fonction intrinsèque des quatre points donnés. Le système  $(\{Z_i\}, \{\lambda_i\})$  est un invariant de l'espace mixte vis-à-vis de toute substitution linéaire.

On peut généraliser la notion de birapport sur un axe, et considérer le rapport anharmonique de quatre nombres mixtes  $(\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4)$  :

$$(\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4) = \frac{\phi_1 - \phi_3}{\phi_1 - \phi_4} : \frac{\phi_2 - \phi_3}{\phi_2 - \phi_4} \tag{6}$$

Nous avons montré [5, 7] que ce nombre est défini, si les quantités  $(\phi_1 - \phi_4)$  et  $(\phi_2 - \phi_3)$  ne sont pas des formes en  $\eta$  pures, ce qui impliquerait

$$\begin{cases} Z_1 = Z_4 \\ \lambda_1 \neq \lambda_4 \end{cases} \quad \begin{cases} Z_2 = Z_3 \\ \lambda_2 \neq \lambda_3 \end{cases}$$

et, par conséquent, correspondrait au cas d'anisotropie thermique.

L'invariant  $(\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4)$  est donc essentiellement lié à la conductivité thermique isotrope.

1.3. *Variation de la conductivité thermique en fonction du numéro atomique*

(a) *Condition d'accessibilité stricte de l'invariant.* Introduisons la notation  $\rho(\phi)$  pour désigner le rapport de la partie partiellement compatible  $\lambda$  à la partie strictement compatible  $Z$  du nombre mixte  $\phi = Z + \eta\lambda$ . On a :

$$\rho(\phi) = \frac{\lambda}{Z}. \tag{7}$$

Le rapport de deux nombres mixtes  $\phi$  et  $\phi'$  s'écrit

$$\frac{\phi}{\phi'} = \frac{Z + \eta\lambda}{Z' + \eta\lambda'} = \frac{ZZ' + \eta(\lambda Z' - \lambda' Z)}{Z'^2}$$

en faisant intervenir la quantité conjuguée  $(Z' - \eta\lambda')$ .

Soit, dans la notation  $\rho$

$$\rho\left(\frac{\phi}{\phi'}\right) = \frac{\lambda Z' - \lambda' Z}{ZZ'} = \frac{\lambda}{Z} - \frac{\lambda'}{Z'}$$

Et, d'après (7) :

$$\boxed{\rho\left(\frac{\phi}{\phi'}\right) = \rho(\phi) - \rho(\phi')} \tag{8}$$

La condition d'accessibilité stricte de l'invariant  $(\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4)$  s'obtient en annulant la partie qui n'est pas strictement compatible avec l'état macroscopique. Ceci s'écrit, par définition même de  $\rho$  :

$$\boxed{\rho(\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4) = 0} \tag{9}$$

ou encore, en vertu de (6), (7), (8) :

$$\rho(\phi_1 - \phi_3) - \rho(\phi_1 - \phi_4) = \rho(\phi_2 - \phi_3) - \rho(\phi_2 - \phi_4) \tag{10}$$

Comme tout terme  $\phi_i - \phi_j = (Z_i - Z_j) + \eta(\lambda_i - \lambda_j)$  s'écrit,

$$\rho(\phi_i - \phi_j) = \frac{\lambda_i - \lambda_j}{Z_i - Z_j} = \text{pente}(M_i M_j),$$

la condition d'accessibilité (10) se traduit par

$$\begin{aligned} &\text{pente}(M_1 M_3) - \text{pente}(M_1 M_4) \\ &= \text{pente}(M_2 M_3) - \text{pente}(M_2 M_4). \end{aligned} \quad (11)$$

Il est facile de dégager la signification physique de cette expression.

(b) *Loi de variation de la conductivité en fonction du numéro atomique.* Considérons, sur le plan mixte, deux points fixes distincts  $M_1(Z_1, \lambda_1), M_2(Z_2, \lambda_2)$  correspondant à deux métaux déterminés et un point  $M$  variable de coordonnées  $(Z, \lambda)$  telles que la relation (11) soit vérifiée:

$$\text{pente}(MM_1) - \text{pente}(MM_2) = \text{constante} = K.$$

Soit, sous forme analytique:

$$\frac{\lambda_1 - \lambda}{Z_1 - Z} - \frac{\lambda_2 - \lambda}{Z_2 - Z} = K.$$

D'où l'on tire la loi de variation de la conductivité électronique  $\lambda$  en fonction du numéro atomique  $Z$ ;

$$\begin{aligned} \lambda = &\frac{K}{Z_1 - Z_2} \cdot Z^2 - \frac{KZ_1 Z_2 + \lambda_2 - \lambda_1}{Z_1 - Z_2} \\ &\times Z + \frac{KZ_1 Z_2 + \lambda_2 Z_1 - \lambda_1 Z_2}{Z_1 - Z_2}. \end{aligned} \quad (12)$$

On reconnaît l'équation d'une parabole d'axe parallèle à l'axe des  $\lambda$ . Désignant par  $(Z_0, \lambda_0)$  les coordonnées du sommet de la courbe, l'expression (12) peut toujours se mettre sous la forme:

$$\lambda - \lambda_0 = k_0 \cdot (Z - Z_0)^2 \quad (13)$$

où l'ensemble  $(\lambda_0, k_0, Z_0)$  correspond à un rapport anharmonique déterminé.

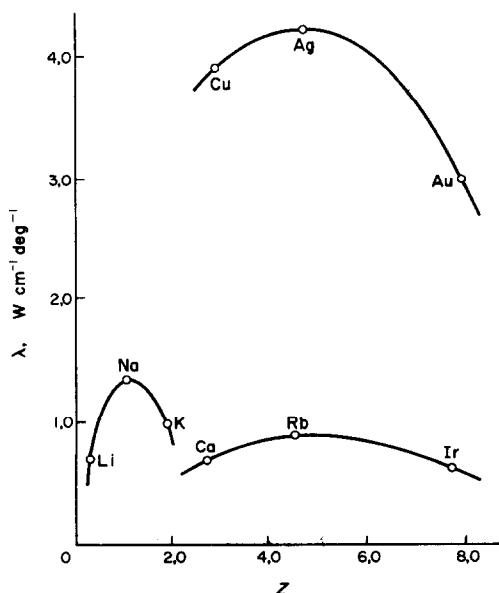


FIG. 1. Conductivité thermique à 0°C en fonction du numéro atomique  $Z$ .

(c) *Vérification expérimentale.* Les données expérimentales [8] permettent de représenter les variations de la conductivité thermique en fonction du numéro atomique  $Z$  sur la Fig. 1. Les points représentatifs se placent bien sur des paraboles d'axe parallèle à l'axe des  $\lambda$ .

On observe (Fig. 1) que les métaux représentés par une même parabole relèvent d'une même colonne de la classification périodique. Il existe donc une correspondance entre un rapport anharmonique de nombres mixtes et une famille chimique déterminée de métaux. Ceci suggère que l'invariance dans toute substitution linéaire de l'espace mixte est susceptible d'une description fondée sur les états quantiques de l'électron. Point que nous allons examiner.

## 2. STRUCTURE QUANTIQUE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE

Nous allons définir la structure d'espaces abstraits qui représenteront les degrés de liberté de l'électron semi-libre.

### 2.1. Les espaces $\Omega$ et $\Theta$ de l'ensemble complet des degrés de liberté de l'électron semi-libre

(a) *Configurations statistiques d'orientation.* Soit  $\nu$  le nombre d'électrons dans l'état  $l$  (nombre quantique azimutal). Afin de traduire l'orientabilité dans le champ thermique de l'ensemble des  $\nu$  moments cinétiques, on peut partir du nombre d'orientations discrètes  $(2l+1)$  que la Mécanique Quantique autorise dans un champ magnétique [7] et considérer l'insertion de degrés de liberté supplémentaires.

A cet effet, introduisons le nombre:

$$\omega = (2l+1)\nu. \quad (14)$$

A toute valeur de  $\omega$ , correspond une même colonne de la classification périodique. Les constantes  $\lambda_0, k_0, Z_0$  sont donc susceptibles de s'exprimer en termes des orientabilités  $\omega$ .

En fait, la délocalisation de l'électron semi-libre entraîne une multiplicité de configurations d'orientation. Nous avons montré [6, 7] qu'on a la suite de configurations distinctes:

$$\left(\omega, \frac{\omega^2}{10}, \frac{\omega^3}{100}\right) \equiv \{10^{1-j}\omega^j\} \quad (j = 1, 2, 3). \quad (15)$$

Nous représenterons toutes les configurations d'orientations moyennes par le vecteur  $\omega$  (sans indice) défini par la suite  $\{10^{1-j}\omega^j\}$  de ses composantes et appelons  $\Omega \equiv \{\omega\}$  l'espace qui a pour éléments les vecteurs  $\omega$ .

(b) *Ensemble complet des degrés de liberté de l'électron.* Soient les invariants  $I_i$ , tels que:

$$(I) \quad \lambda_0 = a_1 I_1; \quad k_0 = a_2 I_2; \quad Z_0 = a_3 I_3.$$

où les coefficients  $a_i$  sont des constantes de proportionnalité.

Définissons l'espace  $\Theta$  des degrés de liberté non orbitaux:

1. Les degrés de liberté intrinsèques de l'électron

(spin) sont représentées par les matrices de Pauli [4] avec  $j^2 = -I$ :

$$(II) \quad \begin{aligned} \sigma_1 &= \begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix}; & \sigma_2 &= \begin{pmatrix} 0 & -j \\ j & 0 \end{pmatrix}; \\ \sigma_3 &= \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} & \sigma_4 &= \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Où  $\sigma_4$ , que nous ajoutons, correspond à l'absence d'effet de spin.

2. Les mouvements  $\tau$ , résultant de l'interaction de l'électron semi-libre avec le milieu corpusculaire, sont exprimés par les matrices proposées plus loin (liées à  $(\lambda_0, k_0, z_0)$  par  $i$ , et à la suite (15) par  $j$ ).

3. On peut construire l'ensemble des deux catégories de mouvement au moyen des produits tensoriels ( $\sigma_k \otimes \tau_i^j$ ). Ces produits, par transformation proposée plus loin, donnent naissance à des vecteurs  $\theta_i$  qui sont les éléments de l'espace  $\Theta$ .

L'ensemble complet des degrés de liberté de l'électron correspond à l'association des deux espaces  $\Omega \equiv \{\omega\}$  et  $\Theta \equiv \{\theta_i\}$  par dualité. Et l'on sait qu'une telle association donne précisément naissance à l'invariant  $\omega \cdot \theta_i$  relativement à tout changement d'axe. Ajoutons une fonction  $\theta_i^0$  de la seule température (constante en cette étude isotherme). D'où les trois invariants:

$$I_i = \omega \cdot \theta_i + \theta_i^0; \quad (i = 1, 2, 3). \quad (16)$$

(c) *Mouvements  $\tau$* . Du fait des interactions, l'électron semi-libre n'éprouve pas de simples translations dans le sens ( $\mathbf{0z}$ ) du transport thermique, mais également des déplacements latéraux (résistance au transport). On a pu caractériser ces mouvements [6, 7] traduits par les matrices:

$$\begin{aligned} \tau[1] &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}; & \tau[2] &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \\ & & \tau[3] &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ \tau[1'] &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}; & \tau[2'] &= \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \\ & & \tau[3'] &= \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

En l'absence de mouvement, on a:

$$\tau[4] = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Les mouvement  $\tau_i$  sont associés aux invariants  $I_i$  selon la symétrie de la forme macroscopique ( $I$ ), laquelle suggère l'ordre croissant de symétrie:  $(I_1, I_2, I_3) \equiv (\lambda_0, k_0, Z_0)$ . Les mouvements  $\tau^j$  sont liés par indices concordants ( $j = 1, 2, 3$ ) à la suite des vecteurs  $(\omega_1, \Omega_2, \Omega_3)$ , de caractère axial ou non. D'où l'expression ( $\tau_i^j$ ) des mouvements:

$$\begin{aligned} \tau_3^1 &= \tau[1] & (17) & \quad \tau_3^2 = \tau[2] & (18) & \quad \tau_3^3 = \tau[1'] & (19) \\ \tau_2^1 &= \tau[2'] & (20) & \quad \tau_2^2 = \tau[3'] & (21) & \quad \tau_2^3 = \tau[3] & (22) \\ \tau_1^1 &= \tau[4] & (23) & \quad \tau_1^2 = \tau[3] & (24) & \quad \tau_1^3 = \tau[1'] & (25) \end{aligned}$$

## 2.2. Signification quantique des produits tensoriels introduits

(a) *Etats de translation*. On peut définir les états de translation ( $\tau_i^j$ ) à partir des fonctions propres  $\psi = \exp j(\mathbf{pr}/\hbar)$  de l'opérateur d'impulsion,\* où  $j^2 = -1$ ,  $\hbar =$  constante de Planck divisée par  $2\pi$ ,  $\nabla =$  opérateur Nabla,  $\mathbf{p}$  et  $\mathbf{r}$  représentent respectivement l'impulsion et la position de l'électron. Soit, en introduisant le nombre pur  $g = \mathbf{pr}/\hbar$ , la densité d'état sur  $g: e^{jg} \cdot g^{-1}$ . Une somme de configuration s'écrit

$$\int e^{jg} g^{-1} dg.$$

Du point de vue énergétique (vitesse de l'électron),  $g$  a la signification d'un poids statistique pour les translations. Les valeurs de  $g$  sont définies pour les  $\tau_i^j$  par un principe de modération de l'ensemble des électrons semi-libres: Si un état local  $e^{jg}$  existe, c'est avec la possibilité statistique d'être compensé par la suite complète

$$\int_0^\infty e^{jg} g^{-1} \cdot dg$$

d'états plus énergétiques:

$$e^{jg} + \int_0^\infty e^{jg} g^{-1} \cdot dg = 0 \quad (26)$$

sans l'être par l'ensemble d'états moins énergétiques (intervalle  $(\varepsilon, g)$ ).

En effet, l'égalité:

$$\int_{(\varepsilon \neq 0) \rightarrow 0}^g e^{jg} g^{-1} dg = e^{jg} \quad (27)$$

n'est vérifiée que pour le poids statistique  $g = 0$ . A partir des valeurs de  $g$ , on a la linéarité  $\tau_i^j$  des formes tensoriels pondérées:

$$\tau_i^l = \sum_k g_i^{l,k} (\sigma_k \otimes \tau_i^j), \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (28) \\ (k = 1, 2, 3, 4).$$

L'ensemble  $g_i^{l,k}$  des solutions de (26) constitue une quantification du spectre continu des états de translation. L'équation (26) s'écrit, respectivement pour la concordance de phase ( $g$ ) et pour la quadrature  $[(\pi/2) - g]$

$$-\int_g^\infty (\cos g + j \sin g) g^{-1} dg = \begin{cases} \cos g + j \sin g & (g) \\ \sin g + j \cos g & (\frac{\pi}{2} - g) \end{cases}$$

Egalant les parties réelles, on a:

$$(III) \quad -\int_g^\infty \cos g \cdot g^{-1} \cdot dg = \begin{cases} \cos g & (g) \\ \sin g & (\frac{\pi}{2} - g) \end{cases}$$

Le premier membre représente le cosinus intégral de  $g$ . La résolution graphique du système (III) est donc aisée. D'où les valeurs entières du voisinage d'intersection  $g \equiv (0, 1, 3, 4, \dots)$ , où 0 est solution de (16).

\*  $\hat{p} = -j\hbar\nabla$ .

Suites  $g$ . La suite  $g$ , associée à  $Z_0, k_0, \lambda_0$  par symétrie, a permis [6, 7] de définir les ensembles  $(g_i^k)$  associés aux invariants  $I_i$  (lignes  $j$ , colonnes  $k$ ):

(IV)

$$(g_1^k) = \begin{pmatrix} 3 & -4 & 0 & -1 \\ 0 & 3 & 1 & 4 \\ 1 & -3 & 0 & -4 \end{pmatrix}; \quad (g_2^k) = \begin{pmatrix} 0 & 4 & 1 & 3 \\ 0 & -4 & 1 & -3 \\ 0 & 3 & 1 & 4 \end{pmatrix};$$

$$(g_3^k) = \begin{pmatrix} 3 & 4 & 0 & 1 \\ 3 & -4 & 0 & -1 \\ 3 & 4 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

(b) l'Operation  $\theta = t\phi\mu$  et l'espace des mouvements non orbitaux. Nous allons envisager et justifier une opération mathématique nouvelle. Soit, l'un de nos produits tensoriels  $t = (t_m^n)_{m,n=1,2,3,4,5,6}$  à trente six composantes  $t_m^n$ .

Introduisons la matrice diagonale  $\mu$  formée à partir de la suite  $\{10^n\}_{n=0,1,2,3,4,5}$  des unités de la numération décimale:

$$\mu = \begin{pmatrix} 10^5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 10^4 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 10^3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 10^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 10 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Définissons l'opération composée désignée par le signe  $\phi$ :

(1) *Premier temps*: Multiplication à droite du produit tensoriel  $t$  par la matrice diagonale  $\mu$ .

(2) *Deuxième temps*: Contraction du produit au sens de l'algèbre tensorielle usuelle.

*Justification*: Par l'opération  $(t\phi\mu)$ , les seules composantes  $(t_m^n)_{m=n}$  du produit tensoriel sont plongées de l'ensemble des  $(\sigma \otimes \tau)$  dans l'espace de la numération décimale, domaine de nos mesures. Et, cette symétrie sur les indices  $(m, n)$ , traduit l'isotropie de la conductivité thermique (exclusion des cas d'anisotropie thermique).

Ainsi, les éléments  $t_i^j = \sum_k g_i^k (\sigma_k \otimes \tau_i^j)$  de l'ensemble des produits tensoriels  $(\sigma_k \otimes \tau_i^j)$  donnent naissance aux termes

$$\theta_i^j = t_i^j \phi\mu = \left[ \sum_k g_i^k (\sigma_k \otimes \tau_i^j) \right] \phi\mu. \quad (29)$$

Soient les vecteurs  $\theta_i$  de composantes  $(\theta_i^1, \theta_i^2, \theta_i^3)$ . L'espace des mouvements  $\sigma$  et des mouvements  $\tau$  est alors l'ensemble  $\Theta \equiv \{\theta_i\}$  des vecteurs  $\theta_i$ .

### 2.3. Expression de la conductivité thermique

(a) *Dualité des espaces abstraits*. La dualité (au sens de l'expression 16) permet d'exprimer, à partir de (15) et (29), les invariants  $I_i$ . L'expression (1) s'écrit alors:

$$\lambda - a_1 \left\{ \sum_{j=1}^3 10^{1-j} \omega^j \left[ \left( \sum_{k=1}^4 g_1^k \sigma_k \otimes \tau_1^j \right) \phi\mu \right] + \theta_1^0 \right\}$$

$$= a_2 \left\{ \sum_{j=1}^3 10^{1-j} \omega^j \left[ \left( \sum_{k=1}^4 g_2^k \sigma_k \otimes \tau_2^j \right) \phi\mu \right] + \theta_2^0 \right\}$$

$$\times \left\{ Z - a_3 \left\{ \sum_{j=1}^3 10^{1-j} \omega^j \left[ \left( \sum_{k=1}^4 g_3^k \sigma_k \otimes \tau_3^j \right) \phi\mu \right] + \theta_3^0 \right\} \right\}^2 \quad (30)$$

Les constantes  $a_i$  tiennent compte des unités, et l'on a:

$$10^{-4} = a_3 = 10^2 a_1 = 10^4 a_2 \quad (31)$$

si  $\lambda$  est exprimé en watt par centimètre et par degré Celsius.

(b) *Forme explicite de la conductivité thermique*. A partir des matrices de Pauli, des matrices  $\tau$  respectivement associées aux poids statistiques  $(g_i^k)$  du système (IV), on a les neuf formes linéaires  $t_i^j$  suivantes, où les produits tensoriels d'éléments diagonaux nuls sont désignés par  $D_0(i, j)$ :

$$t_1^1 = \sum_{k=1}^4 g_1^{1,k} \sigma_k \otimes \tau_1^1 = - \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + D_0(1, 1)$$

$$t_1^2 = \sum_{k=1}^4 g_1^{2,k} \sigma_k \otimes \tau_1^2 = + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 5 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} + D_0(1, 2)$$

$$t_1^3 = \sum_{k=1}^4 g_1^{3,k} \sigma_k \otimes \tau_1^3 = D_0(1, 3) - \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 8 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 8 \end{pmatrix}$$

$$t_2^1 = \sum_{k=1}^4 g_2^{1,k} \sigma_k \otimes \tau_2^1 = + \begin{pmatrix} 8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 8 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4 \end{pmatrix} + D_0(2, 1)$$

$$t_2^2 = \sum_{k=1}^4 g_2^{2,k} \sigma_k \otimes \tau_2^2 = D_0(2, 2) - \begin{pmatrix} 4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4 \end{pmatrix}$$

$$t_2^3 = \sum_{k=1}^4 g_2^{3,k} \sigma_k \otimes \tau_2^3 = + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 5 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} + D_0(2, 3)$$

$$t_3^1 = \sum_{k=1}^4 g_3^{1,k} \sigma_k \otimes \tau_3^1 = D_0(3, 1) + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

$$t_3^2 = \sum_{k=1}^4 g_3^{2,k} \sigma_k \otimes \tau_3^2 = - \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + D_0(3, 2)$$

$$t_3^3 = \sum_{k=1}^4 g_3^{3,k} \sigma_k \otimes \tau_3^3 = D_0(3, 3) + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

D'où les vecteurs  $\theta_i \equiv (\theta_i^j) = t_i^j \phi_\mu$

$$\theta_1 \begin{cases} \theta_1^1 = -111\,111 \\ \theta_1^2 = +55\,033 \\ \theta_1^3 = -8\,008 \end{cases} \quad \theta_2 \begin{cases} \theta_2^1 = +848\,424 \\ \theta_2^2 = -422\,844 \\ \theta_2^3 = +55\,033 \end{cases}$$

$$\theta_3 \begin{cases} \theta_3^1 = +22\,022 \\ \theta_3^2 = -10\,010 \\ \theta_3^3 = +2\,002 \end{cases}$$

D'après (30), (31), avec les constantes indépendantes des unités:

$$\theta_1^0 = 1\,471\,080 \quad \theta_2^0 = -1\,521\,280 \quad \theta_3^0 = 94\,490$$

on parvient à la formule pratique ( $\lambda$  en W(cm. degré)<sup>-1</sup> à 0°C):

$$\lambda - 10^{-6}(-80,08 \omega^3 + 5503,3 \omega^2 - 111\,111 \omega + 1\,471\,080) = 10^{-8}(550,33 \omega^3 - 42\,284,4 \omega^2 + 848\,424 \omega - 1\,521\,280) \times [Z - 10^{-4}(20,02 \omega^3 - 1001 \omega^2 + 22\,022 \omega + 94\,490)]^2 \tag{32}$$

pour les métaux dont les couches électroniques ne sont pas toutes saturées.

(c) Conditions de validité de l'expression théorique. On doit avoir physiquement:

$$k_o < 0, \quad \lambda_o > 0. \tag{33}$$

Par identification de (1) à (32), le système (33) est vérifié pour

$$\omega < 2; \quad 34 < \omega < 41 \tag{34}$$

Hors ces domaines d'orientabilité, on est en présence de très bons conducteurs (électron strictement libre) ou de métaux à caractère métalloïdique.

3. VERIFICATION EXPERIMENTALE

Etudion quelques distributions des électrons dans l'atome de métal.

3.1. Groupe lithium (Li), sodium (Na), potassium (K)

Selon la notation classique, la configuration électronique de ces métaux est traduite par les formules quantiques suivantes:

Li	1s <sup>2</sup>			2s <sup>1</sup>	
Na	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>6</sup>		3s <sup>1</sup>
K	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup>	3p <sup>6</sup> <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">4s<sup>1</sup></span>

Les états s sont saturés à deux électrons. Or, les couches encadrées ne contiennent qu'un électron s (v = 1). Il s'agit bien des couches les plus externes non saturées et non vides. Le nombre quantique azimutal de l'état s est:

$$l = 0.$$

La conductivité de ces métaux doit être représentée par une même courbe de la forme générale (32) définie par

$$\omega = v \cdot (2l + 1) = 1.$$

Nous sommes bien dans le domaine autorisé par l'une (la première) des inégalités (34), d'où l'expression (35) qui ne dépend plus que du numéro atomique Z

$$\lambda = 1,3654 - 0,007146(Z - 11,553102)^2 \tag{35}$$

3.2. Groupe cobalt (Co), rhodium (Rh), iridium (Ir)

Examinons les configurations électroniques ci-dessous:

Co	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup>	3p <sup>6</sup>	3d <sup>7</sup>	4s <sup>2</sup>
Rh	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup>	3p <sup>6</sup>	3d <sup>10</sup>	4s <sup>2</sup>
			4p <sup>6</sup>	4d <sup>7</sup>	5s <sup>2</sup>		
Ir	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup>	3p <sup>6</sup>	3d <sup>10</sup>	4s <sup>2</sup>
			4p <sup>6</sup>	4d <sup>10</sup>	4f <sup>14</sup>	5s <sup>2</sup>	5p <sup>6</sup> <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">5d<sup>7</sup></span> 6s <sup>2</sup> .

Les états d sont saturés à dix électrons, les couches les plus externes non saturées sont donc les couches encadrées.

Comme l vaut 2 pour l'état d, on a:

$$l = 2; \quad v = 7$$

d'où l'orientabilité:

$$\omega = \nu \cdot (2l + 1) = 35.$$

Cette valeur est autorisée par la seconde inégalité (34). En vertu de l'expression (32), on a:

$$\lambda = 0,8903 - 0,0002943(Z - 49,73925)^2 \quad (36)$$

3.3. Groupe nickel (Ni), palladium (Pd), platine (Pt)

La distribution des électrons est la suivante:

Ni	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup>	3p <sup>6</sup>	3d <sup>8</sup>	4s <sup>2</sup>
Pd	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup>	3p <sup>6</sup>	3d <sup>10</sup>	4s <sup>2</sup>
		4p <sup>6</sup>	4d <sup>8</sup>	5s <sup>2</sup>			
Pt	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup>	3p <sup>6</sup>	3d <sup>10</sup>	4s <sup>2</sup>
		4p <sup>6</sup>	4d <sup>10</sup>	4f <sup>14</sup>	5s <sup>2</sup>	5p <sup>6</sup>	5d <sup>8</sup>
							6s <sup>2</sup>

L'ensemble d'électrons des couches externes non saturées est tel que:

$$l = 2; \quad \nu = 8.$$

Ceci conduit à l'orientabilité:

$$\omega = \nu(2l + 1) = 40$$

autorisée par la seconde inégalité (34). D'après (32) on a:

$$\lambda = 0,7068 - 0,0001824(Z - 65,505)^2 \quad (37)$$

Metal	Numéro atomique Z	Conductivité à 0°C en W(cm °C) <sup>-1</sup>		Incertitude relative
		Théorie	Expérience	
Sodium	11	1,36	1,35	0,009
Potassium	19	0,97	0,99	0,02
Lithium	3	0,84	0,70	0,20
Cobalt	27	0,73	0,69	0,06
Rhodium	45	0,88	0,89	0,01
Iridium	77	0,67	0,59	0,13
Nickel	28	0,45	0,58	0,23
Palladium	46	0,64	0,67	0,05
Platine	78	0,68	0,69	0,02

3.4. Vérification expérimentale

Les données expérimentales [8] de la conductivité thermique à 0°C, en watt par centimètre et par degré, sont comparées, sur le tableau ci-dessous, aux valeurs théoriques déduites des expressions (35), (36), (37).

4. CONCLUSION

D'après une algèbre de nombres mixtes [5], la composante électronique de la conductivité thermique est conçue comme aspect statistique d'une partie de l'ensemble des électrons d'un métal pur. Ce sous-ensemble est doué d'un processus dynamique interne [6] faisant intervenir les degrés de liberté quantiques orbitaux et non orbitaux de l'électron.

Ce processus interprète la conductivité thermique de groupes bien précis de métaux caractérisés par des valeurs de l'orientabilité autorisées par des conditions de validité des expressions proposées. La conductivité est calculable à partir de la configuration électronique de l'atome de métal pur, et les données de l'expérience confirment le point de vue suggéré.

Pour les ensembles corpusculaires étudiés, l'aptitude à laisser passer la chaleur est liée à l'aptitude de ces milieux à s'orienter diversement dans le champ thermique, selon une loi qui considère le rôle du spin de l'électron ( $\sigma_k$ ) et celui des interactions ( $\tau_i^{j,k}$ ) de l'électron (semi-libre) avec le milieu qu'il traverse, réalisant ainsi la conduction thermique.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. Laubitz, Transport properties of pure metals at high temperatures, *Can. J. Phys.* **45**, 3677 (1967).
2. P. G. Klemens, *Handb. Physik* **14**, 198 (1956).
3. C. Kittel, *Théorie Quantique du Solide*. Dunod, Paris (1967).
4. L. Landau et E. Lifchitz, *Physique Théorique—III. Mécanique Quantique*, pp. 57 et 231. Mir, Moscou (1966).
5. L. Kaiser, Interprétation statistique de la conductivité thermique à partir de nombres mixtes, in *First National Heat Transfer Conference*, Vol. 1, pp. 109–118. IAŞI (1973).
6. L. Kaiser, Signification quantique de la conductivité thermique électronique, Preprints, First National Heat Transfer Conference, Vol. 1, pp. 119–127. IAŞI (1973).
7. L. Kaiser, Aspects quantiques de la conductivité thermique, Note de Laboratoire (à la disposition, sur simple demande).
8. *International Critical Constants Table*, Vol. V, p. 221. McGraw-Hill, New York (1959).

QUANTUM STRUCTURE OF THE THERMAL CONDUCTIVITY

**Abstract**—An algebra which consists of a new kind of numbers, leads to a law of variation of the thermal conductivity for pure metals in terms of their atomic number. The law is in good agreement with experimental data.

Taking account of quantum degrees of freedom for electrons, a formula is derived to enable the metal conductivities to be calculated from electronic configuration, with a good accuracy.

QUANTENSTRUKTUR DER WÄRMELEITFÄHIGKEIT

**Zusammenfassung**—Ein algebraischer Ansatz, der aus Kennzahlen neuer Definition besteht, führt zu einem Gesetz für die Wärmeleitfähigkeit von reinen Metallen in Abhängigkeit von ihrer Atomzahl. Das Gesetz wird durch experimentelle Daten gut bestätigt. Berücksichtigt man die Freiheitsgrade der Elektronen, so kann eine Beziehung hergeleitet werden, die es ermöglicht, die Wärmeleitfähigkeit aus der Anordnung der Elektronen zuverlässig zu berechnen.

**КВАНТОВАЯ СТРУКТУРА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ**

**Аннотация** — Закон изменения теплопроводности чистых металлов с их атомным номером выведен на основе алгебры, состоящей из нового класса чисел. Закон хорошо согласуется с экспериментальными данными.

С учетом квантовых степеней свободы электронов выведена формула, позволяющая с хорошей точностью рассчитать по электронной конфигурации теплопроводность металлов.