

## APPLICATION DE LA THÉORIE DES ÉLECTRONS AUX PROPRIÉTÉS DES MÉTAUX <sup>1)</sup>

Dans les considérations suivantes sur les phénomènes électriques et calorifiques présentés par les métaux, j'aurai en vue en premier lieu l'intime liaison qu'il y a entre les deux classes de phénomènes, liaison qui se montre dans le parallélisme entre les deux conductibilités et dans les effets thermo-électriques. Je me bornerai presque entièrement à des problèmes généraux et fondamentaux; je pourrai le faire d'autant mieux qu'on trouvera dans le rapport de M. BRIDGMAN la discussion de beaucoup de questions plus spéciales.

1. *Théorie de Drude.* Nous pouvons commencer par la belle théorie sur les conductibilités électrique et calorifique que DRUDE publia en 1900. Selon les idées de ce physicien, un courant électrique dans un métal consiste dans le transport d'électrons libres qui se meuvent dans les interstices intermoléculaires, l'électricité positive, qui est attachée aux atomes, restant en repos. Les électrons libres peuvent être comparés à un gaz, et l'on admet qu'ils participent à l'agitation moléculaire calorifique, leur énergie moyenne ayant la même valeur  $\frac{3}{2}kT$  que celle d'une molécule gazeuse. Dans ce mouvement, les électrons se heurtent continuellement aux atomes métalliques, et l'on peut parler de la longueur moyenne  $l$  du chemin qu'ils peuvent parcourir en ligne droite. Or, si l'on connaît  $l$ , on peut déterminer la vitesse avec laquelle des électrons, qui d'abord se trouvent ensemble dans un même élément de volume, se répandent dans l'espace environnant. Si la température varie d'un point à un autre, cette „diffusion” des électrons produit un transport de chaleur, et l'on calcule facilement la conductibilité qui en résulte et que DRUDE suppose être la seule qui existe dans

---

<sup>1)</sup> Rapport à la Réunion Solvay, avril 1924. Gauthier-Villars, Paris, 1927.

le métal. Le coefficient de conductibilité est donné par la formule

$$s = \frac{1}{2} kNlv, \quad (1)$$

dans laquelle  $N$  représente le nombre d'électrons par unité de volume et  $v$  la vitesse d'un électron correspondant à l'énergie cinétique  $\frac{3}{2}kT$ .

2. Il y a une formule tout aussi simple pour la conductibilité électrique. Soient  $E$  la force électrique agissant sur le métal et  $-e$  la charge d'un électron. Sous l'action de la force  $E$ , les électrons n'auront pas seulement leurs vitesses d'agitation thermique; il s'y ajoutera une vitesse d'ensemble  $u$  dans la direction de  $E$ . Pour calculer celle-ci d'une façon approximative, on peut remarquer que le temps entre deux chocs successifs sera en moyenne  $l/v$ , ou peu s'en faut, et que, dans cet intervalle, la force électrique donnera à l'électron une vitesse

$$-\frac{eE l}{m v}, \quad (2)$$

si  $m$  est la masse de la particule. Cette vitesse dans la direction de  $E$  se perdra par le choc suivant et, si l'on considère qu'à un moment donné il y a des électrons qui sont au commencement d'un trajet de libre parcours, d'autres qui sont près de la fin d'un tel trajet et d'autres encore qui en ont parcouru une partie plus ou moins grande, on est amené à prendre pour la vitesse commune  $u$  la moitié de la vitesse (2) que nous venons de calculer. On trouve ainsi pour le courant

$$- Neu = \frac{Ne^2 l}{2mv} E$$

et pour la conductibilité

$$\sigma = \frac{Ne^2 l}{2mv},$$

ou bien, en vertu de la relation

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}mv^2 &= \frac{3}{2}kT, \\ \sigma &= \frac{Ne^2 lv}{6kT}. \end{aligned} \quad (3)$$

D'après ces formules le rapport des conductibilités serait

$$\frac{s}{\sigma} = 3 \left( \frac{k}{e} \right)^2 T. \quad (4)$$

3. *Vérifications.* a. D'après les mesures de JAEGER et DIESELHORST une élévation de température de 18° C à 100° C, c'est-à-dire un changement de  $T$  dans le rapport de 1 à 1,28, fait changer la grandeur de  $s/\sigma$  dans un rapport qui, pour différents métaux, varie entre 1,25 et 1,12.

b. Ces mêmes mesures ont donné pour l'argent à la température de 18° C ( $\sigma$  étant exprimé en unités électromagnétiques)

$$\frac{s}{\sigma} = 686.10^8.$$

Comme on a  $k = 1,37.10^{-16}$ ,  $e = 1,59.10^{-20}$ , le second membre de la formule (4) devient, pour  $T = 291$ ,

$$648.10^8.$$

4. *Théorie statistique.* — Je ne m'étendrai pas sur les théories plus ou moins semblables qui ont été proposées par différents physiciens, mais je me permettrai de rappeler ici une méthode que j'ai suivie, il y a une vingtaine d'années, et qui a l'avantage, si défectueuse qu'elle soit, de permettre un traitement mathématique rigoureux. Elle consiste à appliquer aux électrons contenus dans un métal les considérations statistiques dont on se sert souvent dans la théorie cinétique des gaz.

Voici d'abord les hypothèses que j'ai introduites pour simplifier le problème:

a. Les atomes du métal sont des sphères rigides. Comme les électrons, ils se comportent dans les rencontres comme des corpuscules parfaitement élastiques.

b. Les chocs mutuels entre électrons peuvent être négligés.

c. Pour un métal donné, le nombre  $N$  des électrons libres, par unité de volume, est une fonction déterminée de la température, même dans le cas où cette dernière varie d'un point à un autre. On peut concevoir que ce nombre est déterminé par des règles analogues à celles qu'on applique aux équilibres chimiques. Dans un

état stationnaire, le nombre des électrons qui sont émis par les atomes est égal au nombre de ceux qui y entrent. On fait les calculs comme si c'étaient continuellement les mêmes électrons qui se trouvent en liberté.

*d.* Les atomes n'occupent qu'une petite partie du volume total.

*e.* Si les propriétés du métal ou la température ne sont pas partout les mêmes, leurs variations sont du moins très petites sur une distance de l'ordre de la longueur du libre parcours  $l$ . De plus, lorsqu'il y a des forces agissant sur les électrons, la vitesse qu'elles donnent à une particule pendant le parcours de la distance  $l$  est très petite par rapport à la vitesse de l'agitation calorifique.

5. Considérons un barreau cylindrique et choisissons l'axe des  $x$  dans la direction de sa longueur. Soient  $\xi, \eta, \zeta$  les composantes de la vitesse  $v$  d'un électron et désignons par

$$f(\xi, \eta, \zeta) d\lambda dS \quad (5)$$

le nombre des électrons qui se trouvent dans l'élément de volume  $dS$  et pour lesquels les vitesses  $\xi, \eta, \zeta$  sont comprises dans l'élément  $d\lambda$  de l'extension  $\xi, \eta, \zeta$ .

Si la fonction  $f$  est connue, on peut calculer toutes les grandeurs qui interviennent dans les phénomènes. On aura pour le nombre d'électrons par unité de volume

$$N = \int f(\xi, \eta, \zeta) d\lambda, \quad (6)$$

pour le „courant d'électrons" à travers un plan perpendiculaire à  $OX$

$$P = \int \xi f(\xi, \eta, \zeta) d\lambda, \quad (7)$$

et pour le courant d'énergie, pour autant qu'il soit dû au transport de l'énergie cinétique des électrons,

$$W = \frac{1}{2} m \int \xi v^2 f(\xi, \eta, \zeta) d\lambda, \quad (8)$$

les intégrations s'étendant à l'extension  $\xi, \eta, \zeta$  tout entière.

Soient maintenant  $X, Y, Z$  les composantes d'une force qui agit sur les électrons, et qui est censée être égale pour toutes les particules du groupe (5),  $a d\lambda dS dt$  le nombre des électrons de ce groupe qui, dans le temps  $dt$ , frappent un atome et, par conséquent, sor-

tent du groupe, et  $b d\lambda dS dt$  le nombre des électrons que des chocs amènent à faire partie du groupe. Si l'état est stationnaire, on aura l'équation

$$b - a = \frac{\partial f}{\partial \xi} \frac{X}{m} + \frac{\partial f}{\partial \eta} \frac{Y}{m} + \frac{\partial f}{\partial \zeta} \frac{Z}{m} + \frac{\partial f}{\partial x} \xi + \frac{\partial f}{\partial y} \eta + \frac{\partial f}{\partial z} \zeta, \quad (9)$$

qui servira à déterminer la fonction  $f$ .

6. Le cas le plus simple est celui d'un métal homogène maintenu à une température uniforme et dans lequel les électrons ne sont soumis à aucune force. La fonction  $f$ , indépendante des coordonnées, est alors donnée par la loi de MAXWELL :

$$f(\xi, \eta, \zeta) = A e^{-\frac{mv^2}{2kT}}, \quad (10)$$

ce qui entraîne  $a = b$ , de sorte que les deux membres de l'équation (9) s'annulent <sup>1)</sup>.

Entre la constante  $A$  et le nombre  $N$  il y a la relation

$$A = N \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (11)$$

7. Nous supposons maintenant que, dans le barreau métallique,  $N$  et  $T$  sont des fonctions de la coordonnée  $x$ , et que les électrons sont soumis à une force  $X$  dans le sens de la longueur. L'expression (10) ne satisfera plus à l'équation fondamentale. En effet, elle n'annule plus le second membre, tandis que l'égalité de  $a$  et de  $b$  subsiste.

Nous posons donc

$$f(\xi, \eta, \zeta) = A e^{-\frac{mv^2}{2kT}} + \psi(\xi, \eta, \zeta), \quad (12)$$

où  $\psi$  reste à déterminer. Cette fonction se fait sentir dans le premier membre de (9), produisant une inégalité de  $a$  et de  $b$ . Au contraire, dans le calcul du second membre, on peut se borner au premier terme de (12) et négliger les grandeurs qui dérivent de  $\psi$ . C'est une conséquence de l'hypothèse  $e$  du paragraphe 4, en vertu de laquelle  $\psi$  peut être considéré comme une petite correction apportée au terme précédent.

<sup>1)</sup> Dans ce Rapport la charge de l'électron, ainsi que la base du système logarithmique naturel sont représentées par  $e$ . Cela ne donnera lieu à aucune confusion.

(Note de l'éditeur).

Cela posé, voici la solution de l'équation fondamentale:

$$\psi(\xi, \eta, \zeta) = l \left[ \frac{A}{kT} X - \frac{dA}{dx} - \frac{mv^2}{2kT^2} A \frac{dT}{dx} \right] \frac{\xi}{v} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \quad (13)$$

La grandeur  $l$ , qu'on peut appeler la longueur moyenne d'un trajet de libre parcours, a la valeur

$$l = \frac{1}{\pi n R^2},$$

où  $R$  est le rayon d'un atome, et  $n$  le nombre d'atomes par unité de volume.

Si l'on substitue la valeur de  $f$  dans les équations (6), (7) et (8), on trouve pour  $N$  une valeur conforme à la relation (11) et pour le courant d'électrons et le courant d'énergie

$$P = \frac{2}{3} \pi l \left( \frac{2kT}{m} \right)^2 \left[ \frac{A}{kT} X - \frac{dA}{dx} - \frac{2A}{T} \frac{dT}{dx} \right], \quad (14)$$

$$W = 2kTP - \frac{2}{3} \pi m l \left( \frac{2kT}{m} \right)^3 \frac{A}{T} \frac{dT}{dx}. \quad (15)$$

La seconde équation nous fait voir que, lorsqu'il y a un courant électrique, il y a en même temps un transport d'énergie qui revient à  $2kT$  par électron. Rappelons à ce propos que dans un gaz qui se meut avec une petite vitesse uniforme, les molécules qui traversent un plan fixe perpendiculaire au courant transportent une quantité d'énergie qui est, en moyenne,  $\frac{5}{2}kT$  pour chaque particule<sup>1)</sup>.

8. *Conductibilités électrique et calorifique.* Si un barreau homogène, maintenu à une température uniforme, est soumis à une force électrique longitudinale  $E$ , on a

$$\frac{dA}{dx} = 0, \quad \frac{dT}{dx} = 0, \quad X = -eE.$$

<sup>1)</sup> On peut dire que  $\frac{5}{2}kT$  correspond à l'augmentation de l'énergie qui se trouve dans le gaz situé d'un côté du plan, et  $kT$  au travail dépensé sur un piston qui recule devant le courant.

En divisant le courant  $-eP$  par  $E$ , on trouve le coefficient de conductibilité électrique:

$$\sigma = \frac{1}{3} \left( \frac{8m}{\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{e^2}{m} Nl. \quad (16)$$

Supposons ensuite que la température varie le long du cylindre. Si, d'abord, aucune force n'agit sur les électrons, il se produira un courant électrique déterminé par (14), mais dans un barreau isolé les charges qui s'accumulent aux extrémités mettront bientôt fin à ce mouvement. Dans l'état final on aura  $P = 0$ , de sorte que le courant d'énergie se réduit au dernier terme de (15). Après substitution de la valeur de  $A$ , qu'on tire de la formule (11), on en déduit pour le coefficient de conductibilité

$$s = \frac{2}{3} \left( \frac{8k^3 T}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} Nl. \quad (17)$$

Le rapport entre les conductibilités devient maintenant

$$\frac{s}{\sigma} = 2 \left( \frac{k}{e} \right)^2 T,$$

ce qui se distingue de la formule de DRUDE, (4), par le facteur  $\frac{2}{3}$ . L'accord signalé au paragraphe 3, *b* devient par là beaucoup moins satisfaisant.

#### 9. Différences de potentiel dans un fil inégalement chauffé.

Dans ce qui suit, je supposerai qu'entre les atomes et les électrons libres il y a certaines forces en vertu desquelles un électron  $a$ , par rapport au métal, une énergie potentielle  $V$ , qui s'ajoute à l'énergie potentielle  $-e\varphi$ , dépendant du potentiel électrique  $\varphi$ . C'est sans doute une hypothèse bien discutable (comp. § 19), que j'introduis surtout pour la généralité; on peut d'ailleurs toujours poser  $V = 0$ . Prenant toujours l'axe des  $x$  le long du fil, ce qu'on peut faire, même quand il est courbé, et remplaçant  $X$  par

$$-\frac{dV}{dx} + e \frac{d\varphi}{dx},$$

on déduit de (14) la condition d'équilibre

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{1}{e} \frac{dV}{dx} + G, \quad (18)$$

où

$$G = \frac{kT}{e} \frac{d \log A}{dx} + \frac{2k}{e} \frac{dT}{dx}. \quad (19)$$

Bien entendu, le terme  $dV/dx$  ne se présente que dans le cas où l'énergie potentielle  $V$  varie avec la température. Quelle que soit la loi de cette variation et de celle de  $N$  et de  $A$ , nos formules montrent que la différence de potentiel qui s'établit entre les extrémités du fil dépend seulement des températures auxquelles elles sont maintenues.

10. *Différence de potentiel au contact de deux métaux 1 et 2.* Comme il a déjà été dit, nous imaginons une transition graduelle de l'un des métaux à l'autre, transition qui s'opère dans l'espace entre deux sections  $\omega_1$  et  $\omega_2$  suffisamment rapprochées l'une de l'autre pour que la température puisse être considérée comme égale dans toute l'étendue de ce „contact”. Appliquons les formules (18) et (19), en introduisant la valeur (11) de  $A$ ; cela nous donne

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{1}{e} (V_2 - V_1) + \frac{kT}{e} \log \frac{N_2}{N_1}. \quad (20)$$

11. *Force électromotrice dans un circuit fermé.* Considérons maintenant un circuit formé des métaux 1 et 2 et dans lequel les soudures ont les températures  $T$  et  $T'$ . La direction positive sera celle dans laquelle on passe du métal 1 au métal 2 au travers du contact où la température est  $T'$ .

Après avoir ouvert le circuit par une coupure faite dans l'un des métaux, nous verrons s'établir entre les extrémités une différence de potentiel qu'on calcule en prenant l'intégrale de l'expression (18) tout autour du circuit, et qui est la mesure de la „force électromotrice”  $F$  qui agit dans le circuit. On a donc

$$F = \frac{k}{e} \int T \frac{d \log A}{dx} dx,$$



ou bien, après une intégration par parties,

$$F = -\frac{k}{e} \int \log A \frac{dT}{dx} dx.$$

Si, ici, on substitue la valeur de  $\log A$  qu'on tire de (11), le terme avec  $\log T$  disparaîtra par l'intégration.

Donc

$$F = -\frac{k}{e} \int \log N \frac{dT}{dx} dx.$$

Comme les „contacts” (§ 10) ne contribuent en rien à cette intégrale, parce que, dans chacun d'eux, la température est constante, le calcul se borne aux parties homogènes du circuit.

Il est bien simple et conduit à l'équation

$$F = \frac{k}{e} \int_T^{T'} \log \frac{N_2}{N_1} dT, \quad (21)$$

qui nous apprend que la force électromotrice dépend uniquement des températures aux soudures et qui implique en outre la loi de la série des tensions.

Nos formules nous permettent aussi de calculer l'intensité  $i$  du courant thermo-électrique. Si la section du fil est  $\omega$ , on a pour cette intensité  $i = -e\omega P$ , ou bien, en vertu de (14), (19), (16) et (11),

$$i = \sigma\omega \left( G - \frac{d\varphi}{dx} + \frac{1}{e} \frac{dV}{dx} \right). \quad (22)$$

Une intégration sur le contour du circuit nous donne ensuite

$$F = \int G dx = ri,$$

où

$$r = \int \frac{dx}{\sigma\omega}$$

est la résistance.

12. *Développement de chaleur.* Calculons maintenant la quantité de chaleur qui se dégage par unité de temps dans un élément  $dx$ ,

c'est-à-dire la quantité qui doit être enlevée à l'élément pour que sa température reste constante. Elle se compose de deux parties, dont la première égale le travail des forces  $X$  qui agissent sur les électrons contenus dans l'élément, tandis que la seconde dépend des quantités d'énergie que cet élément gagne et perd à ses extrémités, et peut être représentée par

$$-\frac{d}{dx}(W\omega) dx, \quad (23)$$

où  $W$  est le courant d'énergie donné par (15).

Pour le travail des forces on peut écrire, en tenant compte de (22),

$$\begin{aligned} X\omega dx \int \xi f(\xi, \eta, \zeta) d\lambda &= \\ &= X\omega P dx = \left(-\frac{d\phi}{dx} + \frac{1}{e} \frac{dV}{dx}\right) i dx = \frac{i^2}{\sigma\omega} dx - G i dx, \end{aligned}$$

et pour le courant d'énergie

$$W\omega = -\frac{2kT}{e} i - s\omega \frac{dT}{dx},$$

ce qui nous donne pour l'expression (23) la valeur

$$\frac{2ki}{e} \frac{dT}{dx} dx + \frac{d}{dx} \left( s\omega \frac{dT}{dx} \right) dx.$$

En combinant ces résultats, on voit que dans la chaleur dégagée on peut distinguer trois parties.

La première  $i^2 dx / \sigma\omega$  n'est autre chose que la chaleur dont il s'agit dans la loi de JOULE.

La deuxième partie

$$\frac{d}{dx} \left( s\omega \frac{dT}{dx} \right) dx$$

est indépendante du courant électrique. Elle provient de la conduction de la chaleur.

Enfin, il y a une troisième partie proportionnelle à l'intensité  $i$  du courant et changeant de signe avec ce dernier. Par unité de courant, elle a la grandeur

$$\left(-G + \frac{2k}{e} \frac{dT}{dx}\right) dx = -\frac{kT}{e} \frac{d \log A}{dx} dx. \quad (24)$$

Comme vérification, on peut démontrer que l'intégrale de la somme des trois parties, étendue au circuit entier, est zéro.

13. *Effet Peltier et effet Kelvin.* L'équation (24) va nous donner des expressions pour ces deux effets. Si d'abord on l'applique à un „contact" (§ 10) dont la température est  $T$  et dans lequel la direction positive du courant va de 1 vers 2, on obtient pour le développement de chaleur par unité de temps et unité de courant

$$\Pi_{12} = -\frac{kT}{e} \log \frac{A_2}{A_1} = -\frac{kT}{e} \log \frac{N_2}{N_1}. \quad (25)$$

D'un autre côté, dans un métal homogène, un courant, passant d'une section où la température est  $T + dT$  à une autre où elle est  $T$ , développera une quantité de chaleur (pour  $i = 1$ )

$$\mu dT.$$

Le coefficient  $\mu$  est ce que KELVIN a appelé la chaleur spécifique de l'électricité.

En vertu de (24) on peut écrire

$$\mu = \frac{kT}{e} \frac{d \log A}{dT} = \frac{kT}{e} \frac{d \log N}{dT} - \frac{3}{2} \frac{k}{e}. \quad (26)$$

Il importe de remarquer que ces valeurs  $\Pi_{12}$  et  $\mu$  satisfont à la relation

$$\mu_1 - \mu_2 = T \frac{d}{dT} \left( \frac{\Pi_{12}}{T} \right), \quad (27)$$

qui a été déduite de la seconde loi de la Thermodynamique par CLAUSIUS et KELVIN. Cela vient de ce que l'expression (24) donne zéro, si, après division par  $T$ , on en prend l'intégrale le long du circuit.

14. *Modifications de la théorie précédente.* On pourrait essayer de s'affranchir de quelques-unes des restrictions mentionnées au paragraphe 4. On pourrait, par exemple, supposer que la fraction  $1/\beta$  du volume total qui est occupée par les atomes métalliques n'est pas très petite. Cela amènerait des complications considérables, mais parmi toutes les formules il y en a une qui reste bien simple.

On sait que la densité d'un gaz à température uniforme placé dans un champ de force où, par molécule, il y a une énergie poten-

tielle  $\chi$ , varie proportionnellement à  $e^{-\chi/kT}$ . Ce théorème peut être appliqué aux électrons qui se trouvent dans l'espace laissé libre par les atomes de deux métaux qu'on a mis en contact. Dans ce cas l'énergie potentielle est  $-e\phi + V$  et les densités dans les deux corps sont dans le rapport de  $\beta_1 N_1$  à  $\beta_2 N_2$ . Par conséquent

$$\phi_2 - \phi_1 = \frac{1}{e} (V_2 - V_1) + \frac{kT}{e} \log \frac{\beta_2 N_2}{\beta_1 N_1}, \quad (28)$$

au lieu de l'équation (20).

M. BOHR et M. RICHARDSON ont montré que la théorie peut être mieux adaptée aux observations si l'on suppose qu'au lieu de se comporter comme des sphères élastiques, les atomes du métal exercent sur les électrons une répulsion qui est inversement proportionnelle à une certaine puissance de la distance. Je n'insisterai pas sur les modifications qui résultent de cette manière de voir, parce que, il faut bien le reconnaître, cette hypothèse d'une répulsion, tout aussi bien que celle des atomes élastiques, est peu conforme aux idées modernes sur la constitution des atomes. Le principal mérite, ou le seul, que des théories comme celle que je viens d'exposer peuvent avoir encore, c'est qu'elles peuvent appeler notre attention sur des détails et des questions qui, autrement, nous échapperaient peut-être.

Du reste, pour qu'une théorie puisse nous satisfaire entièrement il faut qu'elle rende compte non seulement de la conductibilité et des phénomènes thermo-électriques, mais aussi des effets qui se montrent dans un champ magnétique. On trouvera dans le rapport de M. HALL l'exposé d'une théorie qui embrasse toutes ces classes de phénomènes.

Disons encore quelques mots de la chaleur spécifique de l'électricité. Si, dans la formule (26), il n'y avait que le dernier terme, on aurait pour tous les métaux  $\mu = -12,9 \cdot 10^8$  (en ergs par unité électromagnétique de courant). En réalité, la chaleur spécifique de l'électricité est négative pour certains métaux et positive pour d'autres et les valeurs absolues mesurées sont considérablement inférieures au chiffre que nous venons de trouver; elles en dépassent rarement la dixième partie. Comme il est naturel de supposer que  $N$  augmente à mesure que la température s'élève, le terme

$$\frac{kT}{e} \frac{d \log N}{dT}$$

pourrait bien rendre compte de ces écarts.

Je ne veux pas prétendre que l'équation (26) soit la vraie formule, mais elle nous laisse entrevoir au moins la possibilité d'expliquer ce phénomène remarquable avec ses signes différents, sans avoir recours à l'hypothèse de particules mobiles à charges positives.

15. *Nombre des électrons libres.* La formule (16) que nous avons trouvée pour la conductibilité électrique — ou bien la formule correspondante de DRUDE — peut nous renseigner sur le nombre  $N$  des électrons par unité de volume et sur la longueur moyenne  $l$  de leurs trajets de libre parcours, ou plutôt sur le produit de ces grandeurs. Supposons que le nombre  $N$  est égal au nombre des atomes métalliques, multiplié par un certain facteur  $\alpha$ , et que  $l$  est  $\gamma$  fois la distance mutuelle des atomes (que nous considérerons comme formant un réseau cubique); alors l'équation nous permet de calculer  $\alpha\gamma$  en partant de la conductibilité mesurée. Je trouve, par exemple, pour le cuivre à 18° C,

$$\alpha\gamma = 13.$$

Or, dans une théorie qui suppose que les électrons libres participent au mouvement calorifique, ils contribueront plus ou moins à la chaleur spécifique du métal, et cela nous impose une restriction en ce qui concerne leur nombre. En effet, on peut rendre compte de la chaleur spécifique mesurée en faisant intervenir seulement l'agitation thermique des atomes et l'on trouverait donc une capacité calorifique trop grande si le nombre des électrons libres était du même ordre de grandeur que celui des atomes. Il faut donc nécessairement que  $\alpha$  soit nettement inférieur à l'unité, ce qui entraîne pour le coefficient  $\gamma$  une valeur considérable. Soit, par exemple,  $\alpha = 0,1$ ; le chemin libre des électrons devrait alors être égal à 130 fois la distance des atomes voisins, ce qui exigerait que le volume occupé par les atomes ne fût que la deux-millième partie du volume total. Comme cette hypothèse est inadmissible, on se trouve dans une impasse, si l'on veut considérer les atomes comme impénétrables aux électrons. On devrait plutôt supposer, ce qui n'est pas inadmissible, qu'un électron pénètre dans l'intérieur d'un atome avant d'être sensiblement écarté de son droit chemin.

16. *Application de la théorie des quanta.* Dans le but de rendre compte surtout des changements de la conductibilité dans les métaux fortement refroidis, plusieurs physiciens, MM. KAMERLINGH ONNES, NERNST, LINDEMANN, W. WIEN et KEESOM, ont appliqué, sous une forme ou une autre, la théorie des quanta. Les théories ainsi obtenues me semblent constituer un progrès indubitable, mais il est difficile de les résumer brièvement. Je me bornerai donc à faire ressortir les idées fondamentales.

M. WIEN a entièrement abandonné, pour les basses températures, l'idée d'un mouvement calorifique des électrons libres. Il maintient la formule (3) de DRUDE, mais il considère  $v$  comme une vitesse invariable dont les électrons sont animés, indépendamment de la température.

De son côté, M. KEESOM a appliqué la théorie des quanta comme il l'avait fait d'abord dans le cas d'un gaz monoatomique. Quant à la longueur moyenne  $l$  du trajet libre, elle sera toujours inversement proportionnelle au nombre des chocs d'un électron contre les atomes. On peut supposer que ces chocs proviennent uniquement de l'agitation thermique des atomes; au zéro absolu, il n'y en aurait pas du tout et un électron pourrait se déplacer librement à travers le réseau cristallin (supraconductibilité).

En appliquant la théorie des quanta comme M. DEBYE l'a fait dans ses études sur la chaleur spécifique des corps solides, on calcule l'amplitude des vibrations des atomes. Ensuite, en ce qui concerne la manière dont le nombre des chocs augmente avec cette amplitude, on peut faire différentes hypothèses, que M. WIEN élabore successivement. Dans l'une, qui est la plus simple, on admet que le nombre des chocs est proportionnel au carré de l'amplitude. Il en résulte, si l'on considère  $N$  comme indépendant de  $T$ , qu'à de basses températures la résistance est proportionnelle à  $T^2$ , ce qui paraît se vérifier avec une certaine approximation.

17. *Constitution d'un métal.* Les recherches modernes ne laissent guère de doute sur l'image qu'on doit se former de la structure d'un métal. Nous considérerons les atomes comme composés chacun d'un noyau central positif et d'un nombre d'électrons qui circulent autour de ce noyau sous l'influence de l'attraction qu'il exerce et de leurs répulsions mutuelles. Les noyaux seront arrangés dans un réseau cristallin et seront maintenus dans leurs posi-

tions par des forces qui se manifestent dans la rigidité et l'élasticité du corps.

Il serait intéressant de savoir si ces forces „moléculaires” peuvent être entièrement ramenées à des actions électromagnétiques ou s'il y a lieu de penser aussi à des actions d'une autre nature. Cette question a été examinée par MM. BORN et LANDÉ pour le cas des cristaux réguliers, tels que ceux de *NaCl*, *KCl*, *LiCl*, etc. En se basant sur les vues de M. BOHR et en supposant que toute action entre les atomes résulte des attractions et des répulsions électriques, ces physiciens ont obtenu des résultats très remarquables. Ils ont réussi à calculer la distance des atomes, c'est-à-dire la densité, et le coefficient de compressibilité, et l'accord des nombres trouvés pour ces grandeurs avec les mesures est très satisfaisant. Cependant, il me semble y avoir encore de graves difficultés. Pour arriver aux résultats que je viens de mentionner, on a dû introduire entre les atomes, non seulement une force attractive, mais aussi une répulsion qui serait inversement proportionnelle à la neuvième puissance de la distance et qui, pourtant, est considérée comme une force centrale, agissant également dans toutes les directions. Or, il est impossible qu'une telle force provienne des actions électriques. De plus, dans les calculs de MM. BORN et LANDÉ, les mouvements des électrons autour des noyaux ne jouent aucun rôle, les électrons ayant été remplacés par des anneaux uniformément chargés, dont la révolution dans leur plan n'importe pas. Ainsi, en fin de compte, il s'agit d'un problème de statique. Mais, dans ces circonstances, on se trouve en contradiction avec le théorème bien connu d'EARNSHAW, d'après lequel un système de particules entre lesquelles il n'y a que des actions électrostatiques ne peut jamais être en équilibre stable.

18. *Mouvement des électrons.* Heureusement, dans ce qui suit, nous n'aurons guère à nous occuper des noyaux; c'est le déplacement des électrons qui nous intéressera surtout. Tant qu'une telle particule se trouve à l'intérieur d'un atome, son mouvement est réglé par des conditions de quanta; il est „quantifié”, comme on dit. Or, évidemment, ces mouvements intérieurs ne nous sont d'aucune utilité pour l'explication de la conductibilité électrique.

Ce qui est bien certain, c'est que l'existence d'un courant prou-

ve que l'ensemble des électrons contenus dans le métal a une certaine vitesse moyenne, différente de zéro, dans une direction déterminée. Si  $v$  est cette vitesse et  $N$  le nombre total des électrons (libres ou non) dans l'unité de volume, le courant sera  $Ne v$ , de sorte qu'on peut calculer la vitesse  $v$  pour un courant donné, parce que l'on connaît le nombre  $N$ . Pour le cuivre, il s'élève à  $2,47 \cdot 10^{24}$  par centimètre cube (le nombre des atomes étant  $8,52 \cdot 10^{22}$  et le nombre atomique du cuivre 29). La charge négative totale de ce nombre d'électrons égale  $3,91 \cdot 10^4$ , d'où l'on déduit que dans un fil d'une section de  $1 \text{ mm}^2$ , parcouru par un courant de 1 ampère, il y a une vitesse moyenne de  $2,5 \cdot 10^{-4}$  cm par seconde. Cela nous fait voir que, quel que soit peut-être leur chemin en zigzag, il doit y avoir des électrons qui, dans le temps d'une seconde, s'avancent sur des distances considérablement supérieures aux distances moléculaires. Même, après un temps suffisamment long, il doit y avoir des électrons individuels qui ont fait le tour entier du circuit.

Il est clair que, dans l'état naturel du métal, la vitesse moyenne  $v$  est zéro. Dans un conducteur ordinaire, un mouvement d'ensemble des électrons ne peut exister que sous l'influence d'une force électrique  $E$ , et pour comprendre la proportionnalité de  $E$  et de  $v$ , c'est-à-dire la loi d'OHM, il suffit de supposer que les changements qui se produisent dans les mouvements qui existaient déjà peuvent être considérés comme infiniment petits; par cela même ils deviendront proportionnels à la force  $E$  qui en est la cause.

Du reste, le fait, que, sous l'action d'une force électrique donnée  $E$ , la vitesse moyenne ne surpasse pas une grandeur déterminée  $v$  proportionnelle à  $E$ , prouve que les forces exercées sur la totalité des électrons par les noyaux, dont l'action peut être extrêmement compliquée dans les détails, donnent lieu à une résultante opposée et proportionnelle à  $v$ . Si, par unité de volume, cette résultante (la force de résistance) a la grandeur  $-N\kappa v$ , on aura dans l'état stationnaire

$$-N\kappa v - NeE = 0, \quad v = -\frac{e}{\kappa} E,$$

et le coefficient de conductibilité sera donné par la formule

$$\sigma = \frac{Ne^2}{\kappa}.$$



Il va sans dire que ce qui précède n'implique aucunement qu'un électron soit jamais continuellement libre. À un moment donné, on trouvera certainement des électrons qui ont rompu les liens qui les attachaient à des noyaux, ce qui s'accorde avec le fait que les métaux prennent facilement l'état d'ions positifs, et il se peut qu'une telle particule reste libre quand elle vient dans le voisinage d'un atome; on pourrait alors parler d'un choc. Mais il se peut aussi, et c'est peut-être là le seul cas qui se présente en réalité, que l'électron soit bientôt capturé par un atome, à l'intérieur duquel il décrira une orbite de BOHR, pour échapper ou pour passer à un atome voisin quelque temps plus tard. D'après cette manière de voir, ce seraient l'entrée d'un électron dans un atome et la sortie qui prennent la place des chocs de l'ancienne théorie; les forces exercées par les noyaux à l'occasion de ces déplacements constitueraient la force de résistance.

Nous pouvons rappeler ici la théorie développée, il y a bien des années déjà, par M. J. J. THOMSON, dans laquelle on admet qu'une force électrique détermine un alignement des atomes, qui sont considérés comme des doublets électriques, et provoque ensuite le passage d'électrons, chaque fois d'un atome à la particule suivante.

Ajoutons encore que les expressions „entrée” et „sortie” que nous venons d'employer ne doivent pas être prises à la lettre dans le cas où les sphères d'action des atomes juxtaposés empiètent l'une sur l'autre. Alors, il ne peut être question que d'un atome qui exerce une action prépondérante.

Les phénomènes se compliquent encore par l'intervention du rayonnement, qui doit se faire sentir si la température est suffisamment élevée. Le choc d'un électron contre un atome pourra provoquer l'émission d'une radiation, et inversement des rayons pourront donner lieu à une expulsion d'électrons comme dans les phénomènes photo-électriques. M. RICHARDSON a appelé l'attention sur la possibilité que des actions de ce genre jouent un rôle dans l'émission thermionique qu'il a étudiée.

On voit combien il reste encore à éclaircir. Pour pouvoir reprendre sous une forme améliorée la théorie statistique dont j'ai parlé aux paragraphes 4—13, il faudra d'abord approfondir les relations mutuelles entre les mouvements quantifiés, les mouvements calorifiques, pour autant qu'ils existent, et le rayonnement, et se

former une idée précise de la manière dont se comportent les électrons dans leurs rencontres avec les atomes.

19. *Energie potentielle d'un électron par rapport à un métal.*

Les théories modernes ne laissent guère de place pour une énergie potentielle provenant de certaines forces „moléculaires”, telle qu'elle fut imaginée autrefois par HELMHOLTZ; il est bien probable que, s'il y a une énergie potentielle, elle est due aux actions électriques exercées sur un électron libre par les noyaux et les électrons captifs qui l'entourent.

Un théorème bien connu de l'électrostatique nous apprend qu'une charge électrique  $-e$ , concentrée en un point  $P$  à petite distance de la surface plane d'un corps conducteur, produit par influence une charge égale à  $+e$ , qui est distribuée sur la surface de telle manière que son action sur des charges extérieures soit égale à celle qui serait exercée par une charge  $+e$  placée derrière la surface, au point  $P'$  qui est l'image de  $P$ . Ainsi, un électron situé en  $P$  subirait une force qu'on peut appeler l'attraction exercée par l'image  $P'$  et il y aurait une énergie potentielle correspondante.

Il est clair que, dans le cas d'une charge élémentaire, on ne peut pas appliquer ce théorème en toute rigueur. Pour que la charge induite sur la surface agisse comme une quantité d'électricité concentrée en  $P'$ , elle doit être distribuée avec une densité inversement proportionnelle au cube de la distance au point  $P$ . Or, comme la charge élémentaire ne peut pas être subdivisée, il est impossible qu'elle soit distribuée, de quelque manière que ce soit. Tout au plus, si l'on considère un intervalle de temps suffisamment long, pourrait-il être question de la densité moyenne qui existe en un point déterminé de la surface, la charge  $e$  changeant continuellement de position.

Cependant, sans faire intervenir cette théorie des images électriques, on peut concevoir qu'un électron soit attiré à petite distance par un atome. Par les forces qu'il exerce, il aura une influence sur les mouvements qui ont lieu dans l'atome, et, bien qu'il soit difficile de parler ici avec certitude (les mouvements étant quantifiés), il est naturel d'admettre que cette influence tendra à éloigner les électrons, ce qui aura pour effet que, dans l'action sur l'électron extérieur, l'attraction du noyau prendra le dessus. Si, de

cette manière, il y a une attraction résultante, on pourra parler aussi d'une énergie potentielle. Il en pourra être question non seulement pour un électron libre placé au dehors du métal, mais aussi pour un électron logé à l'intérieur, cette particule agissant de la manière indiquée sur tous les atomes environnants. En fin de compte, entre un électron libre, qui se trouve à une distance tant soit peu considérable du métal, et un autre, également libre, placé dans l'espace interatomique, il y aura une différence d'énergie potentielle qui, pour les différentes positions du second électron, aura une valeur moyenne déterminée, dépendant de la nature du métal.

20. *Courants dans les supraconducteurs.* Pour se rendre compte des phénomènes de la supraconductibilité, différents physiciens, M. KAMERLINGH ONNES en premier lieu, ont imaginé qu'à de très basses températures il se trouve dans le métal des séries ou des chaînes d'atomes, dans chacune desquelles un électron (ou plutôt un nombre d'électrons qui se suivent) peut se mouvoir sans qu'aucune force ne s'y oppose. Je me permets de faire à ce propos la remarque suivante: Toutes les fois qu'un électron entre dans un atome ou en sort, il apportera dans l'atome ou lui enlèvera une certaine quantité de mouvement. Le noyau se ressentira de ces changements et pourra en être ébranlé; il prendra, pour ainsi dire, un mouvement brownien, si ces actions se suivent d'une manière irrégulière.

Les études sur les chaleurs spécifiques ont prouvé que le mouvement calorifique est en premier lieu une agitation des noyaux. Par conséquent, pour décider si un courant électrique produit, ou non, un dégagement de chaleur, c'est-à-dire s'il rencontre, ou non, une résistance, on pourrait considérer la question de savoir dans quelle mesure les noyaux seront mis en mouvement par les changements qui s'opèrent sans cesse dans leurs atmosphères électroniques. En examinant cette question, on devra faire attention d'une part à la succession plus ou moins régulière ou capricieuse de ces changements, et d'autre part aux restrictions que la théorie des quanta impose à la mobilité du réseau cristallin des noyaux.

Ce qui me semble surtout mystérieux, c'est la réapparition d'une résistance sous l'influence d'un champ magnétique dont l'intensité dépasse une limite déterminée.

21. *Expériences de Tolman et Stewart.* La théorie de ces expériences, qui démontrent que ce sont bien les électrons négatifs qui sont en jeu dans un courant circulant dans un métal, peut être faite sans qu'il soit nécessaire de faire des hypothèses spéciales sur le mécanisme de la résistance; on peut se placer au point de vue que j'ai indiqué au paragraphe 18, sans distinguer les électrons qui sont libres et ceux qui ne le sont pas.

Considérons un anneau circulaire qui est animé d'un mouvement de rotation variable à volonté autour de son axe et soit  $u$  la vitesse d'un point due à cette rotation; si, comme nous le supposons, la section  $\omega$  est très petite, nous pouvons faire le calcul avec un seul  $u$ .

Mesurons la coordonnée  $x$  le long du contour, l'origine ayant une position fixe dans le métal, et désignons par  $\xi = dx/dt$  la vitesse d'un électron correspondant à cette coordonnée, c'est-à-dire la vitesse relative par rapport au métal, et par  $X$  la force totale correspondante à laquelle la particule se trouve assujettie. La vitesse totale de l'électron sera  $u + \xi$  et l'on aura pour chaque particule

$$m \left( \frac{d\xi}{dt} + \frac{du}{dt} \right) = X.$$

Si l'on prend les sommes des termes, étendues à tous les électrons du système, dont le nombre est  $Na\omega$ , si nous écrivons  $N$  pour le nombre par unité de volume et  $a$  pour la périmétrie de l'anneau, on trouve

$$Na\omega m \left( \frac{dv}{dt} + \frac{du}{dt} \right) = \Sigma X,$$

où  $v$  est la vitesse moyenne  $\bar{\xi}$  des électrons par rapport au métal (comme au paragraphe 18).

L'intensité  $i$  du courant est donnée par

$$i = - Ne\omega v,$$

et l'équation devient

$$-\frac{am}{e} \frac{di}{dt} + Na\omega m \frac{du}{dt} = \Sigma X. \quad (29)$$

Quant à la force  $\Sigma X$ , elle se compose de deux parties. Il y a d'abord la force de résistance (§ 18 et 12)

$$- Na\omega xv = \frac{axi}{e} = \frac{Neai}{\sigma} = Ne\omega ri,$$

où  $r$  est la résistance du circuit. En second lieu, il y a la force de self-induction. Si  $E_x$  est la force électrique due à cette cause, on a pour la deuxième partie de  $\Sigma X$

$$- Ne\omega \int E_x dx = Ne\omega L \frac{di}{dt},$$

où  $L$  est le coefficient de self-induction. Donc l'équation (29) devient

$$ri + \left( L + \frac{am}{Ne^2\omega} \right) \frac{di}{dt} = \frac{am du}{e dt} \quad (30)$$

et il est facile maintenant d'en déduire  $i$ , si la vitesse  $u$  de l'anneau est donnée en fonction du temps.

Il suffit ici de calculer le courant intégral qui est produit par un changement de la vitesse. En prenant l'intégrale de (30) par rapport au temps, de  $t_1$  à  $t_2$ , dans la supposition qu'à la fin comme au commencement  $i = 0$ , on obtient

$$\int_{t_1}^{t_2} i dt = \frac{am}{re} (u_2 - u_1). \quad (31)$$

C'est la formule qui a été vérifiée par MM. TOLMAN et STEWART et qui leur a permis de déduire de leurs expériences la valeur de  $e/m$ . Seulement, entre leurs nombres et la valeur connue de ce rapport il y a de petites différences qui semblent varier avec la nature du métal et que, jusqu'ici, on n'est pas parvenu à expliquer.

22. *Emission d'électrons par les métaux incandescents.* Les recherches de M. RICHARDSON sur cette émission et sur les courants thermioniques qu'elle produit montrent que les électrons libres, du moins lorsqu'ils se trouvent au dehors d'un métal, participent au mouvement calorifique de la même manière que les molécules d'un gaz, et par une heureuse application des lois de la Thermodynamique il a été conduit à des conclusions sur la manière

re dont les phénomènes dépendent de la température. Ces conclusions méritent d'autant plus l'attention qu'on y arrive sans se préoccuper du mécanisme de l'émission et de ce qui se passe à l'intérieur du métal. Les quatre paragraphes suivants seront consacrés à quelques-uns des problèmes qui se présentent ici. Mais il me faut d'abord faire une remarque sur l'état de choses qui existe à la surface d'un métal.

Si un métal placé dans le vide est maintenu à une température suffisamment élevée, l'émission des électrons produira une „atmosphère” formée de ces particules et il y aura équilibre lorsque, près de la surface, cette atmosphère aura atteint une densité déterminée.

Soient  $\sigma$  la surface plane du métal,  $\sigma_e$  et  $\sigma_i$  deux plans parallèles à  $\sigma$ , à petite distance, l'un à l'extérieur, l'autre à l'intérieur,  $\varphi_e$  et  $\varphi_i$  les valeurs du potentiel dans ces plans. Nous supposons que les forces qui correspondent à l'énergie potentielle  $V$  sont limitées à la couche mince entre  $\sigma_e$  et  $\sigma_i$ , de sorte que  $V$  reste constant à l'extérieur de  $\sigma_e$  et à l'intérieur de  $\sigma_i$ . Si l'on choisit la constante arbitraire qui entre dans  $V$  de telle manière que  $V_e=0$ , l'énergie  $V_i$  aura une valeur déterminée et l'énergie potentielle d'un électron situé en un point de  $\sigma_e$  surpassera de la quantité  $-e(\varphi_e - \varphi_i) - V_i$  celle d'un électron qui se trouve sur  $\sigma_i$ . Donc, dans l'état d'équilibre, si  $N_e$  et  $N_i$  sont les nombres d'électrons libres par unité de volume à l'extérieur et à l'intérieur, on a la formule, analogue à (28),

$$\varphi_e - \varphi_i = -\frac{V_i}{e} + \frac{kT}{e} \log \frac{N_e}{\beta N_i}. \quad (32)$$

Dans tous les cas où il y a une telle différence de potentiel, il existe à la surface une double couche électrique, soit qu'elle contienne des quantités égales d'électricité positive et négative, soit que l'une des deux l'emporte sur l'autre, ce qui arrive lorsque la surface a une charge résultante. En somme, la distribution des charges dans la couche superficielle peut être bien compliquée.

Si, dans ce qui suit, nous parlons de la surface d'un métal, nous entendons par là la surface extérieure  $\sigma_e$  dont nous venons de parler.

23. *Variation de la densité de l'atmosphère d'électrons avec la température.* Soient maintenant  $A$  et  $B$  deux plaques parallèles

reliées par un fil, le tout formé du même métal et étant maintenu à la même température. Du côté extérieur, ces plaques sont revêtues de couches imperméables aux électrons. Nous prendrons la distance  $l$  des plaques et la température  $T$  comme variables indépendantes définissant l'état du système.

Si la distance est un peu considérable, les répulsions des électrons qui composent l'atmosphère entre les plaques donneront lieu à des différences de densité avec un minimum au milieu. On obtient les équations qui déterminent la distribution des électrons en supposant que, comme dans un gaz, il y a une pression

$$p = NkT,$$

dont les effets s'ajoutent à ceux des forces électrostatiques. Si l'axe des  $x$  est perpendiculaire aux plaques, on a la condition d'équilibre

$$Ne \frac{d\varphi}{dx} - \frac{dp}{dx} = 0,$$

d'où l'on tire

$$N = C e^{\frac{e\varphi}{kT}}. \quad (33)$$

Ensuite  $N$  et  $\varphi$  sont déterminés en fonction de  $x$  par l'équation de POISSON (en unités rationnelles)

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = Ne.$$

La solution de ces équations peut être mise sous la forme (origine des  $x$  au milieu)

$$N = N_0 \sec^2 \left[ ex \sqrt{\frac{N_0}{2kT}} \right],$$

où  $N_0$  est la valeur de  $N$  pour  $x = 0$ .

Cela nous donne pour la surface de chacune des plaques l'équation

$$N_e = N_0 \sec^2 \left[ \frac{1}{2} el \sqrt{\frac{N_0}{2kT}} \right],$$

qui nous permet de calculer l'une des grandeurs  $N_0$  et  $N_e$ , dès que l'autre est connue.

On peut aussi déterminer le potentiel et faire ensuite la théorie thermodynamique du système en tenant compte de la pression exercée par l'atmosphère d'électrons, des tensions de MAXWELL, de l'énergie propre au mouvement des électrons et de l'énergie du champ électrique, qui dépend de la manière connue des valeurs de  $d\phi/dx$ . Pour  $x = 0$  la tension suivant les lignes de forces est zéro puisque, en ce point, on a  $d\phi/dx = 0$ . Par conséquent, la force qui agit sur les plaques est la pression

$$p = N_0 kT,$$

qui correspond à la densité  $N_0$  au milieu.

Le résultat final est la formule de M. RICHARDSON

$$\frac{d \log N_e}{dT} = \frac{\epsilon}{kT^2}, \quad (34)$$

dans laquelle  $\epsilon$  a la signification suivante: si, par une augmentation de la distance  $l$ ,  $n$  électrons sont amenés à passer des plaques à l'atmosphère qui se trouve entre elles, la température étant maintenue constante, l'énergie du système augmente de  $n\epsilon$ .

Il ne sera pas nécessaire de déduire ici la formule pour des grandeurs quelconques de la distance  $l$ ; nous pouvons simplifier les calculs en supposant que cette distance est très petite. On peut alors négliger la différence entre  $N_0$  et  $N_e$ .

En désignant par  $U$  l'énergie du système correspondant à l'unité de surface des plaques, on peut écrire pour la quantité de chaleur nécessaire pour un changement infiniment petit défini par  $dT$  et  $dl$ :

$$dQ = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \left( \frac{\partial U}{\partial l} + p \right) dl, \quad (35)$$

d'où l'on déduit d'une manière connue

$$\frac{\partial U}{\partial l} + p - T \frac{\partial p}{\partial T} = 0.$$

On est conduit à la formule (34) si l'on pose

$$p = N_e kT,$$

et si l'on remarque qu'un accroissement de la distance  $l$  amène une



augmentation  $N_e dl$  du nombre des électrons qui se trouvent entre les plaques, de sorte que

$$\frac{\partial U}{\partial l} = N_e \varepsilon.$$

Introduisons encore cette valeur dans la formule (35). Nous trouvons alors pour un changement isothermique

$$dQ = N_e(\varepsilon + kT)dl,$$

tandis que  $N_e dl$  est le nombre des électrons qui sont mis en liberté.

Pour maintenir constante la température, il faut donc fournir aux plaques une quantité de chaleur qui s'élève en moyenne à  $\varepsilon + kT$  pour chaque électron libéré. Cette quantité de chaleur est comparable à la chaleur de vaporisation d'un fluide et le terme  $kT$  s'explique de la même manière que le terme analogue dans la formule pour la chaleur de vaporisation (travail extérieur).

Il importe de remarquer que, dans le système considéré, tout est symétrique des deux côtés et que, par conséquent, une augmentation de la distance  $l$  n'est accompagnée d'aucun mouvement de l'électricité dans le fil qui relie les plaques. Les électrons perdus par ces dernières proviennent donc des couches superficielles, les charges positives de ces couches devenant plus grandes. On peut imaginer que quelques-uns des atomes contenus dans les couches perdent un de leurs électrons périphériques.

Si  $\eta$  est l'énergie qu'il faut dépenser pour soustraire un électron à la couche superficielle, de telle manière qu'il soit en repos après l'extraction, on a

$$\varepsilon = \eta + \frac{3}{2} kT, \quad (36)$$

parce que les électrons de l'atmosphère ne sont pas en repos, mais possèdent, en moyenne, l'énergie cinétique  $\frac{3}{2}kT$ .

24. *Différence de potentiel dans un contact thermionique.* Remplaçons maintenant les plaques  $A$  et  $B$  par des plaques 1 et 2 formées de métaux différents et maintenues à la même température, mais isolées l'une de l'autre. L'émission d'électrons donnera lieu à un état d'équilibre auquel on peut appliquer la formule (33). Il y

aura donc entre les plaques, ou plutôt entre leurs surfaces extérieures  $\sigma_e$  (§ 22), une différence de potentiel

$$\varphi_{2e} - \varphi_{1e} = \frac{kT}{e} \log \frac{N_{2e}}{N_{1e}}. \quad (37)$$

Pour trouver la différence des potentiels *intérieurs*, il faut combiner ce résultat avec l'équation (32) appliquée aux deux métaux successivement. On trouve ainsi

$$\varphi_{2i} - \varphi_{1i} = \frac{1}{e} (V_{2i} - V_{1i}) + \frac{kT}{e} \log \frac{\beta_2 N_{2i}}{\beta_1 N_{1i}}.$$

D'après la seconde loi de la Thermodynamique, la différence de potentiel entre deux métaux différents doit être la même dans le cas d'un „contact thermionique”, comme nous venons de le considérer, et dans celui d'un contact direct. L'équilibre qui est produit par la formation d'une atmosphère d'électrons entre les plaques 1 et 2, isolées l'une de l'autre, ne sera pas dérangé si, ensuite, on les relie par un fil métallique.

En effet, notre dernière formule est identique à l'équation (28), que nous avons obtenue pour un contact métallique.

25. *Deuxième méthode d'application du principe de Carnot-Clausius.* Voici une autre application encore des lois de la Thermodynamique, dont l'idée a de nouveau été empruntée aux travaux de M. RICHARDSON. Mais je dois dire d'avance qu'elle ne nous apprendra rien de nouveau, de sorte que ce paragraphe aurait pu être omis.

Deux plaques parallèles  $A$  et  $A'$ , formées du même métal et reliées par un fil de la même substance qui est placé dans l'espace intermédiaire, sont maintenues à des températures différentes  $T$  et  $T'$  ( $T' > T$ ). Plus vers l'extérieur, on a posé des plaques  $B$  et  $B'$  parallèles à  $A$  et  $A'$ , de telle manière que les quatre plaques se suivent dans l'ordre  $B, A, A', B'$ . Les plaques  $B$  et  $B'$ , imperméables aux électrons et à la chaleur, servent à limiter les espaces  $AB$  et  $A'B'$ , vides d'abord, dans lesquels des atmosphères d'électrons peuvent se former. Pour que l'émission d'électrons se fasse seulement dans ces espaces, les faces de  $A$  et de  $A'$  qui se regardent ont été recouvertes d'une couche imperméable.

Enfin, pour limiter aussi les champs électriques dont les lignes de force peuvent passer à travers  $B$  et  $B'$ , on peut imaginer, au delà de ces plaques, deux autres  $C$  et  $C'$ , reliées par un fil et constituées du même métal que ce dernier. Ici encore, une couche imperméable servira à empêcher l'émission d'électrons.

Du reste, le système est limité latéralement d'une manière convenable, de sorte que nous pouvons nous borner à considérer l'unité de surface de chacune des plaques et les espaces correspondants. Les dimensions de cette unité sont supposées être beaucoup plus grandes que les épaisseurs  $l$  et  $l'$  des atmosphères entre  $A$ ,  $B$  et  $A'$ ,  $B'$ , et ces épaisseurs sont tellement petites qu'on peut négliger les différences de densité dans chaque atmosphère.

Nous pouvons aussi introduire dans chaque atmosphère des cloisons de la même nature que les plaques  $B$  et  $B'$ , et, après avoir inclus entre deux cloisons une partie d'une atmosphère, nous pouvons la déplacer d'un côté du système à l'autre, du côté, par exemple, de  $B'$  à celui de  $B$ . On peut aussi soumettre à un changement de volume, adiabatique ou isothermique, la partie d'une atmosphère qu'on a isolée de cette manière.

Cela posé, nous imaginons le cycle suivant d'opérations, qui est réversible si l'on fait abstraction de la conduction de la chaleur dans le fil entre  $A$  et  $A'$ .

1°. Les plaques  $B$  et  $B'$  sont déplacées de telle sorte que la distance  $l$  diminue de la quantité infiniment petite  $\delta$ , tandis que  $l'$  augmente de

$$\delta' = \frac{N}{N'} \delta.$$

Il y aura d'un côté une diminution  $N\delta$  du nombre des électrons, et de l'autre une augmentation égale.

2°. On enlève à l'atmosphère  $A'B'$  une couche de l'épaisseur  $\delta'$ , qu'on transporte vers le côté de  $AB$ , mais, dans le cours de ce transport, on abaisse d'abord la température de ce système de  $N\delta$  électrons de  $T'$  à  $T$  par une dilatation adiabatique et l'on donne ensuite au volume la grandeur  $\delta$  par un changement à température constante.

3°. On ajoute à l'atmosphère  $AB$ , par simple juxtaposition, les  $N\delta$  électrons qui ont été empruntés à l'atmosphère  $A'B'$ .

Il est facile de voir que, dans le cours de ce cycle, le fil entre

$A$  et  $A'$  a été traversé, dans la direction de  $A$  vers  $A'$ , par  $N\delta$  électrons. En effet, concevons un plan entre  $A$  et  $A'$  qui s'étend indéfiniment au delà des bords de  $A$ , de  $A'$  et des autres plaques. Dans le transport qui a eu lieu dans la deuxième opération,  $N\delta$  électrons ont traversé ce plan dans la direction de  $A'$  vers  $A$ ; il faut donc qu'un nombre égal d'électrons se soient déplacés en sens inverse dans le fil. D'un autre côté, les charges électriques des plaques  $A$  et  $A'$  ont, à la fin, les mêmes grandeurs qu'au commencement. Contrairement donc à ce qui eut lieu dans le cas considéré au paragraphe précédent, les électrons qui entrent dans une atmosphère ne viennent pas, cette fois-ci, de la couche superficielle du métal; ils ont été apportés par un courant dans le fil.

a. Commençons maintenant par dresser le bilan de l'énergie.

D'abord, dans la première opération on a gagné un travail

$$Nk\delta(T' - T).$$

En second lieu, le transport des  $N\delta$  électrons d'un côté à l'autre (deuxième opération) a exigé un travail

$$Ne\delta(\varphi'_e - \varphi_e).$$

Pour évaluer aussi le travail qui a dû être effectué dans les changements de volume qui ont eu lieu dans le cours de la deuxième opération, nous songeons que, lorsqu'un gaz composé de  $n$  molécules se refroidit de  $T'$  à  $T$  par une dilatation adiabatique, il effectue un travail

$$\frac{3}{2} nk(T' - T),$$

le volume changeant dans le rapport de 1 à  $(T'/T)^{\frac{5}{3}}$ . Par conséquent, dans la dilatation adiabatique, on a gagné un travail

$$\frac{3}{2} Nk\delta(T' - T).$$

Par cette dilatation, le volume est devenu

$$\frac{N}{N'} \delta \left( \frac{T'}{T} \right)^{\frac{5}{3}}$$

et, pour lui donner la grandeur  $\delta$  par un changement isothermique, on doit dépenser un travail

$$Nk\delta T \log \left[ \frac{N}{N'} \left( \frac{T'}{T} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (38)$$

qui, cependant, se trouve compensé par un dégagement de chaleur. Si, pour cette raison, nous omettons ce terme (38) dans l'expression pour la somme totale du travail dépensé, nous trouvons

$$Ne\delta(\varphi'_e - \varphi_e) - \frac{5}{2} Nk\delta(T' - T). \quad (39)$$

D'autre part, le fil conducteur a été parcouru, dans la direction de  $T$  vers  $T'$ , par une quantité d'électricité  $- Ne\delta$ , ce qui a provoqué (§ 13) un dégagement de chaleur

$$Ne\delta \int_T^{T'} \mu dT.$$

Cette même quantité d'électricité est entrée dans le métal à la température  $T$  et en est sortie à la température  $T'$ , et cela a donné lieu à des „effets PELTIER” aux deux surfaces. Considérons d'abord l'entrée et fixons l'attention sur l'énergie contenue dans l'espace entre deux plans situés des deux côtés de la surface de la plaque  $A$ , l'un dans l'atmosphère et l'autre dans le métal.

Chaque électron qui entre apporte l'énergie cinétique  $\frac{5}{2}kT$  et chaque particule qui sort emmène l'énergie  $2kT$  (§ 7). A la différence  $\frac{1}{2}kT$  il faut ajouter la diminution d'énergie potentielle

$$- V_i + e(\varphi_i - \varphi_e),$$

de sorte que le dégagement de chaleur à la surface de  $A$  est donné par

$$N\delta \left[ \frac{1}{2} kT - V_i + e(\varphi_i - \varphi_e) \right].$$

On obtient une expression semblable, avec le signe contraire, pour la plaque  $A'$ , et l'on trouve enfin, si l'on égale le travail (39) à la chaleur dégagée totale,

$$\int_T^{T'} \mu dT = \varphi'_i - \varphi_i - \frac{1}{e} (V'_i - V_i) - \frac{2k}{e} (T' - T).$$

On obtient la même équation si, revenant à l'expression (24) pour

$$-\mu \frac{dT}{dx} dx,$$

on en prend l'intégrale le long du fil, après avoir substitué pour  $G$  la valeur qu'on tire de (18).

b. Cette vérification faite, nous pouvons appliquer la seconde loi de la Thermodynamique. A cet effet, nous devons fixer l'attention sur les quantités de chaleur qui ont été dégagées, à savoir la quantité représentée par (38), les quantités  $Ne\delta\mu dT$  qui ont été développées dans le fil et celles qui ont apparu aux surfaces de  $A$  et de  $A'$ . Pour ces deux dernières, nous pouvons écrire

$$Ne\delta\Pi \text{ et } -Ne\delta\Pi',$$

où  $\Pi$  et  $\Pi'$  indiquent, pour les températures  $T$  et  $T'$ , ce qu'on peut appeler l'effet PELTIER du métal vis-à-vis de l'atmosphère d'électrons, c'est-à-dire la quantité de chaleur qui est dégagée lors du passage de l'unité d'électricité (apportée par un fil) du métal à l'atmosphère.

Nous devons maintenant égaler à zéro la somme algébrique de toutes les quantités de chaleur dégagées, après avoir divisé chacune d'elles par la température qui lui correspond. Cela nous donne

$$\frac{k}{e} \log \left[ \frac{N}{N'} \left( \frac{T'}{T} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \int_T^{T'} \frac{\mu}{T} dT + \left( \frac{\Pi}{T} - \frac{\Pi'}{T'} \right) = 0,$$

ou bien, si la différence  $T' - T$  est infiniment petite,

$$-\frac{k}{e} \frac{d}{dT} \log \left( \frac{N_e}{T^{\frac{3}{2}}} \right) + \frac{\mu}{T} - \frac{d}{dT} \left( \frac{\Pi}{T} \right) = 0, \quad (40)$$

où nous avons écrit  $N_e$  au lieu de  $N$ , pour nous rappeler que dans ce qui précède il s'agit toujours de la densité de l'atmosphère d'électrons à la surface  $\sigma_e$  dont il fut question au paragraphe 22.

c. Il y a une simple relation entre l'effet PELTIER  $\Pi_{12}$  entre deux métaux 1 et 2 et les effets PELTIER  $\Pi_1$  et  $\Pi_2$  de chacun d'eux vis-à-vis de leur atmosphère d'électrons. En effet, considérons un contact thermionique (§ 24) et supposons que l'unité d'électricité passe à travers ce contact du métal 1 au métal 2. Il est certain que

ce passage donnera lieu au même effet PELTIER  $\Pi_{12}$  qu'on observerait dans un contact métallique. Or, entre les surfaces  $\sigma_{1e}$  et  $\sigma_{2e}$  il y aura la différence de potentiel déterminée par (37) et  $\Pi_{12}$  se composera de  $\Pi_1$ , de  $-\Pi_2$  et d'une quantité de chaleur équivalente au travail  $\varphi_{1e} - \varphi_{2e}$ . Donc

$$\Pi_{12} = \Pi_1 - \Pi_2 - \frac{kT}{e} \log \frac{N_{2e}}{N_{1e}}.$$

Si l'on combine cette équation avec celles qu'on obtient en appliquant (40) aux deux métaux, on est ramené à la formule (27).

26. *Intensité du courant thermionique.* M. RICHARDSON a trouvé une formule pour la variation de cette intensité avec la température, en remarquant que, dans le cas où aucun des électrons qui atteignent le métal du côté de l'atmosphère n'est réfléchi, le courant thermionique est donné par le nombre d'électrons qui traversent la surface  $\sigma_e$  dans la direction de l'atmosphère. Un calcul facile fait connaître ce nombre et, en multipliant par la charge d'un électron, on obtient pour le courant par unité de surface

$$i = Ne \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Si, ensuite, dans l'équation (36), on regarde  $\eta$  comme indépendant de la température, l'intégration de (34) nous donne

$$N = cT^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\eta}{kT}} \quad (41)$$

et par suite

$$i = CT^2 e^{-\frac{\eta}{kT}}.$$

Dans ces formules,  $c$  et  $C$  sont des constantes. La seconde équation est une de celles (il y en a une autre avec  $T^{\frac{1}{2}}$  au lieu de  $T^2$ ) qui peuvent servir à rendre compte des observations faites à différentes températures.

Ces observations ont aussi permis de déterminer la valeur de la constante  $\eta$ , qui représente le travail nécessaire pour détacher un électron du métal. Exprimée en volts elle varie entre 3 et 6; elle est plus ou moins inférieure, bien qu'elle soit du même ordre de

grandeur, au travail qu'il faut dépenser pour produire une ionisation dans la vapeur du métal. On comprend bien, en effet, que l'éloignement d'un électron périphérique ne demande pas la même énergie dans le cas d'un atome isolé et dans celui d'un système d'atomes réunis dans un réseau cristallin.

27. *Expériences de Millikan sur l'effet photo-électrique.* Appliquons la formule (41) à deux métaux 1 et 2 et substituons les valeurs de  $\log N$  dans l'équation (37) pour la différence de potentiel au contact. Cela nous donne

$$\varphi_{2e} - \varphi_{1e} = (a_2 - a_1)T + \frac{1}{e} (\eta_1 - \eta_2), \quad (42)$$

où  $a_1$  et  $a_2$  sont des constantes dépendant de la nature des métaux. Or, s'il est permis d'y négliger le terme  $(a_2 - a_1)T$  (ce qu'on ne peut pas savoir d'avance), cette équation peut nous fournir l'explication d'un fait remarquable qui a été observé par M. MILLIKAN dans ses recherches sur les phénomènes photo-électriques. Dans ces expériences, un métal  $M$ , exposé à des rayons de fréquence  $\nu$  et pour lesquels, par conséquent, le quantum d'énergie avait la grandeur  $h\nu$ , était placé en face d'un cylindre de FARADAY  $C$  qui recevait les électrons expulsés. Ce cylindre était relié au métal  $M$  par un circuit dans lequel on pouvait introduire une force électromotrice  $F$  réglable à volonté et dirigée de  $C$  vers  $M$ . On mesura la grandeur de  $F$  qui est juste suffisante pour arrêter le courant photo-électrique, et M. MILLIKAN trouva que, pour une fréquence  $\nu$  donnée, cette force limite est indépendante de la nature du métal  $M$ ; elle est, par exemple, la même pour le sodium et le platine.

Distinguons par les indices 1 et 2 le métal  $M$  et celui du cylindre de FARADAY. Alors, tant qu'aucune force électromotrice n'agit dans le circuit qui les relie, on aura entre les extrémités de ce circuit, c'est-à-dire entre  $M$  et  $C$  (surfaces extérieures), la différence de potentiel représentée par l'équation (42), que nous remplaçons maintenant par

$$\varphi_{2e} - \varphi_{1e} = \frac{1}{e} (\eta_1 - \eta_2).$$

Après l'application de la force électromotrice  $F$ , cette différence



devient

$$\varphi_{2e} - \varphi_{1e} = \frac{1}{e} (\eta_1 - \eta_2) - F. \quad (43)$$

Remarquons maintenant que l'énergie disponible pour l'expulsion d'un électron est  $h\nu$  et que l'énergie  $\eta$  est nécessaire simplement pour le détacher du métal, sans qu'il ait une vitesse après la sortie. L'électron quittera donc le métal avec une énergie cinétique  $h\nu - \eta_1$ , et le courant photo-électrique s'arrêtera lorsque cette énergie est égale au travail nécessaire pour surmonter la force qui provient de la différence de potentiel entre  $M$  et  $C$ . Cette condition se traduit par l'équation

$$h\nu - \eta_1 = -e(\varphi_{2e} - \varphi_{1e}),$$

qui, combinée avec (43), nous donne pour la force électromotrice limite

$$F = \frac{1}{e} (h\nu - \eta_2). \quad (44)$$

On voit que cette valeur est bien indépendante de la nature du métal  $M$ . Si, pour un métal,  $\eta_1$  est plus grand et, par conséquent, l'énergie cinétique d'un électron expulsé plus petite que pour un autre, cette différence est compensée par une valeur plus grande de  $e(\varphi_{2e} - \varphi_{1e})$ , cette valeur variant exactement comme  $\eta_1$ .

On remarquera que notre raisonnement repose sur l'hypothèse que l'action photo-électrique s'exerce sur les mêmes électrons qui sont enlevés de la couche superficielle pour former l'atmosphère d'électrons dans le cas considéré au paragraphe 23. Notons aussi que c'est bien à raison que nous avons fait intervenir la différence de potentiel entre les surfaces extérieures  $\sigma_e$  des deux métaux, car c'est le champ électrique entre ces surfaces qui détermine le mouvement des électrons libérés.

28. *Forces pondéromotrices et effet Hall.* Un champ magnétique  $H$  dans lequel se trouve un conducteur parcouru par un courant exerce sur un électron mobile une force qui, par unité de charge, peut être représentée par

$$\frac{1}{c} [\mathbf{v} \cdot \mathbf{H}], \quad (45)$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière, tandis que  $[\mathbf{v}, \mathbf{H}]$  est le produit vectoriel de la vitesse  $\mathbf{v}$  et de  $\mathbf{H}$ .

Ces actions peuvent influencer le mouvement des électrons dans le métal (effet HALL), mais elles donnent lieu également à la force pondéromotrice qui agit sur la substance même du conducteur, et l'on peut se demander quel est le mécanisme de la transmission des forces à cette substance. En faisant quelques remarques à ce sujet, j'aurai en vue surtout une question qui se présente à propos des supraconducteurs et je choisirai un exemple spécial qui a été réalisé dans une expérience récente de M. KAMERLINGH ONNES.

Considérons une lame métallique d'épaisseur uniforme, qui forme une sphère complète et qui est suspendue par un fil, de manière à pouvoir tourner autour du diamètre vertical. L'épaisseur est supposée être suffisamment petite pour qu'on puisse parler d'un courant dans une surface.

En un point quelconque de la sphère, on peut introduire trois directions  $h$ ,  $k$  et  $n$ , perpendiculaires entre elles et dont les deux premières sont dans la surface, tandis que  $n$  est la direction de la normale extérieure. Une rotation du système  $h$ ,  $k$ ,  $n$  peut le faire coïncider avec le système des axes  $OX$ ,  $OY$ ,  $OZ$ , tel qu'on l'emploie ordinairement.

Nous représenterons par  $C$  le courant dans la surface et nous distinguerons par les indices 1 et 2 les côtés intérieur et extérieur.

Cela posé, on a d'abord les équations

$$\mathbf{H}_{h1} - \mathbf{H}_{h2} = -\frac{1}{c} \mathbf{C}_k, \quad \mathbf{H}_{k1} - \mathbf{H}_{k2} = \frac{1}{c} \mathbf{C}_h, \quad \mathbf{H}_{n1} - \mathbf{H}_{n2} = 0. \quad (46)$$

En se servant de ces formules, on peut déduire le système des forces (45) des tensions de MAXWELL agissant des deux côtés de la lame. Ces tensions peuvent donner lieu à un couple  $G$  autour de l'axe vertical, et l'on voit immédiatement que ce couple sera intégralement transmis à la matière du métal dans tous les cas où l'état de mouvement dans la lame est stationnaire, en ce sens que le moment résultant, par rapport à l'axe, de toutes les quantités de mouvement existant dans la sphère ne change pas dans le cours du temps. Alors, le couple  $G$  doit nécessairement être tenu en équilibre par un moment de torsion dans le fil de suspension.

Mais comment un état stationnaire peut-il s'établir ?

29. La réponse est facile quand il s'agit d'un conducteur ordinaire. On peut démontrer d'abord qu'une distribution quelconque de forces électromotrices constantes produira des courants également invariables.

Si la force électromotrice est représentée par  $\mathbf{F}$ , et si  $\varphi$  est le potentiel dû aux charges électriques qui se produiront généralement, on aura en chaque point

$$C_h = \lambda \left( \mathbf{F}_h - \frac{\partial \varphi}{\partial h} \right), \quad C_k = \lambda \left( \mathbf{F}_k - \frac{\partial \varphi}{\partial k} \right), \quad (47)$$

où  $\lambda$  est le produit du coefficient de conductibilité et de l'épaisseur.

La solution de ces équations est comme il suit. Imaginons un circuit fermé infiniment petit ayant une position quelconque sur la sphère; soient  $d\sigma$  l'étendue de la surface qu'il limite,  $\nu$  la normale extérieure de ce circuit, dirigée tangentiellement à la sphère, et  $s$  la direction du circuit,  $\nu$  et  $s$  étant choisis de telle manière que ces directions peuvent être prises pour  $h$  et  $k$ . L'intégrale

$$\int \mathbf{F}_s ds \quad (48)$$

autour du circuit aura une valeur proportionnelle à  $d\sigma$ . Si on la représente par  $A d\sigma$ , la fonction  $A$  sera connue en tous les points de la sphère.

Décomposons cette fonction en fonctions de LEGENDRE

$$A = \sum_i C_i Y_i$$

et posons

$$K = -a^2 \lambda \sum_i \frac{C_i Y_i}{i(i+1)} \quad (a, \text{ rayon de la sphère});$$

alors le courant est déterminé par

$$C_h = -\frac{\partial K}{\partial k}, \quad C_k = \frac{\partial K}{\partial h}. \quad (49)$$

Dans ce calcul, nous avons fait abstraction des forces (45). Nous allons les introduire maintenant, non seulement pour autant qu'elles proviennent du champ magnétique que les courants calculés produisent eux-mêmes, mais en y ajoutant un champ quelconque constant extérieur. Les forces avec lesquelles, conformément à la loi exprimée par (45), le champ magnétique agit sur les électrons

qui sont en mouvement dans les courants trouvés, peuvent être considérées comme des forces „électromotrices”, dont on déterminera l'effet de la manière indiquée. On trouvera ainsi un système de courants  $C'$ , qui se superpose au système  $C$  et qui produira un nouveau champ magnétique accessoire. L'action de ce champ sur  $C$  et  $C'$  et l'action du champ qui existait déjà sur  $C'$  donneront lieu à un nouvel effet HALL. On trouvera ainsi la solution par étapes successives et le résultat sera exprimé par des séries infinies, qui seront convergentes si l'effet HALL est suffisamment faible. Mais dans tout ceci, il est toujours question d'états de mouvement stationnaires, et il est donc certain que le couple  $G$  résultant des tensions de MAXWELL est transmis à la matière pondérable. On peut dire que cela se fait par l'intermédiaire des charges électriques qui se sont accumulées sur la sphère.

30. Considérons maintenant une sphère parfaitement conductrice et commençons de nouveau par ne pas tenir compte des forces transversales (45). On peut dire alors qu'en un point quelconque de la sphère la composante  $H_n$  reste perpétuellement ce qu'elle était à un moment donné; c'est le théorème à l'aide duquel on peut se rendre compte de la production de courants dans un supraconducteur et de la manière dont des courants une fois établis peuvent être changés. On commence, par exemple, avec la sphère non encore refroidie et partant à l'état de conducteur ordinaire. On applique un champ extérieur dans lequel les composantes  $H_n$  ont certaines valeurs  $\alpha$  et on laisse aux courants induits le temps de s'éteindre. Si, ensuite, par un refroidissement, on fait disparaître la résistance, on aura toujours ces valeurs  $\alpha$ , et elles se maintiendront quand on fera disparaître le champ extérieur. Il s'établira alors un système de courants induits tel que la force magnétique qui lui est propre aura, en chaque point de la surface, exactement la composante normale  $\alpha$ . Cette condition suffit pour déterminer la circulation de l'électricité, que nous pouvons donc convenablement désigner par le symbole  $C(\alpha)$ .

Les courants induits continueront à circuler et l'on peut noter en passant que, ce qui les fait persister, c'est en premier lieu l'inertie de leur champ magnétique. Dans des cas simples, c'est comme si les électrons mobiles étaient attachés à la circonférence d'une roue qui se trouve en rotation.

On peut changer le système  $C(\alpha)$  par l'application d'un nouveau champ extérieur qui donne pour  $H_n$  les valeurs  $\beta$ . Au système de courants, qui existait déjà, s'ajoutera alors un autre qu'on peut représenter par  $C(-\beta)$  et, en fin de compte, on aura les courants  $C(\alpha - \beta)$ , tandis que les composantes  $H_n$  ont toujours les valeurs  $\alpha$ . On voit que les courants qui existent dans la sphère peuvent être différents du système  $C(\alpha)$  qui correspond aux valeurs actuelles de  $H_n$ . Dans une certaine mesure, ces valeurs et les courants sont indépendants les uns des autres.

31. Quel sera maintenant l'effet des forces transversales (45)? Il va sans dire que, dans le supraconducteur aussi, elles peuvent donner lieu à une accumulation de charges électriques, mais, en général, le champ électrique qui provient de ces charges ne suffit pas pour rendre l'état stationnaire, au sens que nous avons attaché à ce mot. Pour le reconnaître, nous remarquons d'abord que les forces (45) équivalent à une force électromotrice

$$\mathbf{F} = -\frac{1}{Nec} [\mathbf{C} \cdot \mathbf{H}], \quad (50)$$

si  $N$  est maintenant le nombre des électrons libres par unité de surface. Ensuite, pour  $\lambda = \infty$ , on devrait avoir, en vertu des équations (47),

$$\mathbf{F}_h = \frac{\partial \varphi}{\partial h}, \quad \mathbf{F}_k = \frac{\partial \varphi}{\partial k},$$

et, par conséquent, l'intégrale (48) devrait s'annuler. Mais on a

$$\mathbf{F}_s = \frac{1}{Nec} \mathbf{C}_v \cdot \mathbf{H}_n,$$

et il devrait donc être satisfait à la condition

$$\int \mathbf{C}_v \cdot \mathbf{H}_n ds = 0. \quad (51)$$

Or, vu la distribution solénoïdale du courant, on peut toujours introduire une fonction  $K$  telle que les composantes du courant sont données par les formules (49). On a alors

$$\mathbf{C}_v = -\frac{\partial K}{\partial s},$$

et (51) devient

$$\int \mathbf{H}_n \frac{\partial K}{\partial s} ds = 0. \quad (52)$$

Introduisons maintenant des coordonnées polaires  $\vartheta$  et  $\psi$ , la première étant la distance angulaire à un pôle fixe  $P$ ;  $\mathbf{H}_n$  et  $K$  seront des fonctions de ces coordonnées et l'on peut remplacer (52) par

$$\int \mathbf{H}_n \left( \frac{\partial K}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial K}{\partial \psi} d\psi \right) = 0.$$

Soient  $\vartheta_0$  et  $\psi_0$  les valeurs des coordonnées en un point  $A_0$  à l'intérieur du circuit,  $\vartheta_0 + \vartheta'$  et  $\psi_0 + \psi'$  leurs valeurs en un point de la périphérie. Pour calculer l'intégrale jusqu'aux termes du second ordre par rapport à  $\vartheta'$  et  $\psi'$ , il suffit de poser

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_n &= \mathbf{H}_{n0} + \frac{\partial \mathbf{H}_n}{\partial \vartheta} \vartheta' + \frac{\partial \mathbf{H}_n}{\partial \psi} \psi', \\ \frac{\partial K}{\partial \vartheta} &= \left( \frac{\partial K}{\partial \vartheta} \right)_0 + \frac{\partial^2 K}{\partial \vartheta^2} \vartheta' + \frac{\partial^2 K}{\partial \vartheta \partial \psi} \psi', \quad \dots \end{aligned}$$

où il faut entendre par les coefficients de  $\vartheta'$  et de  $\psi'$  leurs valeurs en  $A_0$ . Dans les produits, on peut encore négliger les termes en  $\vartheta'^2$ ,  $\vartheta'\psi'$  et  $\psi'^2$  et toutes les intégrales auxquelles on est conduit alors sont zéro, à l'exception des deux

$$\int \vartheta' d\psi' \quad \text{et} \quad \int \psi' d\vartheta',$$

dont les valeurs sont égales et opposées. En fin de compte, la condition revient à

$$\frac{\partial \mathbf{H}_n}{\partial \vartheta} \frac{\partial K}{\partial \vartheta} - \frac{\partial \mathbf{H}_n}{\partial \psi} \frac{\partial K}{\partial \psi} = 0. \quad (53)$$

On peut facilement imaginer des cas où cette relation ne se vérifie pas; nous supposons, par exemple, que les lignes de courant sont des cercles autour du pôle  $P$  et que  $\mathbf{H}_n$  n'est pas constant le long d'un tel cercle.

Notre conclusion doit donc être que dans une sphère parfaitement conductrice, placée dans un champ magnétique quelconque,

les forces transversales (45) ne peuvent pas être contre-balançées par une distribution de charges électriques.

Si l'on veut qu'elles soient tenues en équilibre, on doit avoir recours à d'autres actions. On pourrait peut-être comparer les chaînes d'atomes qui sont parcourues par les électrons à des tubes qu'ils devraient suivre et sur les parois desquels ils exerceraient une pression par l'effet des forces transversales. Ce serait alors cette pression qui transmet ces forces à la substance du métal.

32<sup>1)</sup>. Je voudrais insérer ici quelques nouvelles considérations sur les phénomènes dont il s'est agi dans les paragraphes précédents.

Pour simplifier autant que possible, je me bornerai au cas où le champ magnétique extérieur dans lequel se trouve la sphère métallique est uniforme. Il est alors facile de déterminer les distributions de courant dont nous avons parlé au paragraphe 30 et que nous avons représentées par les symboles  $C(\alpha)$  et  $C(\alpha - \beta)$ .

Supposons qu'à un certain instant initial, la sphère étant déjà devenue supraconductrice, il n'y ait ni champ extérieur ni mouvement de l'électricité. Si alors, à un moment postérieur, il existe un champ  $\mathbf{H}$ , les électrons libres contenus dans la sphère auront un mouvement d'ensemble qui n'est autre chose qu'une rotation autour de la ligne  $OL$ , menée du centre  $O$  dans la direction du champ. La vitesse de rotation est donnée, en direction et grandeur, par

$$\frac{3c}{2Nea} \mathbf{H},$$

où  $a$  est le rayon de la sphère,  $N$  le nombre des électrons par unité de surface et  $-e$  la charge d'un électron. En un point quelconque de la surface, la vitesse des électrons est donnée par l'expression

$$\frac{3c}{2Ne} [\mathbf{H}, \mathbf{n}],$$

si l'on représente par  $\mathbf{n}$  un vecteur de la grandeur 1, normal à la sphère et tracé vers l'extérieur, et par  $[\mathbf{H}, \mathbf{n}]$  le produit vectoriel de  $\mathbf{H}$  et de  $\mathbf{n}$ . Quelle que soit la manière dont  $\mathbf{H}$  varie, l'axe du sy-

<sup>1)</sup> Les paragraphes 32-34 ont été ajoutés après la présentation et la discussion du Rapport.

stème de courants, c'est-à-dire l'axe  $OL$  des cercles dans lesquels les électrons circulent, aura toujours la direction de  $\mathbf{H}$ .

On peut réaliser un état de choses un peu moins simple en excitant successivement *deux* champs extérieurs, dont le second se superpose au premier, l'un étant produit avant et l'autre après le refroidissement du métal.

On obtient ainsi, dans un champ extérieur  $\mathbf{H}$ , ayant la direction  $OL$ , un mouvement des électrons libres avec la vitesse

$$\frac{3c}{2Ne} [\mathbf{h} \cdot \mathbf{n}], \quad (54)$$

$\mathbf{h}$  étant un vecteur dirigé suivant une ligne  $OA$  qui fait un angle quelconque avec  $OL$ . Tel est le cas que nous allons considérer maintenant.

Notons d'abord qu'en vertu du mouvement des électrons déterminé par (54), la sphère agira sur des systèmes extérieurs comme un petit aimant placé au centre, dont le moment est donné, en grandeur et en direction, par

$$- 2\alpha^3 \mathbf{h}. \quad (55)$$

33. Supposons que les électrons soient entièrement libres, en ce sens qu'ils sont seulement assujettis à la force transversale déterminée par (45) et aux forces qui, éventuellement, résultent de charges électriques répandues sur la sphère. Alors un raisonnement pareil à celui du paragraphe 31 nous fait voir que l'état, que nous venons d'imaginer, ne peut pas être stationnaire. En examinant la question de plus près, on trouve que le système de courants doit avoir un mouvement de précession autour de la ligne  $OL$ . A chaque instant, les électrons ont les vitesses déterminées par (54); seulement, le vecteur  $\mathbf{h}$  tourne avec une vitesse angulaire qui est donnée par

$$- \frac{3c}{2Nea} \mathbf{H} \quad (56)$$

en grandeur et en direction.

Pour comprendre ce résultat, on doit remarquer que les courants dans la sphère produisent un champ magnétique, qui prend part, lui aussi, à ce mouvement de précession. Par conséquent, en



un point déterminé de la sphère, le champ magnétique change continuellement, et cela donne lieu à certaines forces d'induction, disons aux forces  $E_i$ , agissant sur les électrons mobiles. D'autre part, ces particules se trouvent soumises aux forces transversales, disons  $E_t$ , qui sont définies par l'expression (45). On reconnaît que, lorsque la précession a le sens et la vitesse indiqués, l'intégrale de  $E_i$  prise le long d'une ligne quelconque fermée est égale, avec le signe contraire, à l'intégrale correspondante de  $E_t$ . Cette égalité est bien la condition qui doit être remplie dans le cas d'un corps supraconducteur; elle exprime l'équivalence, au point de vue du mouvement de l'électricité, des forces d'induction  $E_i$  et d'un système de forces —  $E_t$ , égales et opposées aux forces transversales  $E_t$ .

De cette équivalence on peut déduire autre chose encore. En composant toutes les forces  $E_i$ , qui agissent sur les électrons mobiles, on trouve un certain couple  $G$ , qu'on pourrait déduire aussi des tensions de MAXWELL agissant aux deux surfaces du métal, et qui, du reste, est égal au couple avec lequel le champ extérieur  $H$  agirait sur le moment magnétique (55). En vertu de ce qui vient d'être dit, on peut affirmer que les forces d'induction agissant sur les électrons libres donnent lieu à un couple égal et opposé à  $G$ .

Or, si les forces d'induction  $E_i$  agissent avec un tel couple —  $G$  sur les électrons mobiles, elles doivent agir avec un couple +  $G$  sur la „substance" du métal, je veux dire sur tout ce que le métal contient, en dehors des électrons libres, cette substance portant une charge égale et opposée à celle des électrons. D'autre part, cette partie du système, n'ayant pas la vitesse des électrons libres, n'est pas soumise à des forces transversales de la nature de  $E_t$ . On voit ainsi que l'action pondéromotrice sur la sphère revient, en fin de compte, au couple  $G$ ; cette fois-ci, elle est transmise à la substance du métal par l'intermédiaire des forces d'induction  $E_i$ , c'est-à-dire du champ magnétique.

Il va sans dire que le vecteur qui représente le couple pondéromoteur  $G$ , étant toujours perpendiculaire au plan qui passe par les directions  $OL$  et  $OA$ , doit être entraîné dans la précession de cette dernière ligne, et le changement dans la direction du couple devrait se montrer dans les expériences.

Mais on n'en a rien observé et un simple calcul suffit pour faire

voir que cela ne peut pas être attribué, comme on pourrait le penser, à une trop grande lenteur du mouvement précessionnel.

34. Dans l'expérience de M. KAMERLINGH ONNES le champ extérieur  $H$  avait une direction horizontale, disons  $OX$ , et la sphère pouvait tourner autour d'une ligne verticale  $OY$ .

Dans ces conditions, c'est la composante  $G_y$  du couple qu'on mesure, et, si le vecteur  $G$  décrit un cône autour de  $OX$ , cette composante doit changer continuellement, atteignant, tantôt dans une direction et tantôt dans la direction opposée, une certaine valeur maximum.

En réalité, le couple observé resta sensiblement constant pendant six heures. On peut bien en conclure que, si la précession existe, l'angle dont elle a fait tourner le plan  $OAL$ , dans cette période, a été d'une vingtaine de degrés tout au plus, c'est-à-dire que la vitesse angulaire (56) a été inférieure à  $1,62 \cdot 10^{-5}$ . J'en déduis que le rapport entre le nombre des électrons libres et celui des atomes a été supérieur à

$$5,4 \frac{H}{a\delta},$$

où  $H$  est l'intensité du champ exprimée en gauss, et  $\delta$  l'épaisseur de la couche sphérique.

Or, il est certain que cette condition n'a pas été remplie, car l'intensité  $H$  a été de quelques dizaines de gauss, et le nombre des électrons libres doit être une petite fraction seulement de celui des atomes.

Voilà ce qui nous empêche de concevoir pour les électrons la liberté de mouvement que nous leur avons attribuée au commencement du paragraphe 33. Nous sommes forcément conduits à supposer que, dans un métal supraconducteur, il y a, pour ces particules, des trajectoires prescrites, qu'elles peuvent suivre sans rencontrer aucune résistance, mais qu'elles ne peuvent pas quitter librement dans une direction latérale. Dans cette hypothèse, le mouvement de précession, dont il vient d'être question, n'existerait pas. Les forces transversales, avec lesquelles le champ extérieur agit sur les électrons, seraient transmises à la substance du métal par l'intermédiaire des forces qui empêchent les électrons de

sortir de leurs trajectoires et qui sont comparables à une pression exercée par la paroi d'un tube dans lequel ils seraient enfermés.

35. *Propriétés optiques des métaux.* Dans un mouvement lumineux qui se propage à l'intérieur d'un métal, il y a en un point quelconque une force électrique d'une certaine fréquence  $n$ , qu'on peut représenter par

$$\mathbf{E} = a e^{int}. \quad (57)$$

Cette force donnera lieu à un courant pour lequel on peut écrire

$$\mathbf{C} = (\alpha + i\beta)\mathbf{E}, \quad (58)$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des constantes qui dépendent de la nature du métal et de la fréquence  $n$ . Si on les connaît, on peut en déduire la manière dont un faisceau incident est réfléchi, transmis et absorbé. D'autre part, l'étude, par exemple, de la lumière réfléchie nous fournit le moyen de déterminer ces constantes. Si  $A$  est l'angle d'incidence principal, et  $H$  l'azimut de la polarisation rétablie, on a

$$\alpha = n \operatorname{tang}^2 A \sin^2 A \sin 4H \quad (59)$$

et

$$\beta = n \operatorname{tang}^2 A (1 - 2 \sin^2 2H \sin^2 A). \quad (60)$$

Les résultats des mesures optiques constituent ainsi des données précieuses pour la théorie du mouvement de l'électricité dans les métaux, mais, dans l'état actuel de nos connaissances, on ne peut guère en tirer parti.

La constante  $\beta$  est celle qui joue un rôle dans le cas d'un corps diélectrique, sa valeur étant  $n\epsilon$ , si  $\epsilon$  est la constante diélectrique. Ce qui est curieux, c'est que pour plusieurs métaux  $\beta$  est négatif. Cela peut être attribué soit à des vibrations propres dans l'infrarouge, soit à la masse des électrons libres.

Notons encore que l'intensité de la lumière réfléchie sous l'incidence normale, l'intensité incidente étant 1, est donnée par

$$\frac{(1 - \gamma)^2 + \delta^2}{(1 + \gamma)^2 + \delta^2}, \quad (61)$$

où les grandeurs positives  $\gamma$  et  $\delta$  sont déterminées par

$$(\gamma - i\delta)^2 = \frac{1}{n}(\beta - i\alpha). \quad (62)$$

HAGEN et RUBENS ont montré que, pour des rayons infrarouges à grande longueur d'onde, on peut calculer ainsi le pouvoir réflecteur en tenant compte seulement du courant de conduction calculé avec le coefficient de conductibilité ordinaire, ce qui est une des plus belles vérifications de la théorie de MAXWELL.