

DIGITHÈQUE

Université libre de Bruxelles

Citation APA :

Institut international de physique Solvay (1927). *Conductibilité électrique des métaux et problèmes connexes: rapports et discussions du quatrième Conseil de physique tenu à Bruxelles du 24 au 29 avril 1924*. Paris: Gauthier-Villars.

Disponible à / Available at permalink :

https://dipot.ulb.ac.be/dspace/bitstream/2013/234815/3/DL2053495_000_f.pdf

(English version below)

Cette œuvre littéraire est soumise à la législation belge en matière de droit d'auteur.

Elle a été éditée par l'Université libre de Bruxelles et les Instituts Internationaux de Physique et de Chimie Solvay, et numérisée par les Bibliothèques de l'ULB.

Malgré tous leurs efforts, les Bibliothèques de l'ULB n'ont pu identifier le titulaire des droits sur l'œuvre ici reproduite. Dans l'hypothèse où le titulaire de droits sur celle-ci s'opposerait à sa mise en ligne, il est invité à prendre immédiatement contact avec la Direction des bibliothèques, à l'adresse bibdir@ulb.ac.be, de façon à régulariser la situation.

Les règles d'utilisation des copies numériques des œuvres sont visibles sur le site de DI-fusion <http://difusion.ulb.ac.be>

L'ensemble des documents numérisés par les Bibliothèques de l'ULB sont accessibles à partir du site de la Digithèque <http://digitheque.ulb.ac.be>

This work is protected by the Belgian legislation relating to authors' rights.

It has been edited by the Université libre de Bruxelles and the Solvay International Institutes of Physics and Chemistry, and has been digitized by the Libraries of ULB.

Despite all their efforts, the ULB Libraries have not been able to identify the owner of the rights in the work reproduced herein. In the event that the rights holder over this work objects to its posting online, he/she is invited to immediately contact the Director of the Libraries at bibdir@ulb.ac.be, in order to settle the situation.

The general terms of use of the present digital copies are visible on DI-fusion website: <http://difusion.ulb.ac.be>

All the documents digitized by the ULB Libraries are accessible from the website of the Digithèque <http://digitheque.ulb.ac.be>

INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY

CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE
DES MÉTAUX
ET PROBLÈMES CONNEXES

RAPPORTS ET DISCUSSIONS

DU

QUATRIÈME CONSEIL DE PHYSIQUE
TENU A BRUXELLES DU 24 AU 29 AVRIL 1924

SOUS LES AUSPICES

DE L'INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY

Publiés par la Commission administrative de l'Institut



PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
55, Quai des Grands-Augustins, 55

—
1927

CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE

DES MÉTAUX

ET PROBLÈMES CONNEXES

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^e

78400 Quai des Grands-Augustins, 55.

INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY

CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES MÉTAUX

ET PROBLÈMES CONNEXES

RAPPORTS ET DISCUSSIONS

DU

QUATRIÈME CONSEIL DE PHYSIQUE

TENU A BRUXELLES DU 24 AU 29 AVRIL 1924

SOUS LES AUSPICES

DE L'INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY

Publiés par la Commission administrative de l'Institut



PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

55, Quai des Grands-Augustins, 55

1927

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation réservés
pour tous pays.

NOTICE NÉCROLOGIQUE.

Dans les années qui se sont écoulées depuis la publication des travaux du troisième Conseil, l'Institut de Physique a éprouvé des pertes très douloureuses : Émile Tassel, Paul Heger et Heike Kamerlingh Onnes lui ont été enlevés.

Émile Tassel avait été, dès le début, secrétaire de la Commission administrative; nous avons toujours apprécié hautement son dévouement inlassable aux intérêts de l'Institut et la peine qu'il prenait pour organiser nos réunions. Il a donné à ses devoirs jusqu'à ses dernières forces.

Paul Heger, le président de la Commission administrative, avait été appelé à ces fonctions d'abord par Ernest Solvay et, plus tard, par S. M. le Roi. Mieux que personne, il était pénétré des idées qui animaient le fondateur de l'Institut et c'est surtout grâce à lui que ces idées ont pu être réalisées. Nous lui en garderons un souvenir reconnaissant.

Heike Kamerlingh Onnes, enfin, a été un des membres les plus actifs du Comité scientifique. Il prit part aux trois premières réunions. Tous ceux qui y ont assisté ont éprouvé le charme de sa personnalité et de son ardent amour de la science. L'état de sa santé ne lui a pas permis de se réunir avec nous la dernière fois, mais il a contribué au quatrième Conseil par un rapport important, qu'on trouvera dans ce recueil et qui est consacré aux derniers développements de sa glorieuse découverte de la supraconductibilité.

H.-A. LORENTZ.

QUATRIÈME CONSEIL DE PHYSIQUE.

Sur l'invitation de la Commission administrative, le quatrième des Conseils de Physique prévus par l'article 10 des statuts de l'Institut international de Physique, fondé par Ernest Solvay le 1^{er} mai 1912, a été convoqué par le Comité scientifique de cet Institut. Il s'est réuni à Bruxelles et a tenu ses séances dans les locaux de l'Institut du 24 au 29 avril 1924.

Ont participé à ce Conseil :

M. H.-A. LORENTZ, de Harlem, président ;

M^{me} P. CURIE, de Paris ; MM. H.-E.-G. BAUER, de Strasbourg ; W.-H. BRAGG, de Londres ; P.-W. BRIDGMAN, de Cambridge (Amérique) ; M. et L. BRILLOUIN, de Paris ; W. BRONIEWSKI, de Varsovie ; P. DEBYE, de Zurich ; E.-H. HALL, de Cambridge (Amérique) ; G. DE HEVESY, de Copenhague ; A. JOFFÉ, de Leningrad ; H.-W. KEESOM, de Leyde ; P. LANGEVIN, de Paris ; F.-A. LINDEMANN, d'Oxford ; O.-W. RICHARDSON, de Londres ; W. ROSENHAIN, de Teddington ; E. RUTHERFORD, de Cambridge ; E. SCHRÖDINGER, de Zurich ; Edm. van AUBEL, de Gand, membres.

M. J.-E. VERSCHAFFELT, de Gand, a rempli les fonctions de secrétaire.

MM. le D^r Ed. HERZEN et l'ingénieur Edm. WARNANT, de Bruxelles, assistaient aux réunions du Conseil comme représentants de la famille Solvay.

MM. Th. DE DONDER, E. HENRIOT et Aug. PICCARD, professeurs à l'Université de Bruxelles, assistaient aux réunions du Conseil comme invités du Comité scientifique.

La Commission administrative de l'Institut se composait de :

M. P. HEGER, professeur honoraire à l'Université libre de Bruxelles ;

M. ARM. SOLVAY, ingénieur et industriel, à Bruxelles ;

M. E. HENRIOT, professeur ordinaire à l'Université libre de Bruxelles ;

M. Ch. LEFÉBURE, ingénieur à Bruxelles.

Le Comité scientifique se composait de :

M. H.-A. LORENTZ, professeur à l'Université de Leyde, président ;

M^{me} P. CURIE, professeur à la Faculté des Sciences de Paris ;

M. W.-H. BRAGG, professeur à l'Université de Londres ;

M. M. BRILLOUIN, professeur au Collège de France, à Paris ;

M. H. KAMERLINGH ONNES, professeur à l'Université de Leyde ;

M. M. KNUDSEN, professeur à l'École polytechnique de Copenhague ;

M. P. LANGEVIN, professeur au Collège de France, à Paris ;

M. E. RUTHERFORD, professeur à l'Université de Cambridge ;

M. E. VAN AUBEL, professeur à l'Université de Gand.

Après la réunion du Conseil, MM. M. BRILLOUIN et E. RUTHERFORD, membres sortants, ont été remplacés par :

M. Ch.-Eug. GUYE, professeur à l'Université de Genève, et

M. O.-W. RICHARDSON, professeur à l'Université de Londres.

CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES MÉTAUX ET PROBLÈMES CONNEXES

APPLICATION DE LA THÉORIE DES ÉLECTRONS AUX PROPRIÉTÉS DES MÉTAUX

PAR M. H. A. LORENTZ

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

$$(1) \quad s = \frac{1}{2} k N l v,$$

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 $\frac{l}{v}$, ou peu s'en faut, et que, dans cet intervalle, la force électrique donnera à l'électron une vitesse

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

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

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

D'après ces formules le rapport des conductibilités serait

$$(4) \quad \frac{\sigma}{\sigma'} = 3 \left(\frac{k}{e} \right)^2 T.$$

3. *Vérifications.* — *a.* D'après les mesures de Jaeger et Diesselhorst, 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 $\frac{\sigma}{\sigma'}$ 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. (σ étant exprimé en unités électromagnétiques)

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

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 mathé-

matique 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 ξ , η , ζ les composantes de la vitesse v d'un électron et désignons par

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

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

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

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

pour le « courant d'électrons » à travers un plan perpendiculaire à OX

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

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

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

les intégrations s'étendant à l'extension ξ, η, ζ 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, sortent 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

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

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 :

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

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

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

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

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

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

où ψ 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 ψ . C'est une conséquence de l'hypothèse e du paragraphe 4, en vertu de laquelle ψ peut être considéré comme une petite correction apportée au terme précédent.

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

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

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

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

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

La seconde équation nous fait voir que, lorsqu'il y a un courant électrique, il y en a 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 ⁽¹⁾.

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

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

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

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

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

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

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 $\frac{2}{3}$.

(1) On peut dire que $\frac{3}{2}kT$ 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.

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 φ . 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

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

où

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

Bien entendu, le terme $\frac{1}{e} \frac{dV}{dx}$ 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 ω_1 et ω_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

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

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

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

ou bien, après une intégration par parties,

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

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

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

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 ω , on a

pour cette intensité $i = -e \omega P$, ou bien, en vertu de (14), (19), (16) et (11),

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

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

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

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

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

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

et pour le courant d'énergie

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

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

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

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

La première $\frac{i^2}{\sigma \omega} dx$ 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

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

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

$$(25) \quad H_{12} = -\frac{kT}{e} \log \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1} = -\frac{kT}{e} \log \frac{N_2}{N_1}.$$

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 μ est ce que Kelvin a appelé la chaleur spécifique de l'électricité.

En vertu de (24) on peut écrire

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

Il importe de remarquer que ces valeurs de Π_{12} et de μ satisfont à la relation

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

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 $\frac{1}{z}$ 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 potentielle χ , varie proportionnellement à $e^{-\frac{\chi}{kT}}$. 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 $-e\varphi + V$ et les densités dans les deux corps sont dans le rapport de $\beta_1 N_1$ à $\beta_2 N_2$. Par conséquent :

$$(28) \quad \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{1}{e} (V_2 - V_1) + \frac{kT}{e} \log \frac{\beta_2 N_2}{\beta_1 N_1},$$

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 constitu-

tion 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 $\mu = -12,9.10^3$ (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 α , et que l est γ 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 α soit nettement inférieur à l'unité, ce qui entraîne pour le coefficient γ 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 positions 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 prouve 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 Nev , 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 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, donne 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. A 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. *Énergie 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 ω 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 $\xi = \frac{dx}{dt}$ 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 $N a \omega$, si nous écrivons N pour le nombre par unité de volume et a pour la périphérie de l'anneau, on trouve

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

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

$$i = - N e \omega v,$$

et l'équation devient

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

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

$$- N a \omega z v = \frac{a z i}{e} = \frac{N e a i}{\sigma} = N e \omega r i,$$

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 ΣX

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

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

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

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

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

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 $\frac{e}{m}$. 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. *Émission 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 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 σ la surface plane du métal, σ_e et σ_i deux plans parallèles à σ , à petite distance, l'un à l'extérieur, l'autre à l'intérieur, φ_e et φ_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 σ_e et σ_i , de sorte que V reste constant à l'extérieur de σ_e et à l'intérieur de σ_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 σ_e surpassera de la quantité $-e(\varphi_e - \varphi_i) - V_i$ celle d'un électron qui se trouve sur σ_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),

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

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 σ_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 donnera 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

$$= NkT,$$

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

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

Ensuite N et φ 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)

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

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

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

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

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 $\frac{d\varphi}{dx}$. Pour $x = 0$ la tension suivant les lignes de forces est zéro puisque, en ce point, on a $\frac{d\varphi}{dx} = 0$. Par conséquent, la force qui agit sur les plaques est la pression

$$p = N_0 k T,$$

qui correspond à la densité N_0 au milieu.

Le résultat final est la formule de M. Richardson

$$(34) \quad \frac{d \log N_e}{dT} = \frac{\varepsilon}{k T^2},$$

dans laquelle ε 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 $n\varepsilon$.

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 :

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

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

$$p = N_e k T,$$

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 ν 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

$$(36) \quad \nu = \nu_1 + \frac{3}{2} kT,$$

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 σ_e (§ 22), une différence de potentiel

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

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^o Les plaques B et B' sont déplacées de telle sorte que la distance l diminue de la quantité infiniment petite δ , 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^o On enlève à l'atmosphère A' B' une couche de l'épaisseur δ' , 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 δ par un changement à température constante.

3^o 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 indéfi-

niment 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 $\left(\frac{T'}{T}\right)^{\frac{2}{3}}$. 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

$$\frac{N}{N'}\delta\left(\frac{T'}{T}\right)^{\frac{2}{3}}$$

et, pour lui donner la grandeur δ par un changement isothermique, on doit dépenser un travail

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

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

$$(39) \quad N e \delta (\varphi'_e - \varphi_e) - \frac{5}{2} N k \delta (T' - T).$$

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

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

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 $\frac{5}{2} k T$ et chaque particule qui sort emmène l'énergie $2 k T$ (§ 7). À la différence $\frac{1}{2} k T$ 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

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

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 $N_e \delta \mu dT$ 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

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

où Π et Π' 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,

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

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 σ_e dont il fut question au paragraphe 22.

c. Il y a une simple relation entre l'effet Peltier Π_{12} entre deux métaux 1 et 2 et les effets Peltier Π_1 et Π_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 Π_{12} qu'on observerait dans un contact métallique. Or, entre les surfaces σ_{1e} et σ_{2e} il y aura la différence de potentiel déterminée par (37) et Π_{12} se composera de Π_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 σ_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 η comme indépendant de la température, l'intégration de (34) nous donne

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

et par suite

$$i = CT^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\eta}{kT}}.$$

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 $T^{\frac{3}{2}}$) qui peuvent servir à rendre compte des observations faites à différentes températures.

Ces observations ont aussi permis de déterminer la valeur de la constante η , 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

$$(42) \quad \varphi_{2e} - \varphi_{1e} = (a_2 - a_1)T + \frac{1}{e}(\tau_{11} - \tau_{12}),$$

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 ν 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 ν 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

$$\varphi_{2e} - \varphi_{1e} = \frac{1}{e}(\tau_{11} - \tau_{12}).$$

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

devient

$$(43) \quad \varphi_{2e} - \varphi_{1e} = \frac{1}{e}(\tau_1 - \tau_2) - F.$$

Remarquons maintenant que l'énergie disponible pour l'expulsion d'un électron est $h\nu$ et que l'énergie τ_1 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 $h\nu - \tau_1$, 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

$$h\nu - \tau_1 = -e(\varphi_{2e} - \varphi_{1e}),$$

qui, combinée avec (44), nous donne pour la force électromotrice limite

$$(44) \quad F = \frac{1}{e}(h\nu - \tau_1).$$

On voit que cette valeur est bien indépendante de la nature du métal M. Si, pour un métal, τ_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 τ_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 σ_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

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

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. Kamerling 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

$$(45) \quad \mathbf{H}_{h1} - \mathbf{H}_{h2} = -\frac{1}{c} \mathbf{C}_k, \quad \mathbf{H}_{k1} - \mathbf{H}_{k2} = \frac{1}{c} \mathbf{C}_h, \quad \mathbf{H}_{n1} - \mathbf{H}_{n2} = 0.$$

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 néces-

sairement 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 φ est le potentiel dû aux charges électriques qui se produiront généralement, on aura en chaque point

$$(47) \quad \mathbf{C}_h = \lambda \left(\mathbf{F}_h - \frac{d\varphi}{dh} \right), \quad \mathbf{C}_k = \lambda \left(\mathbf{F}_k - \frac{d\varphi}{dk} \right),$$

où λ 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, ν la normale extérieure de ce circuit, dirigée tangentiellement à la sphère, et s la direction du circuit, ν et s étant choisis de telle manière que ces directions peuvent être prises pour h et k . L'intégrale

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

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

Décomposons cette fonction en fonctions de Legendre

$$\Lambda = \sum_l C_l Y_l$$

et posons

$$\mathbf{K} = -a^2 \lambda \sum_l \frac{C_l}{l(l+1)} Y_l \quad (a, \text{ rayon de la sphère});$$

alors le courant est déterminé par

$$(49) \quad \mathbf{C}_h = -\frac{\partial \mathbf{K}}{\partial k}, \quad \mathbf{C}_k = \frac{\partial \mathbf{K}}{\partial h}.$$

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 α 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 α , 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 α . Cette

condition suffit pour déterminer la circulation de l'électricité, que nous pouvons donc convenablement désigner par le symbole $\mathbf{C}(\alpha)$.

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 $\mathbf{C}(\alpha)$ par l'application d'un nouveau champ extérieur qui donne pour \mathbf{H}_n les valeurs β . Au système de courants qui existait déjà, s'ajoutera alors un autre qu'on peut représenter par $\mathbf{C}(-\beta)$ et, en fin de compte, on aura les courants $\mathbf{C}(\alpha - \beta)$, tandis que les composantes \mathbf{H}_n ont toujours les valeurs α . On voit que les courants qui existent dans la sphère peuvent être différents du système $\mathbf{C}(\alpha)$ qui correspond aux valeurs actuelles de \mathbf{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

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

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),

$$\mathbf{F}_h = \frac{d\varphi}{dh}, \quad \mathbf{F}_k = \frac{d\varphi}{dk},$$

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

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

et il devrait donc être satisfait à la condition

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

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

$$C_v = - \frac{\partial K}{\partial s},$$

et (51) devient

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

Introduisons maintenant des coordonnées polaires \mathfrak{S} et ψ , 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

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

Soient \mathfrak{S}_0 et ψ_0 les valeurs des coordonnées en un point A_0 à l'intérieur du circuit, $\mathfrak{S}_0 + \mathfrak{S}'$ 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 \mathfrak{S}' et ψ' , il suffit de poser

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

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

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

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

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

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-balancées 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 (1). — 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

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

(1) Les paragraphes 32-34 ont été ajoutés après la présentation et la discussion du rapport.

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 système 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

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

\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

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

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

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

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_t 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 \mathbf{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 $1,63.10^{-2}$. 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 δ 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

$$(57) \quad \mathbf{E} = a e^{i n t}.$$

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

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

où α et β 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

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

et

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

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 β est celle qui joue un rôle dans le cas d'un corps diélectrique, sa valeur étant $n \varepsilon$, si ε est la constante diélectrique. Ce qui est curieux, c'est que pour plusieurs métaux β est négatif. Cela peut être attribué soit à des vibrations propres dans l'infra-rouge, 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

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

où les grandeurs positives γ et δ sont déterminées par

$$(6a) \quad (\gamma - i\delta)^2 = \frac{1}{n}(\beta - i\alpha).$$

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.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. LORENTZ

M. BRIDGMAN. — Il est, me semble-t-il, assez difficile de dire ce qu'on doit entendre par le trajet de libre parcours. Dans la théorie de Drude, on admet que la vitesse acquise sous l'influence d'une force électrique disparaît entièrement, ou prend une direction quelconque, au moment d'un choc. On peut alors définir le trajet de libre parcours exactement comme on le fait dans la théorie cinétique des gaz. Mais il se peut fort bien que ce ne soit qu'une fraction de la vitesse acquise qui se perd chaque fois qu'il se produit un choc ou qu'il y a une certaine persistance de la direction primitive.

M. LORENTZ. — La question est, en effet, moins simple que je ne l'ai présentée dans mon rapport. On peut porter son attention sur un grand nombre d'électrons qui, à un moment donné, ont une vitesse commune u qui s'ajoute au mouvement thermique. Après un court intervalle de temps, ce groupe de particules aura encore une vitesse d'ensemble dans la direction de u , mais la grandeur de cette vitesse diminuera constamment par l'effet des chocs. Il s'agira de connaître le temps t après lequel il ne reste plus de trace notable de la vitesse primitive u .

M. LANGEVIN. — Je voudrais faire quelques remarques sur la théorie ancienne de Lorentz, exposée aux paragraphes 4 à 14. Il est vrai que le résultat qu'elle donne pour le rapport des deux conductibilités est moins satisfaisant que celui de la théorie de Drude, mais la concordance de cette dernière avec les observations (§ 3) doit être plus ou moins fortuite, étant donné que Drude se servait de la théorie cinétique sous sa forme la plus simple. Dès qu'on applique cette théorie, de façon plus rigoureuse, en introduisant la loi de Maxwell pour la répartition des vitesses, on est conduit à la formule de Lorentz.

Un autre avantage de la théorie de Lorentz, c'est qu'il n'est

pas nécessaire de préciser le mécanisme de la dissipation de l'énergie, c'est-à-dire de la production de chaleur par le courant. Pour comprendre l'existence d'une résistance et pour arriver à la loi d'Ohm, il suffit de considérer la dissipation de la quantité de mouvement, sans d'abord s'occuper de celle de l'énergie.

Ce qui importe, c'est que, comme M. Lorentz vient de le faire remarquer, après un certain intervalle de temps t , qu'on pourrait appeler « temps de relaxation », les directions des vitesses acquises se sont dispersées. Dans cet intervalle, un électron peut avoir subi plusieurs chocs; le « trajet de libre parcours » qu'on doit considérer dans la théorie de la conductibilité électrique ne serait donc pas une ligne droite. Le pouvoir conducteur n'est pas déterminé en premier lieu par la longueur de ce trajet, mais plutôt par le temps dans lequel il est parcouru.

En somme, la résistance du métal provient du changement continu de la direction du mouvement des électrons; elle existerait même si les atomes étaient retenus immobiles et si le choc d'un électron contre un atome était parfaitement élastique. Seulement, dans ce cas, le dégagement de chaleur qui correspond au travail de la force électrique prendrait la forme d'une augmentation du mouvement thermique des électrons; les atomes n'y prendraient pas part. Bien entendu, le système pourrait perdre par rayonnement l'énergie ainsi accumulée.

M. LORENTZ. — Que l'accord numérique de sa formule avec les observations soit un peu fortuit, cela ne me semble pas diminuer le mérite de Drude; c'était déjà un résultat remarquable que de trouver l'ordre de grandeur du rapport entre les deux conductibilités.

Quant au mécanisme du dégagement de chaleur, je voudrais remarquer qu'on peut toujours tenir compte de la mobilité des atomes mêmes, sans que la théorie en soit beaucoup modifiée. Commençons, par exemple, par supposer les atomes immobiles. La chaleur développée par le courant restera dans le système des électrons. Si, ensuite, nous rendons aux atomes leur liberté, ils seront ébranlés par les chocs des électrons (avec des vitesses de beaucoup inférieures à celles de ces particules) et prendront ainsi part au mouvement thermique. On peut concevoir que le résultat

final aurait été le même si les atomes avaient pu se mouvoir dès le début.

M. DEBYE. — Il me semble pourtant qu'il y a une difficulté, tant qu'on ne fait pas intervenir l'agitation thermique des atomes, de sorte que l'énergie reste accumulée dans le système des électrons. Le long d'un fil métallique, la température ne serait pas uniforme lors du passage du courant; ce serait un effet analogue à ce qu'on observe pour les électrons dans les gaz monoatomiques, lorsque l'énergie n'est pas assez grande pour ioniser les atomes. Il sera donc nécessaire d'avoir recours à un mécanisme qui puisse rendre compte d'une manière plus détaillée de la dissipation de l'énergie.

M. L. BRILLOUIN. — Je me demande pourtant si, dans les équations, il y a encore place pour expliquer cette dissipation. La théorie de Lorentz n'est-elle pas complète et fermée ?

M. LORENTZ. — Un courant électrique consistant dans le transport d'électrons dans les interstices entre des atomes immobiles pourrait être comparé à un courant d'eau dans un tube.

Le frottement contre la paroi donnera lieu à un dégagement de chaleur et, comme cette chaleur est entraînée par le liquide, il se produira une différence de température comme celle que M. Debye a en vue. On devrait observer le même effet avec le courant d'électrons; mais ici il faut remarquer qu'il en doit être ainsi, même si les atomes prennent part à l'agitation thermique. Une partie de la chaleur serait toujours emportée par les électrons d'une extrémité du fil à l'autre. Du reste, j'ai supposé expressément que la température est maintenue constante. La chaleur se trouvera alors en fin de compte dans le milieu ambiant et il me semble que cela fait peu de différence, qu'elle passe des électrons à ce milieu directement ou, pour une partie, par l'intermédiaire des atomes métalliques. Mais je reconnais volontiers que mes électrons ont été trop libres, en ce sens que j'ai supposé qu'ils ne pourraient pas échanger de l'énergie avec les atomes. Il aurait mieux valu considérer plus spécialement tout ce qui joue un rôle dans la répartition de l'énergie. Seulement, c'est assez difficile.

M. L. BRILLOUIN. — L'absence de chocs entre électrons ne constitue-t-elle pas aussi une difficulté ?

M. LORENTZ. — Cela dépend de la concentration, c'est-à-dire du nombre des électrons. Mais je suis d'avis que la marche générale des phénomènes ne sera guère altérée par ces chocs mutuels.

M. LANGEVIN. — Toutes ces questions sont sans doute intéressantes, mais je pense qu'on peut commencer par considérer simplement la dissipation de la quantité de mouvement et que la connaissance du mécanisme de la dissipation de l'énergie est d'importance secondaire.

M. LINDEMANN. — M. Lorentz suppose toujours que les électrons ont l'énergie d'équipartition. Pour ne pas entrer en conflit avec les chaleurs spécifiques observées, il doit donc admettre que le nombre des électrons est petit en comparaison du nombre des atomes. Or, la mise en liberté d'un électron peut être considérée comme une dissociation de l'atome. On peut donc appliquer ici la théorie bien connue de la dissociation, ce qui nous donne pour le nombre des électrons libres

$$n = n_0 e^{-\frac{q}{kT}},$$

où q est la chaleur de dissociation.

D'après cette formule, n varierait très rapidement lorsque la température devient très basse. Cela ne renverserait-il pas tous les résultats ?

On peut remarquer aussi que la difficulté de la chaleur spécifique ne provient pas seulement de l'agitation thermique des électrons déjà libres, mais également, et quelquefois à un plus fort degré, de l'énergie qui est nécessaire pour en produire de nouveaux, et qui tend aussi à augmenter la chaleur spécifique.

Si la température s'élève de dT , le nombre des électrons libres augmente de

$$dn = n_0 \frac{q}{kT^2} e^{-\frac{q}{kT}} dT = n \frac{q}{kT^2} dT,$$

si, pour simplifier, on néglige $\frac{dq}{dT}$. Cette augmentation exige une

énergie

$$n \frac{q^2}{kT^2} dT,$$

tandis que l'énergie des électrons libres qui existaient déjà, s'est accrue de

$$\frac{3}{2} nk dT.$$

Le rapport entre ces deux quantités d'énergie est

$$\frac{2}{3} \left(\frac{q}{kT} \right)^2,$$

ce qui peut être un nombre assez élevé, si n est beaucoup plus petit que la valeur maximum n_0 qui correspond à $T = \infty$. Car, dans ce cas, la valeur de

$$e^{-\frac{q}{kT}}$$

doit être très petite, ce qui implique une valeur de $\frac{q}{kT}$ bien supérieure à l'unité.

M. LORENTZ. — Au paragraphe 4, c, de mon rapport, j'ai parlé de cette dissociation des atomes, à laquelle se rapporte la formule que M. Lindemann vient de mentionner, et j'ai continuellement considéré N comme une fonction de la température. Mais il est vrai qu'au paragraphe 15 j'ai oublié la chaleur de dissociation qui, comme M. Lindemann le signale avec raison, doit avoir sa part dans la chaleur spécifique.

Du reste, ma théorie, ancienne déjà et même surannée à plusieurs points de vue, n'a aucunement la prétention de pouvoir rendre compte de ce qu'on observe à de très basses températures.

M. BRIDGMAN. — Avez-vous considéré les termes du second ordre qui rendent compte des écarts à la loi d'Ohm ?

M. LORENTZ. — Je ne l'ai jamais essayé.

M. DEBYE (§ 17). — Ainsi que l'a fait remarquer M. Lorentz, il n'y a pas de stabilité dans des systèmes statiques avec des

forces simplement électrostatiques; il faut toujours penser à des états de mouvement stationnaires. Je ne me suis pas occupé des cristaux, mais j'ai tâché d'étudier les phénomènes qui se présentent avec l'atome d'hélium. En considérant les mouvements internes et l'influence qu'ils ont sur les forces, on arrive à comprendre la répulsion exercée par l'atome sur une autre particule et à se rendre compte de ce qui se passe dans le choc entre un atome et un électron, ou entre deux atomes.

M. LANGEVIN fait observer que l'équilibre, même s'il était stable pour une déformation homogène, pourrait être instable pour des déformations non homogènes.

M. BRAGG. — Comment la théorie explique-t-elle la rigidité du cristal ?

M. LORENTZ donne quelques explications, en prenant pour exemple le sel gemme. On admet généralement que, dans un cristal de cette substance, il y a dans chacune des trois directions principales une alternance régulière d'atomes de sodium et de chlore. Ce sont les noyaux de ces atomes qui se trouvent aux nœuds du réseau cubique et chaque noyau est entouré d'un système d'électrons qui circulent de la manière imaginée par Bohr. Le nombre des électrons n'est pas celui qui est propre à l'atome neutre; il y en a un en excès pour le chlore et il en manque un pour le sodium, de sorte qu'on a affaire non pas à des atomes, mais à des ions. Le système entier peut donc être décomposé en un système d'atomes neutres et certaines charges résiduelles, placées aux endroits des noyaux, $+e$ pour le sodium et $-e$ pour le chlore.

Cela posé, on peut évaluer l'énergie potentielle mutuelle des charges résiduelles et l'énergie potentielle qui correspond aux actions entre les atomes neutres, ou entre ces atomes et les charges résiduelles. Born et Landé ont effectué ces calculs; seulement, pour simplifier le problème, ils ont remplacé les électrons qui circulent autour d'un noyau par des charges uniformément répandues sur des anneaux. On peut, dès lors, faire abstraction du mouvement de révolution de ces anneaux et la question est réduite à un problème de statique.

On trouve que l'énergie potentielle du cristal, pour autant qu'elle dépende des actions entre les charges résiduelles, est inversement proportionnelle à la longueur a de l'arête du réseau, tandis que les autres parties de cette énergie sont inversement proportionnelles à une puissance plus élevée de cette longueur. Cela provient de ce que les forces ne dépendent pas de la même manière de la distance entre les noyaux que l'on considère; la force entre les charges résiduelles suit la loi de Coulomb et les autres diminuent plus rapidement lorsque la distance augmente.

Les deux parties de l'énergie potentielle ont des signes différents; c'est que les forces entre les charges résiduelles produisent une attraction entre les parties du corps situées de part et d'autre d'un plan, tandis que les forces des deux autres catégories donnent lieu à une répulsion. On se rapproche ainsi des anciennes théories moléculaires, dans lesquelles l'équilibre d'un corps solide était expliqué par l'antagonisme de forces attractives et répulsives, les attractions variant moins rapidement avec la distance que les répulsions.

Un des premiers résultats que Born et Landé ont déduits de leur théorie consiste dans la détermination de la longueur de l'arête a dans l'état naturel du cristal. A cet effet, on n'a qu'à chercher le minimum de l'énergie potentielle, qui est représentée par une expression de la forme

$$-\frac{\alpha}{a} + \frac{\beta}{a^n}.$$

Il est intéressant de noter que, dans ce calcul, les diamètres des anneaux électroniques sont considérés comme invariables, et que ce qu'on trouve par la condition d'équilibre, c'est le rapport entre l'arête a et ces diamètres. Comme les dimensions des anneaux (orbites des électrons) sont déterminées par des conditions de quanta, on peut dire qu'en fin de compte la valeur trouvée pour a repose sur ces mêmes conditions. Il est extrêmement intéressant qu'on ait pu arriver ainsi à déduire les distances moléculaires et, par conséquent, la densité du cristal de certaines autres données, parmi lesquelles il y a la constante de Planck h .

En faisant le calcul de l'énergie potentielle pour les positions que les noyaux prennent après une déformation, on peut déterminer les trois coefficients (modules d'élasticité) dans l'expression

bien connue de l'énergie potentielle par unité de volume :

$$\frac{1}{2} A (x_x^2 + y_y^2 + z_z^2) + \frac{1}{2} B (x_x + y_y + z_z)^2 + \frac{1}{2} C (x_y^2 + y_x^2 + z_x^2),$$

où x_x, \dots, x_y, \dots sont les composantes de la déformation (dilata-tions, glissements). Born et Landé ont déterminé A et B, mais, autant que je sache, ils ne donnent pas la valeur du coefficient C, qui est précisément celui dont M. Bragg vient de parler.

Quant à la question de la stabilité ou de l'instabilité de l'équi-libre, il est certain que l'équilibre doit être instable, si l'on s'en tient réellement à des forces électrostatiques agissant dans un système en repos. Le manque de stabilité se montrera déjà dans les déformations homogènes et un au moins des modules A, B, C deviendra négatif, ce qui est le signe de l'instabilité.

M. LINDEMANN. — Pour expliquer comment il se fait que les électrons ne se confondent pas avec les noyaux, on peut admettre avec Langmuir qu'il y a une certaine force répulsive, ou bien on peut introduire la force centrifuge, comme le fait Bohr. On se sert généralement d'une force répulsive pour expliquer l'exis-tence de l'état solide. Il serait intéressant d'abandonner les forces répulsives pour se borner aux forces centrifuges. C'est ce qu'on fait, en réalité, indirectement lorsqu'on explique la stabilité de l'atome par la force centrifuge et qu'on fait intervenir pour l'équilibre du corps entier la répulsion des électrons périphériques des atomes voisins.

M. LANGEVIN. — On peut espérer qu'on arrivera, de la manière indiquée par M. Debye, à se rendre compte des attractions et répulsions entre des particules voisines; on devra faire attention aux modifications que l'une produit dans les mouvements quan-tifiés qui ont lieu dans l'autre; les orbites peuvent très bien être déformées. Quoi qu'il en soit, il est certain qu'il peut y avoir une attraction entre particules chargées et molécules neutres. C'est ainsi que de gros ions de gaz se forment par accumulation de molécules.

M. DEBYE. — L'explication la plus simple de l'attraction entre particules chargées et molécules neutres me paraît devoir

être cherchée dans le fait que la molécule est polarisée dans le champ électrique de la particule. Entre la charge et le moment induit nous aurons toujours une attraction.

M. L. BRILLOUIN. — Pour avoir un moment électrique, il suffit que le centre de gravité des électrons soit légèrement déplacé, de manière à ne plus coïncider avec le noyau.

Du reste, on peut prévoir comment ces effets pourront être calculés. Si, par exemple, un atome est soumis à l'influence d'un électron situé à une distance suffisamment grande, il se trouve dans un champ électrique homogène et l'on a précisément le problème qui se présente dans la théorie de l'effet Stark. Dans les cas simples, les mouvements dans l'atome pourront être quantifiés de la manière indiquée par Epstein. Si, ensuite, on se figure que l'électron se rapproche lentement de l'atome et qu'on applique les règles ordinaires de la dynamique pour déterminer les changements qui en résultent, on trouvera, d'après le théorème des invariants adiabatiques d'Ehrenfest, l'état de mouvement qui existe dans l'atome quand il est sous l'influence de l'électron placé dans une position voisine quelconque.

M. DEBYE. — Il ne me semble pas nécessaire d'entrer dans des détails pour évaluer la polarisation induite, car on doit également avoir recours à une polarisation des atomes, si l'on veut rendre compte de la constante diélectrique ou de la réfraction de la lumière. Il est vrai que dans ces cas le problème se simplifie, parce que, dans toute l'étendue d'un atome, le champ électrique peut être considéré comme homogène.

Seulement, on peut prévoir que l'ordre de grandeur de l'effet ne sera pas changé considérablement. D'une manière approchée, on peut dire que le moment excité dans l'atome est égal à celui que prendrait une sphère conductrice de même rayon que les orbites électroniques.

M. LANGEVIN. — Ce serait donc comme dans l'ancienne théorie.

M. BRIDGMAN (§ 19). — L'énergie potentielle dépend-elle uniquement de la position ? Est-ce que le système est conservatif ?

Devons-nous admettre une force non électrique entre les atomes et les électrons ?

M. LORENTZ. — Sans doute, dans les équations que j'ai développées, la grandeur V est considérée comme dépendant uniquement de la position de l'électron, mais en réalité tout est très compliqué. Il est possible, par exemple, que les forces représentées par les dérivées de V soient des valeurs moyennées prises pour un intervalle de temps qui est long en comparaison des périodes des mouvements dans les atomes.

Je n'ose pas donner une réponse définitive à votre dernière question. Sans doute, nous éviterons aussi longtemps que possible l'introduction de forces de nature non électrique.

M. LANGEVIN. — S'il y avait des actions ne dérivant pas d'un potentiel, il ne s'établirait pas un état d'équilibre; les forces tendraient à faire circuler les électrons dans le métal.

M. BRIDGMAN (§ 21). — Tolman a constaté que les différences dont parle M. Lorentz disparaissent à mesure que les expériences deviennent plus précises.

M. JOFFÉ (§ 22). — Je ne crois pas à une double couche électrique continue à la surface du métal, ni à la différence de potentiel qui y correspondrait. Dans le cas d'un métal liquide, cette différence tendrait à pousser vers l'extérieur les ions positifs. Cela favoriserait l'évaporation et pourrait même conduire, si la différence de potentiel était suffisamment grande, à une chaleur de vaporisation négative.

La seule force qui s'oppose à la sortie des électrons me semble donc être celle qui correspond à l'énergie potentielle que vous avez désignée par V .

M. LORENTZ. — Je comprends bien la difficulté signalée par M. Joffé; en effet, si, à la surface du métal il y a un gradient de potentiel qui, comme il peut arriver, tend à retenir les électrons dans le métal, les ions positifs seront nécessairement poussés vers l'extérieur. Cependant, il ne me semble guère possible d'abandonner l'idée d'un tel gradient.

Considérons un métal limité d'un côté par une surface plane, perpendiculaire à l'axe des x , et fixons notre attention sur les électrons contenus dans une mince couche près de la surface. Dans cette couche, la dérivée de l'énergie potentielle V aura une valeur différente de zéro et en vertu des équations (18) et (19) on aura la condition d'équilibre

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{1}{e} \frac{dV}{dx} + \frac{kT}{e} \frac{d \log A}{dx},$$

si l'on suppose que la température est partout la même. Donnons à A la valeur (11), et multiplions par Ne . Cela nous donne la relation

$$(63) \quad - \frac{d(kNT)}{dx} + Ne \frac{d\varphi}{dx} - N \frac{dV}{dx} = 0,$$

qui peut être interprétée comme la condition nécessaire pour qu'il y ait équilibre entre les forces provenant de la « pression osmotique » des électrons kNT , du gradient de potentiel et de celui de V .

Or, $\frac{dV}{dx}$ est différent de zéro.

Donc, si l'on avait

$$\frac{d\varphi}{dx} = 0,$$

$\frac{dN}{dx}$ devrait également avoir une valeur différente de zéro. Le nombre N des électrons par unité de volume devrait donc varier d'un point de la couche à l'autre; mais comment concilier cela avec la condition qu'en chaque point il doit y avoir équilibre de dissociation, ce qui est nécessaire dans un système maintenu à une température uniforme ?

On peut développer un peu plus ce raisonnement, en introduisant la condition de l'équilibre de dissociation.

Soient, par unité de volume, N_a le nombre des noyaux et N' celui des ions positifs; le nombre des atomes non dissociés sera alors $N_a - N'$. On peut supposer que par unité de temps le nombre de ces atomes qui perdent un électron est proportionnel à $N_a - N'$ et que le nombre des recombinaisons est proportionnel au produit de N' par le nombre N , par unité de volume, des

électrons libres, ce qui nous donne pour l'état d'équilibre

$$(64) \quad \alpha NN' = \beta(N_a - N'),$$

où α et β sont des constantes pour une température donnée.

Comme la charge électrique par unité de volume est $(N' - N) e$, nous avons, en vertu de l'équation de Poisson,

$$(65) \quad \frac{d^2 \varphi}{dx^2} = 4 \pi e (N - N').$$

Dans les formules (63), (64) et (65), N_a et V sont donnés et nous avons donc trois équations pour déterminer N , N' et φ . Bien entendu, pour trouver la solution du problème, on devra combiner ces formules avec des équations semblables, relatives aux autres parties du système. Mais ce qui précède suffira pour faire comprendre comment on pourrait déterminer les valeurs de $\frac{d\varphi}{dx}$ et de $\frac{d^2\varphi}{dx^2}$, ainsi que la distribution des charges électriques dans la couche superficielle.

Si, dans cette couche, et dans la couche voisine, de l'autre côté de la surface, il y a réellement un gradient de potentiel, les ions positifs, dans le cas cité par M. Joffé, devront s'y distribuer d'une manière ou d'une autre. Il y a là un problème très intéressant, mais bien difficile, parce qu'il s'agit pour ainsi dire de l'évaporation d'un système mixte et du mouvement de deux systèmes de particules chargées, complication qui ne se présente pas pour les métaux solides, dans lesquels les charges positives sont immobiles.

Je profite de cette occasion pour rappeler que dans la théorie que j'ai discutée aux paragraphes 4 à 13, je n'ai pas considéré en détail, et c'est là un des côtés faibles de cette théorie, la manière dont les électrons sont mis en liberté et se recombinent avec les ions positifs. Heureusement, si l'on veut corriger ce défaut, on n'a rien à changer aux formules principales. Il s'est toujours agi d'états stationnaires et le courant électrique a donc la même intensité dans toutes les sections d'un fil conducteur.

De plus, dans l'espace entre deux sections voisines, le nombre d'électrons libres ne change pas avec le temps.

Par conséquent, dans chaque élément du système, les électrons libres doivent être produits et disparaître en nombres égaux et il me semble donc qu'on pourra bien, faute de mieux, traiter le problème en supposant que ce sont toujours les mêmes électrons qui se trouvent en liberté.

Dans chaque cas qui a été étudié, le nombre N est bien une fonction déterminée de x ; seulement, on ne peut pas dire que N dépende uniquement de la température; l'exemple que nous venons d'examiner maintenant suffit pour le faire voir.

M. JOFFÉ revient sur la question de l'énergie potentielle. A l'intérieur du métal, chaque électron est entouré par des atomes polarisés et des ions positifs et a, par rapport à cette ambiance, une certaine énergie potentielle négative (si elle est nulle à distance infinie).

La valeur de cette énergie doit changer d'un point à un autre (étant données les irrégularités de la distribution) et la grandeur désignée par η , dans le rapport de M. Lorentz, n'est autre chose que la valeur moyennée prise avec le signe positif.

On peut calculer cette valeur en supposant que la constante diélectrique du métal annule le champ électrique à une distance où se trouvent les atomes voisins. On considérera donc simplement un électron placé au centre d'une cavité sphérique pratiquée dans le métal et dont le rayon R est de l'ordre de grandeur des distances moléculaires. Dans le calcul, on suppose que la charge $+e$, égale et opposée à celle de l'électron, est uniformément répandue sur la surface de la sphère. L'énergie en question est alors $-\frac{e^2}{R}$, si e est exprimé en unités électrostatiques, et l'on trouve

$$\eta = \frac{14,4}{R} \cdot 10^{-8} \text{ volt.}$$

Si l'on prend $R = 2 \cdot 10^{-8}$ cm (2 angströms), la valeur devient

$$\eta = 7,2 \text{ volts.}$$

On voit facilement que pour un électron qui se trouve à la surface même, l'énergie potentielle devient moitié moindre, soit 3,6 volts.

M. DEBYE. — L'ordre de grandeur qu'on trouve ainsi suffit donc bien pour rendre compte des valeurs de la grandeur φ dans les formules de M. Richardson, correspondant à la grandeur ε du rapport.

M. RICHARDSON. — La distance moyenne de l'électron à la charge opposée $+e$ fait connaître l'énergie potentielle, ainsi que l'a dit M. Joffé. Si, dans la théorie des images électriques, on peut calculer le travail de séparation d'un électron en admettant une distance limite égale au diamètre de l'atome, on trouve l'ordre de grandeur voulu, correspondant à la valeur thermionique φ déduite des expériences. Il faut, dans tout ceci, tenir compte de ce que les propriétés des métaux ne sont valables qu'aussi longtemps que les distances sont beaucoup plus grandes que les diamètres des atomes.

M. RICHARDSON. — Pour établir la formule (36), ne supposez-vous pas qu'à l'intérieur du métal les électrons ont une énergie cinétique nulle ?

M. LORENTZ. — Non, cela n'est pas impliqué dans cette formule. Quel que soit l'état de choses à l'intérieur du métal, on peut toujours parler du travail τ_1 qu'on devra dépenser pour extraire un électron de telle manière qu'à la fin il se trouve en repos. Si l'on veut non seulement l'extraire, mais lui donner encore l'énergie cinétique $\frac{3}{2}kT$, le travail deviendra $\tau_1 + \frac{3}{2}kT$.

M. LANGEVIN. — L'énergie τ_1 ne dépend-elle pas de la charge qui se trouve sur la plaque ? Ne faut-il pas considérer τ_1 comme variable avec l'état d'électrisation déjà réalisé sur le métal ? Ou bien, τ_1 est-il constant ?

M. RICHARDSON. — Je pense que ε est la valeur qui correspond à une charge infiniment petite entre les plateaux.

M. BRIDGMAN. — Il me semble, au contraire, que le ε de M. Lorentz ne correspond pas à la grandeur mesurée par M. Richardson, qui maintenait la charge constante.

M. HALL. — Pour ce qui regarde la grandeur ε , vous dites, je crois, que c'est la quantité d'énergie nécessaire pour extraire un électron d'un atome dans le métal et l'éloigner complètement avec une énergie cinétique $\frac{3}{2}kT$. Voulez-vous dire que l'électron qui sort du métal peut être réellement un de ceux qui étaient déjà libres dans le métal, mais que, dans ce cas, la place de cet électron « libre » est prise par un autre électron, qui est séparé maintenant de son atome générateur, de sorte que, à la fin, l'énergie exigée est la même que si l'électron qui sort du métal avait été directement pris à un atome ?

M. LORENTZ. — Oui, c'est bien ma pensée. Évidemment, ce qui importe, c'est seulement l'endroit d'où, en fin de compte, un électron a disparu.

On peut préciser un peu plus ce qui se trouve à ce sujet dans mon rapport, où j'ai dit seulement qu'on peut imaginer que quelques-uns des atomes contenus dans les couches perdent un de leurs électrons périphériques. D'abord, il est certain que dans l'expérience fictive qui a été discutée au paragraphe 23, les électrons viennent de la couche superficielle du métal; la seule question est celle de savoir s'ils se trouvaient déjà en liberté dans cette couche, ou bien ont été extraits des atomes. Cette question peut être décidée si l'on se place au point de vue de la théorie de dissociation. Supposons que dans la couche superficielle, ou dans une partie de cette couche, il y ait d'abord, par unité de volume, $N_a - N'$ atomes, N' ions positifs et N électrons libres et qu'un changement infiniment petit de la distance des plateaux produise les variations dN et dN' . La charge transmise à l'atmosphère sera

$$-e(dN' - dN)$$

et la fraction des électrons « évaporés » qui provient de l'intérieur des atomes sera

$$\omega = \frac{dN'}{dN' - dN}.$$

D'un autre côté, la formule (64), qui exprime l'équilibre de dissociation, exige que la grandeur

$$\frac{NN'}{N_a - N'}$$

reste constante, d'où l'on déduit facilement

$$\frac{dN}{dN'} = - \frac{N_\alpha N}{(N_\alpha - N')N'}$$

et

$$\omega = \frac{N'}{\frac{N_\alpha}{N_\alpha - N'} N + N'}$$

Si le nombre des ions positifs est très petit en comparaison de celui des atomes, on peut remplacer $\frac{N_\alpha}{N_\alpha - N'}$ par l'unité, et l'on trouve

$$\omega = \frac{N'}{N + N'}$$

Je puis répondre à M. Langevin qu'on peut faire la théorie thermodynamique du système considéré au paragraphe 23 pour des valeurs quelconques de la distance l des plaques, c'est-à-dire pour le cas où les charges superficielles ont une densité finie. On se servira, à cet effet, des formules générales par lesquelles j'ai commencé au paragraphe 23.

De cette manière, on pourra examiner la question de savoir si ε peut dépendre de la densité de charge, et par conséquent non seulement de T , mais aussi de l , ce qui entraînerait probablement que N_e aussi varie avec la charge sur le plateau.

Dans tous les cas, si, comme je l'ai fait, on se borne à des grandeurs très petites de la distance l , on devra, dans la formule

$$\frac{d \log N_e}{dT} = \frac{\varepsilon}{kT^2},$$

entendre par N_e et ε les valeurs limites relatives à une plaque sans charge superficielle. C'est conforme à ce que vient de remarquer M. Richardson.

Contrairement à ce que dit M. Bridgman, il me semble que la constante ε , ainsi conçue, répond exactement à la constante φ qu'on trouve dans les équations de M. Richardson et qu'il a déduite de la mesure du courant thermionique. Seulement, pour qu'on puisse dire cela, il faut admettre qu'aucun des électrons qui atteignent le métal du côté de l'atmosphère n'est réfléchi. Pour être plus clair, je me permets de mettre sous une forme concise le raisonnement nécessaire.

Dans le cas considéré au paragraphe 23, où aucune charge n'est apportée par un fil conducteur, il y a équilibre entre la plaque et l'atmosphère si le nombre des électrons dans cette dernière, tout près de la plaque, est N_e par unité de volume, N_e étant lié à ε par la relation (34). Un plan situé tout près de la plaque est traversé, par unité de temps, dans chacune des deux directions, par une quantité d'électricité

$$(66) \quad N_e e \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

et cette expression nous donne aussi la quantité d'électricité que la plaque reçoit du côté de l'atmosphère. Si aucun électron n'est réfléchi par le métal, il faut que la quantité d'électricité émise par le métal ait cette même valeur. Par conséquent, si l'on admet qu'à une température donnée, et pour une plaque continuellement sans charge superficielle, l'émission d'électrons se fait de la même manière, que les électrons retournent vers la plaque (état d'équilibre) ou qu'ils en soient continuellement éloignés (courant de saturation), (66) doit aussi être l'expression pour l'intensité du courant thermionique.

Je dois dire encore quelques mots de la grandeur de l'énergie que j'ai représentée par γ . Elle peut être calculée approximativement de la façon indiquée par M. Richardson et M. Joffé. On pourrait même faire le calcul exact si l'on connaissait seulement le lieu d'origine des électrons qui quittent le métal. Il ne serait pas nécessaire alors de remplacer le métal par un conducteur parfaitement homogène.

Si l'électron provient d'un atome et si l'on fait abstraction de l'influence des atomes voisins, qui, du reste, pourrait fort bien se faire sentir, γ doit être égal à la moitié de la différence d'énergie potentielle entre le système primitif, l'atome, et le système final, ion positif plus électron. Je dis la moitié, parce qu'on doit tenir compte aussi de l'énergie cinétique, dont la valeur est liée à celle de l'énergie potentielle d'une manière connue.

Il est clair que, comme ordre de grandeur, l'énergie correspondant à γ sera toujours donnée par une expression de la forme $\frac{e^2}{R}$,

où R est de l'ordre des dimensions atomiques. C'est bien conforme aux remarques faites par M. Joffé et M. Richardson.

M. BAUER. — D'après les considérations de M. Lorentz, il pourrait y avoir une relation entre l'énergie représentée par η et le potentiel d'ionisation. Pour l'examiner de plus près, et pour tourner la difficulté de l'action des atomes voisins, on pourrait imaginer d'abord la « vaporisation » d'un atome, ensuite l'ionisation de cette particule isolée et enfin le retour de l'ion positif ainsi engendré dans la couche superficielle du métal.

M. SCHRÖDINGER. — En partant de la formule (34)

$$\frac{d \log N_e}{dT} = \frac{\varepsilon}{kT^2}$$

on peut, par une simple intégration et traitant ε comme indépendant de la température, arriver à la formule bien connue de Boltzmann

$$N_e = N_0 e^{-\frac{\varepsilon}{kT}},$$

où la constante N_0 devrait alors représenter le nombre d'électrons libres à l'intérieur du métal et ε l'énergie potentielle totale d'un électron extérieur par rapport à l'intérieur. Je me demande si ce procédé d'intégration est tout à fait correct. J'en doute, parce que, d'après (36), il ne me semble pas qu'il soit permis de traiter ε comme indépendant de la température.

M. LORENTZ. — Il est bien certain que ε n'est pas une constante, de sorte que l'intégration de (34) devient moins simple. De plus, on ne doit pas perdre de vue que dans cette formule N_e signifie le nombre d'électrons dans l'atmosphère extérieure, avec laquelle le métal est en équilibre; il ne s'agit aucunement de la concentration des électrons libres à l'intérieur du corps.

Je ne veux pas dire qu'on ne puisse pas appliquer à cette dernière concentration aussi des formules telles que celle de Boltzmann. Vous trouverez une remarque dans ce sens au paragraphe 14 de mon rapport.

M. RICHARDSON (§ 27). — Pour rendre compte du résultat

discuté par M. Millikan, il faut supposer que pour les électrons photo-électriques le travail de sortie est le même que pour les électrons thermioniques.

M. RUTHERFORD. — M. Millikan a-t-il donné une explication du fait dont il s'agit ?

M. LORENTZ. — Oui. A peu près comme la mienne, bien que la forme soit un peu différente.

Du reste, pour comprendre le résultat de M. Millikan, on doit admettre, comme je l'ai fait dans mon rapport, que l'énergie cinétique avec laquelle un électron quitte le métal, sous l'influence d'un rayonnement, est donnée par $h\nu - \tau_1$, où τ_1 est la grandeur dont il s'agissait au paragraphe 23. Cette hypothèse, qui est bien conforme à la remarque que vient de faire M. Richardson, pourrait éventuellement être révoquée en doute.

M. HALL. — Est-il possible que le terme $(a_2 - a_1) T$ de l'équation (42), terme que vous avez égalé à zéro, soit la chaleur de Peltier entre les deux métaux ?

M. LORENTZ. — On peut écrire — voir les équations (37) et (42) —

$$(67) \quad (a_1 - a_2) T = \frac{kT}{e} \log \frac{N_{1e}}{N_{2e}} + \frac{1}{e} (\tau_1 - \tau_2).$$

D'autre part (§ 13), l'effet Peltier est donné par

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

Les deux grandeurs sont intimement liées l'une à l'autre, mais on ne peut pas dire qu'elles soient égales.

M. LINDEMANN. — Les quantités que M. Lorentz représente par a_1 et a_2 ne sont-elles pas simplement ce que Nernst appellerait les constantes chimiques des électrons, et ne sont-elles pas nécessairement égales comme telles ?

M. LORENTZ. — La différence des valeurs de a pour deux

métaux 1 et 2 n'est autre chose, en effet, que le changement de l'entropie dans le cas où l'unité d'électricité passe du premier métal au second. Pour le faire voir, nous n'avons qu'à revenir sur le système qui a été considéré au paragraphe 23 : deux plaques formées du même métal et reliées par un fil de ce métal sont placées à une petite distance l l'une de l'autre ; entre elles, il y a l'atmosphère d'électrons qui est en équilibre avec le métal. Nous avons vu qu'un changement dl de la distance, effectué à température constante, exige une quantité de chaleur

$$N_e(\varepsilon + kT) dl.$$

Comme $N_e dl$ est le nombre des électrons qui sont mis en liberté, on peut dire que le passage, à température constante, de ν électrons du métal à l'atmosphère exige une quantité de chaleur

$$\nu(\varepsilon + kT).$$

On aura la même expression avec le signe contraire si, par un rapprochement des plaques, on fait passer ν électrons de l'atmosphère au métal.

Supposons maintenant qu'il y ait deux systèmes comme celui que nous venons de considérer, le premier formé du métal 1 et le second du métal 2, et maintenus, l'un et l'autre, à la température T . Imaginons les opérations suivantes :

1^o De la manière indiquée, on fait passer, dans le premier système, ν électrons du métal à l'atmosphère.

2^o Une partie contenant ν électrons est séparée de l'atmosphère du premier système et amenée ensuite, par une compression ou dilatation isothermique, à avoir la densité de l'atmosphère du second système. Après cela, elle est introduite dans ce système, les deux plaques s'écartant convenablement.

3^o On ramène les plaques du second système à leur distance primitive, faisant ainsi passer ν électrons de l'atmosphère au métal 2.

Le résultat final est évidemment le passage de ν électrons du premier métal au second, les charges superficielles ayant changé de νe et $-\nu e$, et comme les opérations sont réversibles, on trouvera le changement de l'entropie en divisant par T la quantité de chaleur communiquée au système.

Or, cette quantité est

$$\nu(\varepsilon_1 + kT)$$

pour la première opération,

$$-\nu(\varepsilon_2 + kT)$$

pour la troisième, et

$$\nu kT \log \frac{N_{e1}}{N_{e2}}$$

pour la deuxième, la densité du système des ν électrons ayant changé dans le rapport de N_{e1} à N_{e2} . On trouve cette dernière expression en assimilant les ν électrons à un gaz monoatomique.

En fin de compte, le changement d'entropie est donné par

$$\nu \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{T} + \nu k \log \frac{N_{e1}}{N_{e2}},$$

ou, par unité de charge transportée,

$$\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{Te} + \frac{k}{e} \log \frac{N_{e2}}{N_{e1}},$$

ou bien encore, en vertu des relations (36) et (67),

$$a_2 - a_1.$$

Comme a_1 et a_2 sont indépendants de la température, le résultat trouvé s'appliquerait encore au zéro absolu. Il en résulte bien que, d'après le théorème de M. Nernst, les deux valeurs doivent être égales.



RAPPORT SUR LES PHÉNOMÈNES
DE
CONDUCTIBILITÉ DANS LES MÉTAUX
ET
LEUR EXPLICATION THÉORIQUE

PAR M. P. W. BRIDGMAN

SOMMAIRE : Introduction. — Phénomènes présentés par les métaux solides ordinaires : Relations périodiques. Coefficient de température de la résistance. Effets d'une force : pression, tension. Conductibilité thermique. — Phénomènes présentés par un cristal métallique unique. — Phénomènes présentés par les métaux liquides. — Phénomènes présentés par les alliages. — Phénomènes divers. — Revue des théories de la conductibilité proposées depuis Drude : Théorie des dipôles de J.-J. Thomson. Théories de Wien, de Grüneisen, de Lindemann, de Stark, de Borelius. Théorie des chaînes de J.-J. Thomson. Théories de Benedicks, de Waterman. Autres théories. Théorie de Bridgman.

INTRODUCTION.

Le but de ce rapport est de donner un exposé succinct des principaux faits d'expérience concernant la conduction électrique dans les métaux et de passer brièvement en revue quelques-unes des théories qui, depuis Drude, ont été proposées pour rendre compte de ces faits. En donnant cet aperçu général, j'accorderai peut-être une importance un peu trop grande aux travaux auxquels j'ai été personnellement intéressé.

Ce n'est qu'en passant que je ferai mention de certains phénomènes qui font spécialement l'objet d'autres rapports, tels que les phénomènes à basse température, le phénomène de Hall et d'autres effets magnétiques. En résumant les faits expérimentaux, il con-

vient de faire la classification suivante : phénomènes ordinaires de conduction électrique : 1^o dans les métaux purs à l'état solide ordinaire, consistant en un agrégat confus de petits grains cristallins; 2^o dans un cristal métallique unique; 3^o dans les métaux liquides; 4^o dans les alliages; enfin, 5^o phénomènes divers.

PHÉNOMÈNES PRÉSENTÉS
PAR LES MÉTAUX SOLIDES ORDINAIRES.

Relations périodiques. — La donnée la plus fondamentale, peut-être, qui caractérise la résistance qu'un métal oppose au passage du courant électrique, est la valeur numérique de sa résistance spécifique dans des conditions extérieures déterminées. Sous pression atmosphérique et à la température ordinaire, c'est une quantité qui varie, pour les métaux ordinaires, de $1,5 \times 10^{-6}$ pour l'argent à 115×10^{-6} pour le bismuth. Pour certains éléments dont le caractère métallique est moins marqué, la résistance spécifique est beaucoup plus grande; elle est de 4000×10^{-6} pour le carbone sous forme de graphite et de $50\,000 \times 10^{-6}$ pour le tellure. Il n'y a pas longtemps, on ne connaissait encore aucune régularité particulière dans ces résistances spécifiques. Si l'on représente, par exemple, de la façon ordinaire, la résistance spécifique comme fonction du nombre atomique, on ne constate pas ce retour périodique de valeurs semblables, si nettement marqué dans le cas des volumes atomiques. Benedicks (1) a proposé de considérer ce qu'on appelle la conductivité atomique au lieu de la conductivité ordinaire. La conductivité atomique α_{at} s'obtient en divisant la conductivité spécifique α par un nombre proportionnel au nombre d'atomes par unité de volume, c'est-à-dire que

$$\alpha_{at} = \alpha : \left(\frac{d}{A} \right),$$

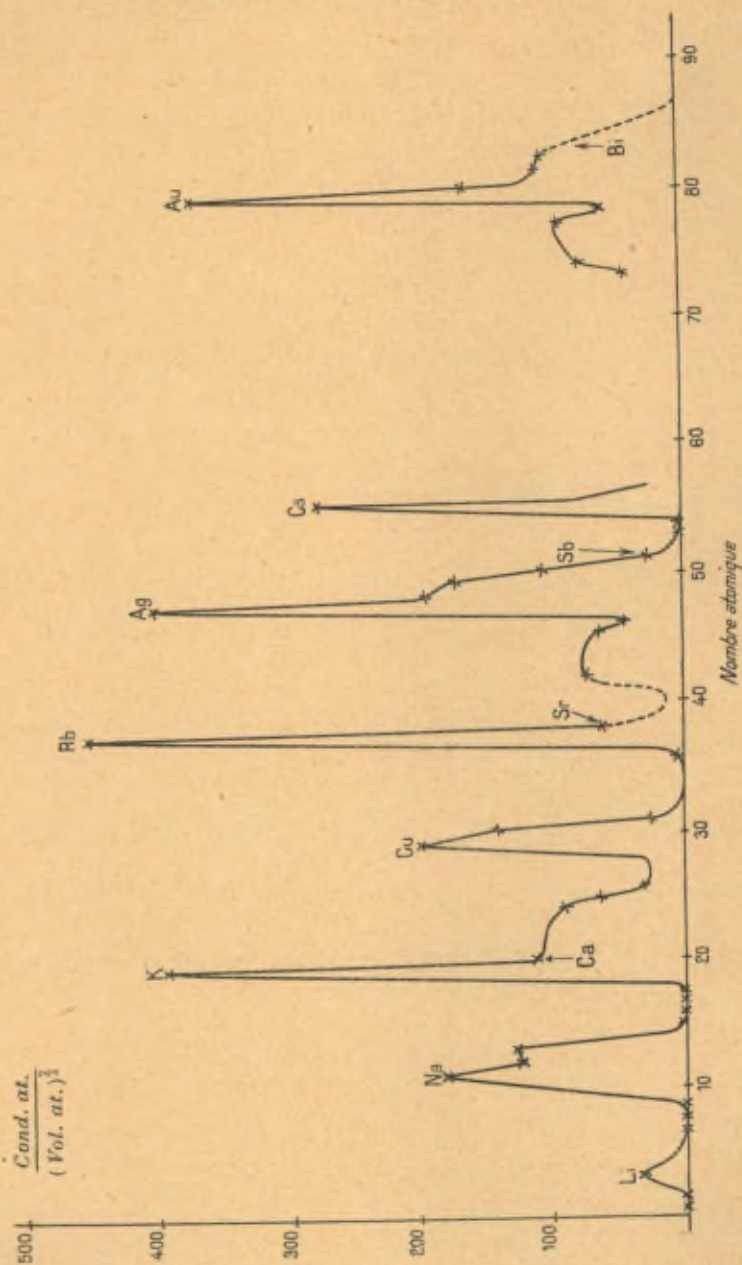
où A est le poids atomique et d la densité. Benedicks trouva que la courbe des conductivités atomiques a un caractère nettement périodique. Il montre, en outre, que si la conductivité atomique est divisée par la fréquence caractéristique (c'est-à-dire $\frac{\alpha_{at}}{v}$), on obtient une courbe aussi nettement périodique que la courbe des

volumes atomiques. Grüneisen (2) fit remarquer ensuite que diviser par v signifie réduire κ_{at} pour les différents métaux à la même température correspondante. Il soumit en outre à une discussion toutes les données dont il disposait et donna une table de valeurs de κ_{at} à des températures égales à la moitié de la température caractéristique pour chaque métal.

Les relations atomiques peuvent être rendues manifestes de la façon suivante, quelque peu différente. Au lieu de prendre la conductivité atomique (qui paraît n'avoir aucune signification physique précise, puisqu'elle contient la forme arbitraire de l'échantillon), on peut considérer la conductivité par atome, c'est-à-dire d'un atome au suivant. Nous nous figurons les atomes comme disposés dans un simple entassement cubique. Alors, si N est le nombre d'atomes par centimètre cube, $N^{\frac{1}{3}}$ est le nombre d'atomes par centimètre de longueur et nous pouvons définir :

$$\text{conduct. p. atome} = \frac{\text{cond. sp.} \times N^{\frac{1}{3}}}{N^{\frac{2}{3}}} = \frac{\kappa}{N^{\frac{1}{3}}}.$$

Or, N est proportionnel à v : volume atomique. La quantité $\kappa \times (\text{vol. at.})^{\frac{1}{3}}$ ou $\kappa_{at} : (\text{vol. at.})^{\frac{2}{3}}$ est donc proportionnelle à la conductivité entre deux atomes adjacents. D'après Grüneisen, ces expressions doivent être comparées à des températures qui, pour chaque métal, sont la moitié de la température caractéristique. La figure 1 représente les valeurs de Grüneisen de la conductivité atomique à la moitié de la température caractéristique, multipliées par $(\text{volume atomique})^{-\frac{2}{3}}$. Le caractère le plus saillant de cette figure est l'acuité des sommets occupés par les métaux univalents. Les cinq métaux alcalins, considérés séparément, ont un maximum dans le voisinage de Rb, et l'autre série de métaux univalents, Cu, Ag, Au, a un maximum entre Ag et Au. Comparée à la méthode de représentation de Grüneisen, la nôtre adoucit les différences entre les extrêmes et renforce le rapport des conductivités de Cu, Ag et Au à celles des alcalis. La conclusion la plus immédiate que l'on peut tirer de ce diagramme est qu'à des températures correspondantes les métaux électropositifs sont de beaucoup les meilleurs conducteurs.



Coefficient de température de la résistance sous pression atmosphérique. — Aux températures très basses la résistance de tous les métaux purs connus devient très petite, et dans quelques cas on a observé les phénomènes de la supraconductivité. Dans le domaine des températures ordinaires la résistance augmente à mesure que la température s'élève, suivant une loi qui, pour la plupart des métaux, est linéaire en première approximation, jusque vers 500° C. ou plus. Le prolongement des lignes droites du côté des basses températures coupe la ligne de résistance zéro en un point qui, pour la plupart des métaux, correspond à 20° abs. environ. Une conséquence de cette relation approximativement linéaire est que le coefficient de température de la résistance est, pour tous les métaux approximativement égal à $\frac{1}{T}$, mais est toujours un peu plus grand. En seconde approximation, la résistance croît de plus en plus rapidement aux températures élevées. Des exceptions, mais à un faible degré, à la direction normale de la courbure sont données par Pt, Pd et Ta. Les seules exceptions importantes à cet ordre de phénomènes, qui ont été soigneusement étudiés, sont présentées par Bi et les métaux magnétiques Fe, Co et Ni. Ces trois derniers métaux donnent une courbe si nettement courbée vers le haut que la relation température-résistance ne peut plus être représentée par une équation linéaire sur une grande étendue, même en première approximation. Si la résistance à 0° C. est prise comme unité, les courbes de Fe, Co et Ni sont situées notablement au-dessus de la courbe normale au-dessus de 0° C. et au-dessous d'elle en dessous de 0° C. Le coefficient de température moyen entre 0° et 100° C est à peu près $\frac{2}{T}$. Bi fait exception en ce sens que la courbe se trouve au-dessus de la normale aussi bien au-dessus qu'en dessous de 0° C. Les métaux alcalins ont tous des coefficients notablement plus grands que $\frac{1}{T}$; ils sont dans tous les cas plus grands que 0,0050 et ils atteignent la valeur 0,0058 pour le potassium.

Le coefficient de température de la résistance est, pour tous les métaux, excessivement sensible à des traces d'impuretés, dont l'effet est de diminuer le coefficient. Cela est vrai, pour autant que je sache, pour tous les métaux purs, sauf le tellure. L'effet

est parfois particulièrement grand; ainsi, par exemple, j'ai trouvé que 0,03 pour 100 d'Ag réduisent le coefficient de Bi à la moitié de sa valeur. Il est probable que quelques coefficients de température exceptionnels, qui sont plus petits que $\frac{1}{T}$ s'expliquent par des traces d'impuretés.

Les effets d'une force : A. Effet d'une pression. — La force la plus simple est une pression hydrostatique. L'effet de la pression sur une étendue de 12 000^{kg} par centimètre carré, dans un intervalle de températures de 0° à 100° C. (plus même dans quelques cas), a été déterminé pour 44 métaux purs (3). Dans la plupart des travaux théoriques on a accordé peu d'attention aux effets de pression, parce qu'on a l'impression que ces effets sont sans importance; il n'en est toutefois pas nécessairement ainsi, car une pression de 12 000^{kg} est suffisante pour produire, dans la plupart des cas, une diminution de volume plusieurs fois plus grande que celle que l'on produirait en refroidissant, sous pression atmosphérique, de la température ordinaire au zéro absolu, et elle est assez grande pour modifier la résistance, dans certains cas, par un facteur de plusieurs unités.

Dans tous les 44 cas, sauf 6, la résistance est diminuée par une augmentation de pression. Le décroissement est de l'ordre du décuple de celui que l'on déduirait du changement de dimensions. Ainsi qu'on peut s'y attendre, le décroissement est plus grand pour les métaux alcalins, ceux-ci ayant des points de fusion relativement bas et étant fortement compressibles; il est le plus petit pour des métaux à peu près inaltérables comme Pt et W. La diminution de résistance par une pression de 12 000^{kg} varie de 72 pour 100 pour K à 1,1 pour 100 pour Co. La relation entre la pression et la résistance n'est pas linéaire; pour tous les métaux normaux, sans exception, le changement a lieu moins vite aux hautes pressions, ainsi qu'on peut le prévoir. Pour K, le coefficient de pression sous 12 000^{kg} est plus petit par le facteur 2,6 que le coefficient sous 0^{kg}. L'écart à l'allure linéaire est le plus considérable lorsque l'effet relatif sur la résistance est le plus grand. En première approximation, le coefficient de température de la résistance est constant dans tout l'intervalle de pression de 12 000^{kg}. Cela est

évidemment une conséquence du fait que le coefficient de pression de la résistance est indépendant de la température. Les seules exceptions bien marquées sont faites par les métaux alcalins, pour lesquels le coefficient de température de la résistance sous 12 000^{kg} peut descendre aux trois quarts de la valeur initiale, mais reste néanmoins plus grand que $\frac{1}{T}$. Les relations entre la variation de la résistance avec la pression et la température, et la compressibilité sont telles que le coefficient de température de la résistance à *volume constant* est également positif et n'est plus faible que de quelques pour 100 que le coefficient à pression constante.

Cinq des six métaux dont la résistance ne diminue pas régulièrement par augmentation de pression sont Li, Ca, Sr, Sb et Bi. Zr aussi appartient probablement à cette liste et le carbone graphite y appartient certainement. Parmi ces métaux, Sb et Bi, sur lesquels j'ai fait des mesures à l'état de cristaux uniques, seront considérés de plus près. La courbe qui représente la résistance de ces 5 métaux en fonction de la température est, dans tous les cas, convexe du côté de l'axe des pressions, ce qui veut dire que l'augmentation de résistance devient plus rapide aux hautes pressions. Ceci est le contraire de ce qu'on pourrait prévoir, puisqu'il est généralement vrai que les effets de la pression deviennent moins intenses aux hautes pressions, par suite d'une espèce de loi de compensation. L'augmentation de résistance sous 12 000^{kg} varie de 9,2 pour 100 pour Li à 82 pour 100 pour Sr. Le coefficient de température de ces métaux anormaux a une tendance aux hautes pressions à décroître, plus que celui des métaux normaux; le cas extrême est présenté ici par Sr, dont le coefficient de température à 0° C. et 12 000^{kg} est 0,0027 contre une valeur initiale de 0,0038; la valeur finale est donc notablement plus petite que $\frac{1}{T}$.

Le cas de Cs (4) est unique, en ce sens que la résistance commence par décroître rapidement, ainsi qu'on pouvait l'attendre d'un métal alcalin fortement compressible; mais dans le voisinage de 4000^{kg}, elle passe par un minimum et plus loin elle augmente à une allure accélérée. La pression correspondant au minimum est peu modifiée par la température et le coefficient de température est peu influencé par la pression. Le comportement au-dessus et

au-dessous du minimum est exactement celui qui a été trouvé pour tous les métaux dont la résistance augmente ou diminue avec la température. Aussi n'est-il pas impossible que les coefficients de pression positifs et négatifs de différents métaux soient des aspects différents d'un même phénomène. Cette façon remarquable de se conduire du cæsium, de beaucoup le plus compressible des métaux, a donc une importance sans doute considérable.

B. *Effets d'une tension.* — Outre l'effet d'une pression, celui d'une tension a été déterminé dans quelques cas (5), mais on n'a pas fait de recherches systématiques. Par l'effet d'une tension, la résistance augmente dans la direction de la tension pour la plupart des métaux; cet effet est spécifique et l'on ne peut pas en rendre compte uniquement par le changement des dimensions. La correction relative pour le changement de dimensions est beaucoup plus grande que dans le cas de la pression hydrostatique, le changement de la résistance spécifique par tension n'étant que de deux tiers ou la moitié de celui observé avec des électrodes fixées à l'échantillon.

On sait depuis longtemps que Bi et Ni sont anormaux (6), en ce sens qu'une tension fait diminuer leur résistance. J'ai soumis récemment à un examen tous les métaux dont le coefficient de pression de la résistance est anormal, parce qu'il est positif, et j'ai trouvé que tous sont normaux par rapport à l'effet de tension, sauf Sr, dont la résistance décroît un peu par l'effet d'une tension. Les rapports entre la résistance et la tension sont simples dans le cas de Bi et de Sr, mais Ni montre des effets compliqués, comprenant hystérésis, minima et des variations extraordinairement grandes par la température. Il n'est pas impossible que les effets dans le nickel puissent être mis en rapport avec l'existence d'une autre modification allotropique.

Il a été établi, dans un très petit nombre de cas (8), que la résistance diminue dans une direction perpendiculaire à la tension.

Conductibilité thermique. — La conductibilité thermique (λ) est si étroitement liée à la conductibilité électrique que les principaux faits en doivent être résumés ici. Dans l'intervalle des températures ordinaires la conductibilité thermique des métaux est à peu

près indépendante de la température. Aux basses températures elle augmente, mais beaucoup moins rapidement que la conductibilité électrique; le rapport de la conductibilité à 20° abs. à celle à 0° C. est rarement supérieur à 4. Puisque la conductibilité électrique est à peu près inversement proportionnelle à la température, le rapport $\frac{\lambda}{\alpha T}$ est à peu près constant pour la plupart des métaux dans un intervalle de températures assez étendu. En outre, ce rapport est le même pour tous les métaux, entre des limites extrêmes de 50 pour 100; ce fait a été d'une très grande importance dans l'édification des théories de la conduction.

Aux basses températures, le rapport $\frac{\lambda}{\alpha T}$ ne reste plus constant. Sa constance est également en défaut dans les cas de changement de pression ou de tension. L'effet de la pression a été étudié par Lussana (9) pour un grand nombre de métaux sur une étendue de 3000^{kg}, et moi-même (10) je l'ai étudié sur une étendue de 12 000^{kg} pour 11 métaux. Nos résultats ne concordent pas aussi bien qu'on pourrait le désirer, les difficultés expérimentales étant grandes. Je trouve que pour 6 de mes 11 métaux la conductibilité thermique diminue sous pression, un résultat qui est assez inattendu. Le rapport $\frac{\lambda}{\alpha T}$ diminue par pression pour 9 des 11 métaux et augmente pour 2. Récemment encore on pensait que l'effet d'une tension (11) aussi était anormal. Mais je crois avoir établi (12) que pour les 6 métaux Al, Cu, Fe, Pd, Pt et Ag la conductibilité thermique diminue par tension, ainsi qu'on pouvait s'y attendre. La fraction de ces changements qui peut être attribuée à des changements de dimensions peut être beaucoup plus grande que dans le cas de la conductibilité électrique. L'influence d'une tension sur le rapport $\frac{\lambda}{\alpha T}$ est une augmentation dans 3 des 6 cas et une diminution dans 3. L'effet est anormal pour Ni, dont la conductibilité augmente par la tension; c'est le seul exemple connu de ce cas.

PHÉNOMÈNES PRÉSENTÉS PAR UN CRISTAL MÉTALLIQUE UNIQUE.

Depuis longtemps déjà on a reconnu l'importance de la connaissance des propriétés de cristaux isolés, mais jusqu'ici les difficultés techniques de la préparation de cristaux métalliques en avaient

empêché l'étude. Il y avait bien eu quelques mesures faites sur Bi, peu certaines d'ailleurs, et sur un cristal naturel de Cu. Mais il semble maintenant que les difficultés techniques peuvent être surmontées. Récemment Grüneisen et Goens (13) ont publié des valeurs des constantes élastiques et de la résistance spécifique dans diverses directions pour Zn et Cd, et dans cette dernière année j'ai fait une étude assez développée (non encore publiée), d'un grand nombre de propriétés de Zn, Cd, Sn, Bi, Sb et Te. Un intérêt tout spécial s'attache à ces métaux non cubiques. La résistance d'un métal cubique, tel que Cu, est la même dans toutes les directions, de sorte que les seules différences que l'on puisse prévoir entre les propriétés d'un cristal unique et celles d'un agrégat cristallin microscopique doivent être cherchées dans des propriétés scalaires comme la résistance spécifique et son coefficient de température. Mais les cristaux non cubiques présentent une richesse de phénomènes beaucoup plus grandes, parce que la résistance peut varier avec la direction.

La symétrie de la résistance électrique est d'un ordre plus élevé que celle de beaucoup d'autres propriétés, telles que les propriétés élastiques, par exemple. Pour tous les métaux connus, la connaissance de deux constantes est suffisante pour déterminer la résistance spécifique; l'une est la résistance dans le cas où le courant passe suivant un axe de symétrie ternaire, quaternaire ou sénaire, et l'autre la résistance pour toute direction du courant, perpendiculaire à la première.

La direction de plus grande résistance est généralement celle de l'axe de symétrie ternaire, quaternaire ou sénaire, perpendiculaire au plan de base. Ceci doit être mis en rapport avec le fait que dans la plupart des cas le plan de base est aussi le plan de plus parfait clivage ou le plan du plus facile glissement, ce qui indique que la liaison des atomes est le moins solide perpendiculairement à ce plan. Le Te fait exception à cette règle; là il y a 3 plans de plus parfait clivage, tous parallèles à l'axe de symétrie ternaire; mais dans ce cas-ci encore la direction de plus grande résistance est perpendiculaire aux plans de clivage. La seule exception à la règle suivant laquelle la direction de résistance maximum est perpendiculaire au plan de plus facile clivage ou glissement est Sb.

Pour les métaux mentionnés ci-dessus, les rapports des résistances principales sont les suivants : Zn 1 à 1,04; Cd 1 à 1,22; Sb 1,24 à 1; Te 1 à 2,75; Bi 1 à 1,27; Sn 1 à 1,44. La variation de la résistance avec la direction n'est pas grande en comparaison de la variation d'autres propriétés. Ainsi, par exemple, la compressibilité linéaire de Zn est 7 fois plus grande dans la direction de l'axe de symétrie sénnaire que dans la direction perpendiculaire et la compressibilité linéaire de Te suivant l'axe est même négative. Il semble que c'est une règle générale que la compressibilité est la plus grande dans une direction perpendiculaire au plan du plus facile glissement ou clivage.

Pour tous ces cristaux isolés, le coefficient de température de la résistance ne varie que d'une manière insignifiante avec la direction.

Généralement le coefficient de pression de la résistance varie avec la direction plus que ne le fait la résistance elle-même. Considérons d'abord les métaux normaux dont la résistance diminue lorsque la pression augmente. Pour ces métaux, l'effet de la pression est le plus grand perpendiculairement aux plans de clivage ou de glissement. Le rapport des coefficients dans deux directions perpendiculaires entre elles est 2,2 pour Zn, 2,0 pour Cd et 1,1 pour Sn. D'un autre côté, la résistance de Bi augmente régulièrement dans toutes les directions lorsque la pression augmente; dans une direction perpendiculaire aux plans de clivage, le degré d'augmentation est de l'ordre de 4 fois celui dans une direction perpendiculaire.

L'effet de la pression sur Sb est un cas unique, tout aussi remarquable que la façon de se comporter du Cs. Lorsque le courant passe à travers les plans de clivage, l'effet de la pression est d'augmenter la résistance; les courbes résistance-pression ont la direction de courbure normale, mais elles indiquent une variation extraordinairement grande avec la température, l'augmentation de résistance à 100° C. n'étant que la moitié de celle à 0° C. Lorsque le courant circule parallèlement au plan de clivage, la résistance augmente par pression à 0° C., mais à 100° elle diminue et à 50° elle commence par augmenter, passe par un maximum vers 10 000^{kg}, puis diminue sous des pressions plus fortes. La direction de courbure à ces trois températures est anormale.

La conductibilité thermique de ces nouveaux cristaux n'a pas encore été étudiée. Schott (14) a fait une observation importante sur un cristal de cuivre naturel; il trouva qu'à 20° abs. la conductibilité thermique est à peu près 30 fois meilleure qu'à 0° C., alors que pour le cuivre pur ordinaire la conductibilité ne devient que 4 fois plus grande dans le même intervalle de température. Plusieurs recherches ont été publiées sur la conductibilité thermique du Bi; elles ne sont guère concordantes. Les dernières mesures, et qui paraissent mériter le plus de confiance, celles de Kaye et Roberts (15), ont fourni une conductibilité plus petite dans le sens perpendiculaire aux plans de clivage que dans un sens parallèle; le rapport est 1 : 1,39.

Phénomènes dans les métaux liquides. — Les phénomènes dans les métaux liquides n'ont pas été étudiés d'une manière aussi approfondie qu'il conviendrait et on ne leur a pas non plus accordé une attention suffisante au point de vue théorique. On s'attendrait à ce qu'une théorie qui ne tient pas spécialement compte de la structure cristalline, et il en est ainsi de la plupart des théories qui ont été proposées, s'appliquât le mieux aux phénomènes dans les liquides; cela n'est pourtant pas le cas.

On observe pour tous les métaux un changement de résistance brusque au passage de l'état solide à l'état liquide (16). La phase dont le volume spécifique est le plus grand a aussi la plus grande résistance spécifique. Cela est vrai, sans exception, aussi bien pour les métaux normaux, qui se dilatent en fondant, que pour Bi, Ga et Sb, qui sont anormaux parce qu'ils se contractent. La règle s'applique encore, autant que je sache, sans exception, aux quelques cas étudiés d'un changement polymorphe d'une modification solide dans une autre.

Dans la plupart des métaux, le changement est exprimé par un facteur de l'ordre de 1,5 à 2, mais ce facteur atteint la valeur 4 dans le cas exceptionnel de Hg. Il ne semble pas y avoir une tendance vers un rapport entier, comme certains auteurs l'ont supposé.

Le coefficient de température du liquide (sous pression constante, comme on le mesure généralement) est, abstraction faite de l'exception douteuse de K, plus petit que celui du solide au

point de fusion, et dans la plupart des cas plus petit que $\frac{1}{T}$. Cela est vrai aussi bien pour les métaux anormaux Bi et Ga que pour les métaux normaux. La résistance de Zn et Cd diminue lorsque la température s'élève, dans un grand intervalle au-dessus du point de fusion, mais finalement elle passe par un minimum et augmente comme dans les cas normaux.

Pour les métaux Na, Li, Hg et Au, le rapport des coefficients de température du solide et du liquide est approximativement le même que le rapport des conductibilités spécifiques (17). Cela équivaut mathématiquement à constater que le coefficient de température de l'augmentation de résistance au passage de l'état solide à l'état liquide est zéro.

Les métaux suivants ont été examinés sous pression à l'état liquide : Li, Na, K, Cs, Hg, Ga et Bi (18). Deux de ces métaux sont particulièrement intéressants : la résistance de Li augmente par pression aussi bien à l'état solide qu'à l'état liquide, tandis que celle de Bi augmente dans l'état solide et diminue dans l'état liquide. Les 5 autres métaux sont normaux en ce sens que la résistance diminue par pression aussi bien à l'état liquide qu'à l'état solide. (Pour Cs cela est vrai au début, du moins, car le point de fusion de ce métal s'élève si rapidement par pression que l'on ne put atteindre la pression à laquelle la résistance du solide est minimum). En général, le coefficient de pression du liquide est numériquement plus grand que celui du solide, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, mais la différence est faible en comparaison de la différence de résistance. Il est, toutefois, surprenant de voir que dans la plupart des cas les coefficients de pression et de température du solide diminuent plus rapidement par pression que ceux du liquide. On s'attendrait plutôt à trouver l'inverse, parce que le liquide est toujours plus compressible que le solide. K fait exception ; à l'état liquide, le coefficient de température de sa résistance augmente avec la pression, et c'est pourquoi le coefficient de pression diminue aussi numériquement lorsque la température s'élève.

Le rapport des résistances du solide et du liquide au point de fusion réversible paraît être une constante caractéristique pour chaque métal en particulier, parce qu'il varie fort peu dans un

large intervalle de pressions, le long de la courbe de fusion. Cela est vrai pour Li, Na, K, Hg, Bi et Ga.

Le coefficient de température de la résistance à *volume constant* diffère beaucoup plus du coefficient sous pression constante pour un métal liquide que pour le solide. Le coefficient à volume constant est négatif pour Hg; pour Bi, il est probablement nul dans les limites d'erreur des expériences, et pour Na et K, il est à peu près la moitié de celui à pression constante.

La conductibilité thermique des métaux liquides a fait l'objet de plusieurs recherches, dont les résultats ne sont pas tout à fait concordants. Les métaux suivants ont été examinés (19) : Hg, Na, Sn, Pb, Bi, Zn, Al et Sb. La conductibilité thermique suit la même règle que la conductibilité électrique : elle est la plus grande pour la phase, solide ou liquide, qui a la plus grande densité. Dans le liquide, la conductibilité thermique diminue lorsque la température s'élève. En général, le rapport de Wiedemann-Franz ne paraît subir qu'un petit changement — s'il y en a un — par la fusion, mais dans la phase liquide, au-dessus du point de fusion, le rapport ne varie pas proportionnellement à la température; pour Zn et Pb, il diminue. Hg semble faire exception en ce sens qu'au-dessous du point de fusion l'expression $\frac{\lambda}{\kappa T}$ diminue de valeur lorsque la température s'abaisse, tandis que pour le liquide sa valeur reste à peu près constante.

PHÉNOMÈNES PRÉSENTÉS PAR LES ALLIAGES.

On sait que les alliages peuvent être classés en deux groupes; dans le premier, les deux constituants forment un mélange mécanique de cristaux microscopiques des deux métaux, comme le solide qui se sépare d'un mélange eutectique. Dans le second groupe, nous avons des cristaux mixtes, les atomes d'un des métaux étant capables de pénétrer dans une certaine mesure dans l'édifice cristallin de l'autre constituant.

Les lois gouvernant la manière dont se comportent les alliages du premier groupe sont relativement simples; la résistance spécifique est une espèce de moyenne des résistances spécifiques des deux constituants. La façon précise dont la moyenne doit être

obtenue n'est pas évidente; elle suppose que l'on connaisse la meilleure manière de trouver géométriquement les situations relatives moyennes des grains microscopiques des constituants purs. Il y a lieu de supposer que cela dépend des quantités relatives des deux constituants et de leurs propriétés spécifiques; ce fut le sujet de récentes recherches de Benedicks et Lichtenecker (20).

Le comportement des alliages du second groupe est beaucoup moins simple. Leur résistance est, en général, beaucoup plus grande qu'on ne le déduirait d'une règle de mélange plausible. En général, il suffit qu'une faible proportion de l'un des deux constituants soit ajoutée à l'autre constituant pur pour qu'on observe une augmentation considérable de la résistance; mais, quand les deux constituants se trouvent à peu près dans la même proportion dans le mélange, la résistance de celui-ci est relativement insensible à de légères variations de ces proportions. Le coefficient de température des alliages de cette classe est beaucoup plus petit que celui des constituants et on peut le calculer approximativement en admettant que l'excès de la résistance au-dessus de celle qu'on s'attendrait à trouver par l'application de la simple règle des mélanges est indépendante de la température (règle de Matthiesen). Cela signifie que le coefficient de température est une plus petite fraction de celui qu'on calculerait par la règle des mélanges que ne l'est la résistance elle-même. Il est remarquable que plusieurs métaux obéissent à une espèce de loi d'abaissement atomique de la conductibilité en solution solide diluée, en ce sens que l'addition d'un même nombre d'atomes de métaux étrangers différents produit le même changement de conductivité.

L'effet de la pression sur la résistance des alliages a été peu étudié. On a, cependant, constaté qu'en général le coefficient de pression d'un métal pur est diminué numériquement par l'addition de traces d'impuretés et qu'une augmentation de résistance par pression est un phénomène plus commun parmi les alliages que parmi les métaux purs. La manganine en est un exemple important.

Les alliages liquides ont été, en général, peu étudiés, mais on a trouvé que les amalgames peu concentrés ont des propriétés remarquables (21); leur conductivité est plutôt augmentée que diminuée par l'addition d'autres métaux. L'effet semble résulter

d'une véritable dissociation du métal dissous et d'une conduction par un mécanisme électrolytique; cette manière de voir est appuyée par le fait qu'on a observé une séparation électrolytique des métaux dissous aux électrodes (22). L'effet est compliqué par une résistance de frottement au déplacement du métal dissous; lorsque cette résistance devient trop élevée, la résistance totale peut être augmentée au lieu d'être diminuée par la présence du métal dissous.

Pour ce qui regarde la conductivité thermique et le rapport de Wiedemann-Franz aux températures ordinaires, on sait que la valeur de ce rapport ne diffère pas considérablement de celle que l'on trouve pour les métaux purs, mais elle est d'ordinaire plus grande, parce que la diminution de la conductibilité thermique par la formation de l'alliage est généralement plus faible que la diminution de conductibilité électrique. Cependant, aux basses températures, le rapport de Wiedemann-Franz s'écarte davantage de la proportionnalité avec $\frac{1}{T}$ que ce n'est le cas pour les métaux purs.

Une propriété intéressante offerte par quelques séries d'alliages, notamment des alliages de cristaux mixtes, est celle-ci, que l'augmentation de la résistance électrique avec la variation de la proportion des constituants dans la série suit une allure parallèle à celle de la dureté mécanique.

PHÉNOMÈNES DIVERS.

Lorsqu'un métal est déformé d'une manière permanente par un travail à froid, et cela d'une façon assez sérieuse pour désagréger les grains cristallins et produire des variations de densité permanentes, on trouve toujours que la résistance augmente en même temps.

La comparaison des façons de se comporter des isotopes peut donner une indication au sujet de la question de savoir si la conduction est un phénomène dans lequel intervient la partie externe ou la partie interne de l'atome. Dans le cas du plomb, j'ai examiné (23) la résistance spécifique; le coefficient de température de la résistance et le coefficient de pression pour le plomb ordinaire et pour un mélange de plomb ordinaire et de plomb d'ura-

niun; je n'ai pas trouvé de différence correspondant à un facteur de 7 à 15 fois plus petit que la différence de poids atomique des deux échantillons. Jaeger et Steinwehr (24) ont trouvé que deux échantillons de mercure, contenant les isotopes dans des proportions donnant une différence de densité de 3×10^{-4} , ne présentent pas de différence de résistance spécifique supérieure à 3×10^{-6} .

Si la conduction dans le métal s'effectue par électrons libres, on pourrait essayer d'augmenter le nombre de ces électrons, et ainsi la conductibilité, en donnant à la surface du métal une très forte charge électrostatique. C'était là le but de l'expérience récemment faite par Perkins (25). Mais cet auteur ne put constater le moindre effet dans l'or, bien que la précision des mesures fût telle qu'il aurait été possible de détecter un effet de la grandeur du tiers de celui que certaines suppositions théoriques plausibles permettaient de prévoir. Par contre, dans le cas du graphite, il obtint un résultat positif, mais d'un ordre beaucoup plus grand que l'effet attendu, et d'ailleurs de signe contraire.

Un écart de la stricte proportionnalité entre l'intensité du courant et la F. E. M. dans le cas de fortes densités de courant dans les métaux a été prévu par la théorie et pendant longtemps on l'a cherché par l'expérience. Mais il y avait des difficultés expérimentales, à cause des effets calorifiques intenses. Or, assez récemment j'ai pu éviter cette source de difficultés (26) en me servant de lamelles métalliques très minces et mesurant la résistance à la fois par un courant continu et par un courant alternatif. Dans le cas d'un écart à la loi d'Ohm la résistance ne pouvait pas être la même dans les deux cas. J'ai trouvé de cette manière des écarts à la loi d'Ohm dans des feuilles d'or et d'argent pour des densités de courant supérieures à 10^6 ampères par centimètre carré; la résistance augmentait avec la densité de courant. La variation maximum observée était une augmentation de résistance de 1,4 pour 100 dans l'argent pour une densité de 5×10^6 ampères par centimètre carré. La relation entre la densité de courant et l'écart à la loi d'Ohm n'est pas expressible par une fonction algébrique ordinaire à puissances paires du courant (paires pour des raisons de symétrie); le contact à l'origine paraît être d'un ordre plus élevé que celui qui peut être rendu par une fonction algébrique.

REVUE DES THÉORIES DE LA CONDUCTIBILITÉ PROPOSÉES
DEPUIS DRUDE.

Depuis Drude le problème de la conductibilité a été l'objet de nombreuses discussions théoriques qui, tout en suivant d'assez près la représentation fondamentale du phénomène donnée par ce physicien, ont essayé de préciser divers points traités d'une façon obscure ou incorrecte dans le mémoire original ou d'étendre les limites entre lesquelles le phénomène a été expliqué théoriquement. Je mentionnerai particulièrement les travaux de Lorentz, H.-A. Wilson, Swann, Nicholson, Lïvens, Debye, Bohr, et Gans (27).

En général, ces développements de la théorie sont sujets aux mêmes objections physiques que la théorie originale, et pour cette raison il suffit de les mentionner ici. Mais Debye mit en avant l'objection physique fondamentale que dans un assemblage d'électrons empilés d'une façon aussi compacte que les atomes dans un métal, l'énergie de l'agitation thermique ne peut faire diminuer la moyenne distance des électrons que de quelques pour cent seulement, de sorte que l'image d'un gaz d'électrons obéissant aux lois d'un gaz parfait n'est pas du tout probable.

L'image physique qui est à la base de la théorie est celle d'un essaim d'électrons, dont le nombre est comparable à celui des atomes, qui s'agitent dans les espaces interatomiques avec des vitesses qui leur donnent l'énergie d'équipartition et qui entrent en collision avec les atomes beaucoup plus qu'ils ne s'entrechoquent.

Les objections physiques à cette image classique de Drude peuvent être formulées comme suit. En premier lieu, il y a la difficulté inhérente à la chaleur physique et provenant de ce qu'on admet l'équipartition et un nombre d'électrons du même ordre que celui des atomes. L'équipartition est nécessaire pour rendre compte du rapport de Wiedemann-Franz et un grand nombre d'électrons libres est exigé par l'application classique des phénomènes optiques. En second lieu, à la difficulté de la chaleur spécifique vient s'ajouter une difficulté provenant du rayonnement, parce qu'il semble que le rayonnement, à température ordinaire, d'un corps contenant autant d'électrons libres que d'atomes doive

être beaucoup trop grand. Toutefois cette conclusion a été mise en doute par Oseen (28). En troisième lieu, on ne donne aucune explication de la grandeur du coefficient de température de la résistance, ce qui est cependant un des phénomènes les plus frappants. Pour rendre compte d'un coefficient de température égal à $\frac{1}{T}$, la théorie classique doit introduire l'hypothèse fort peu probable d'une diminution du libre parcours par élévation de température ou par augmentation de volume. De même, la théorie classique fait presque toujours présumer une variation inexacte de la résistance avec le volume, car on s'attendrait à ce que le volume augmentant, le libre parcours augmente aussi, ce qui ferait diminuer la résistance, alors que l'expérience apprend qu'en général la résistance tend à diminuer lorsque les atomes se rapprochent, ainsi que le montrent la diminution normale de la résistance par pression, l'augmentation par tension et l'augmentation par changement de phase dans le sens d'une augmentation de volume. Enfin, aucune indication n'est donnée du phénomène très important de la disparition de la résistance aux basses températures; on se rappellera qu'avant la découverte de la supraconductibilité on prévoyait une résistance infinie à 0° abs. à cause d'une fixation des électrons par congélation. La théorie classique n'est parvenue à se prononcer d'une façon déterminée, non équivoque, que sur le rapport de Wiedemann-Franz, ce qui est son seul succès marquant. Dans la plupart des cas les expressions théoriques contiennent des constantes indéterminées.

Le programme original de la théorie classique était des plus ambitieux, puisqu'elle se proposait d'expliquer par un seul schéma tous les phénomènes électriques dans les métaux, y compris la conduction, la thermo-électricité et les diverses relations de réciprocité entre le champ magnétique et les courants électrique et thermique. Que ce programme était beaucoup trop ambitieux, les faits d'expérience le prouvent; il ne paraît pas y avoir de régularités expérimentales saillantes dans le domaine des phénomènes thermo-électriques et magnéto-thermo-électriques [sauf, peut-être, le fait, mis en lumière par Lorentz (29), que les phénomènes thermo-électriques sont susceptibles d'un traitement thermodynamique, malgré qu'ils contiennent des éléments absolument irréversibles]. D'un autre côté, l'aperçu expérimental ci-dessus a montré, je

pense, que les phénomènes de la conductibilité constituent un ensemble cohérent et uni, qui justifie l'attente qu'un mécanisme commun et relativement simple rendra compte de tous les faits relatifs à la conduction. On peut, pour cette raison, considérer comme un pas fait dans la bonne voie que la plupart des théories, depuis Drude, se sont principalement bornées aux effets de conduction.

Plusieurs des théories proposées en remplacement de celle de Drude étaient des théories de libre parcours, dans lesquelles on suppose que les électrons se meuvent sans encombre en suivant une voie qui est libre jusqu'au moment où elle se termine par une espèce de choc; on suppose en outre que dans un champ électrique extérieur les électrons acquièrent une vitesse de transport supplémentaire, laquelle est annihilée par le choc qui termine le libre parcours. Toutes ces théories conduisent à la même formule de conductibilité

$$\kappa = \frac{2}{3\pi} \frac{ne^2 l}{mv},$$

où n est le nombre d'électrons libres par centimètre cube, e la charge, m la masse, l le libre parcours et v la vitesse non modifiée, laquelle est supposée grande en comparaison de celle du transport. Dans le calcul de Drude, le facteur numérique de l'expression ci-dessus est remplacé par la valeur plus simple $\frac{1}{2}$. Dans toutes les théories qui peuvent se servir de cette formule la loi d'Ohm s'explique automatiquement. Suivant les modifications apportées dans les autres traits de l'image physique, les diverses théories fournissent des expressions différentes pour n , l et v .

Pour modifier l'image on a employé le plus souvent deux méthodes générales. L'une consiste à trouver une autre expression pour v , en introduisant ordinairement quelque hypothèse relative à la distribution de l'énergie, empruntée à la théorie des quanta. Une autre méthode consiste à tenir compte explicitement de l'arrangement des atomes dans un réseau spacial; cette manière de faire implique d'ordinaire l'idée d'un réseau d'électrons et conduit à une autre expression pour l . Certaines théories font tomber le poids d'une variation sur n ; ce sont ordinairement des espèces de théorie de dissociation.

Quelques-unes des théories proposées ne sont pas du tout des théories de libre parcours, mais sont basées sur une modification bien plus profonde de l'image physique. Parmi elles, celle qui s'écarte peut-être le plus radicalement des autres est la théorie des dipôles électriques de J.-J. Thomson (30), proposée pour la première fois en 1888, puis ressuscitée en 1915 après la découverte de la supraconductivité. Cette théorie suppose que chaque atome est une source et un gouffre d'électrons, semblable aux sources et gouffres conventionnels de l'hydrodynamique, expulsant continuellement des électrons d'un côté pour en absorber d'un autre. Si les atomes sont disposés au hasard, il n'y a pas de flux déterminé et, par conséquent, pas de courant électrique, mais si l'on suppose que les atomes sont électriquement polarisés, ils doivent avoir une tendance à s'aligner suivant la direction d'un champ électrique externe et il y aura un courant net. Si tous les atomes sont orientés de la même façon, sans être jetés pêle-mêle par l'agitation thermique, il y a supraconductivité. En réalité, l'explication des phénomènes à basse température était le but spécial en vue duquel cette théorie fut édiflée. En appliquant avec quelques changements la méthode d'analyse employée par Langevin pour le magnétisme, on peut montrer qu'il y a une température à laquelle la supraconductivité doit soudainement se manifester. La théorie de Thomson est, à ma connaissance, la seule qui rende compte de l'apparition discontinue de la supraconductivité et elle a, pour cette raison, fortement attiré l'attention. Mais à d'autres points de vue elle est tellement peu probable qu'à mon avis on ne doit pas la prendre au sérieux. Il me semble que la théorie exige qu'il y ait de l'hystérésis à l'entrée et à la sortie de l'état supraconducteur et qu'il y ait des écarts à la loi d'Ohm au-dessus de la température de discontinuité. Mais l'objection principale est bien que l'image que la théorie donne de l'atome ne trouve aucun parallélisme dans d'autres phénomènes et que, si l'on calcule la vitesse d'expulsion des électrons, on trouve que 200 électrons doivent être émis durant une vibration naturelle d'un atome.

Une autre des théories radicalement différentes est celle de Wien (31). Celle-ci commence par renoncer au postulat d'une

vitesse d'équipartition des électrons, pour admettre à sa place celui d'une vitesse indépendante de la température et déterminée par une espèce de mécanisme de dissociation. Comme ce processus de dissociation n'a rien à voir avec la température, il est clair que l'on peut s'attendre à ce que le nombre d'électrons libres en soit indépendant. Cette image, évidemment, élimine d'emblée la difficulté de la chaleur spécifique, mais en même temps elle sacrifie la possibilité de donner une explication du rapport de Wiedemann-Franz, et en réalité les phénomènes de conduction thermique sont tout à fait en dehors de son domaine.

La théorie de Wien est une théorie de parcours libre en ce sens que les électrons sont supposés se mouvoir dans les canaux entre les atomes. C'est pourquoi l'explication de la loi d'Ohm est la même que dans la théorie classique, de même que le mécanisme de production de la chaleur de Joule, qui résulte d'une dissipation, pendant les chocs entre électrons et atomes, de l'énergie supplémentaire acquise par les électrons dans leur transport à travers le champ électrique. Cette explication ne paraît pas tout à fait satisfaisante car, si les électrons peuvent communiquer de l'énergie calorifique aux atomes en entrant en collision avec eux, on s'attendrait inversement à ce que les atomes pussent communiquer par chocs une partie de leur énergie aux électrons. Wien rejette tout le poids de l'explication des variations de conductivité sur le facteur l . Il est évident que si l'amplitude des vibrations atomiques augmente, les canaux entre les atomes deviennent plus étroits, et ainsi le libre parcours et la conductivité doivent diminuer. Un examen plus approfondi apprend que le libre parcours varie suivant le carré de l'amplitude. Cela donne une supraconductivité à basse température. L'amplitude de la vibration atomique contient la fréquence caractéristique de cette vibration, de sorte que la théorie peut fournir pour le coefficient de température de la résistance une expression égale à $\frac{1}{T}$, plus un terme proportionnel à la fréquence caractéristique. C'est là le principal argument quantitatif en faveur de cette théorie. Wien ne compara la valeur calculée du coefficient de température avec la valeur expérimentale que pour 11 métaux. Parmi ceux-ci se trouvaient le fer et le nickel, pour lesquels il trouva les valeurs les plus élevées, ce qui est conforme à l'expérience. Mais, si l'on fait le contrôle

pour un nombre plus grand de métaux, en particulier pour les métaux alcalins, on constate que toute corrélation importante entre le coefficient de température et la fréquence caractéristique disparaît.

La théorie de Wien a été étendue par Grüneisen (32) pour rendre compte du coefficient de pression de la résistance; c'est une des rares théories qui s'occupent de cet effet. En s'appuyant sur quelques idées de la théorie quantique des solides, que nous examinerons de près plus tard, Grüneisen trouve des expressions pour le changement d'amplitude des vibrations atomiques avec la pression. Le point important, c'est que par suite de l'augmentation de fréquence avec la pression, l'amplitude diminue lorsque la pression s'élève. Cela fait supposer que le libre parcours devient plus grand, parce qu'il y a moins de rencontres entre les électrons et les atomes vibrants qui se trouvent le long des canaux. Grâce à certaines hypothèses simplificatrices, Grüneisen trouve en fin de compte pour le coefficient de pression de la résistance une expression qui a le bon signe, s'accorde d'une façon satisfaisante avec les faits dans un grand nombre de cas et s'en écarte tout au plus par un facteur 3. Malgré ce succès, je pense que l'image de Wien conduit naturellement à une diminution de conductibilité par augmentation de pression au lieu d'une augmentation. Wien, en effet, négligea tout à fait le changement de volume et raisonna comme si les centres des atomes restaient, en moyenne, à la même distance. Cette façon de faire est justifiée aussi longtemps qu'on s'occupe d'effets de température, parce que les changements de volume sont relativement peu importants, mais ils ne sont plus insignifiants lorsqu'on s'occupe d'effets de pression, et Grüneisen a dû généraliser la théorie de Wien d'une manière qui ne me paraît pas à l'abri de toute critique. On verra qu'en approximation grossière la diminution proportionnelle de l'amplitude des vibrations atomiques par augmentation de pression est 5 à 10 fois plus grande que la diminution correspondante de la distance entre les centres des atomes. Mais en moyenne la valeur absolue de l'amplitude est 20 fois plus petite que la distance entre deux centres d'atomes, de sorte que même dans le cas extrême d'atomes se comportant comme des points géométriques, la largeur des canaux doit, dans

la plupart des cas, décroître lorsque la pression augmente, et il doit évidemment en être ainsi *a fortiori* si les atomes occupent une notable portion de l'espace total.

Parmi les théories qui reconnaissent explicitement l'existence d'une structure en réseau des solides, celle de Lindemann (33) est une des plus anciennes et des plus importantes. On suppose que dans le métal les électrons ne sont pas à l'état de gaz parfaits, mais à l'état de solide parfait, c'est-à-dire distribués suivant un réseau spatial régulier qui pénètre dans le réseau atomique. La conduction consiste en un mouvement d'ensemble du réseau électronique à travers le réseau atomique sous l'action d'une force extérieure, le réseau électronique fondant à une des électrodes pour se figer à l'autre. Le mouvement est gêné comme d'ordinaire par le mouvement thermique, mais à basse température il y a supraconductivité. La difficulté de la chaleur spécifique est évitée en tenant compte de la rigidité extrême du réseau d'électrons, qui lui donne une température caractéristique très élevée, de sorte que les électrons sont, à proprement parler, sur la partie initiale de leur courbe des chaleurs spécifiques. Le rapport de Wiedemann-Franz doit être expliqué par l'introduction d'hypothèses spéciales qui ne sont pas incompatibles avec le tableau primitif. Le coefficient de température de la résistance exige qu'on admette une loi de force particulière entre les atomes et les électrons, loi qui n'est prouvée par aucun autre phénomène. Abstraction faite de ce qu'il y a d'arbitraire dans quelques-unes des hypothèses, l'objection principale qu'on peut faire à ces théories semble être d'ordre géométrique. En beaucoup de cas, il est géométriquement impossible de disposer les électrons en un réseau compatible avec la symétrie du cristal et la structure du réseau atomique, telle qu'elle est donnée par l'analyse aux rayons X. Cela est surtout vrai dans le cas du métal le plus simple de tous, le lithium. Les centres des atomes forment un réseau cubique centré (comme tous les autres métaux alcalins). Il n'est pas possible de former un réseau d'électrons, en nombre égal à celui des atomes, pénétrant ce réseau atomique de telle manière que l'édifice résultant ait une symétrie cubique. Il est bien possible de disposer ainsi trois fois plus d'électrons que d'atomes, mais on perd alors de vue la diffé-

rence essentielle entre les électrons de valence et les deux électrons étroitement liés au noyau, et l'on ne résout pas la difficulté pour les métaux univalents lourds. C'est la vision nette de cette difficulté géométrique qui obligea Haber (34) à abandonner une théorie de la constitution de l'état métallique analogue à la théorie de Born relative à la constitution des sels, malgré plusieurs traits qui semblent pleins de promesses.

Une autre théorie de réseau, semblable à celle de Lindemann sous plusieurs rapports et antérieure à elle, est celle de Stark (35). Stark suppose que dans un métal les électrons forment un réseau propre où ils occupent des positions neutres, également distantes des atomes voisins. Sous l'action d'une force extérieure le réseau électronique se déplace. Par contre, dans les substances non métalliques, chaque électron est, dans les conditions normales, si intimement lié à un atome qu'il ne peut, d'ordinaire, atteindre les voies neutres de mouvement libre entre les atomes; mais occasionnellement il peut, grâce à l'agitation thermique, atteindre une pareille voie, ce qui rend compte de la diminution de résistance aux hautes températures. Outre les difficultés géométriques mentionnées ci-dessus, toute image semblable d'un métal se heurte à la difficulté de l'instabilité.

Une autre théorie réticulaire encore, importante également, est celle de Borelius (36). On y suppose que les électrons sont en nombre égal à celui des atomes et sont également disposés en un réseau dans l'espace. L'énergie des électrons est supposée proportionnelle à la température absolue, mais le facteur de proportionnalité est beaucoup plus petit que ne le voudrait le principe de l'équipartition, ce qui fait que la difficulté de la chaleur spécifique est évitée. Malgré la disposition des électrons suivant un réseau, on suppose que chaque électron est intimement associé à un atome déterminé, de manière à constituer un doublet avec lui. En outre, on admet que les électrons s'échappent continuellement de leurs positions et les échangent des deux côtés des atomes à chaque demi-vibration, lorsque l'espace entre les atomes s'ouvre. Dans un champ extérieur les doublets prennent une orientation partielle qui est continuellement rompue par l'agitation thermique.

Par suite de cette orientation partielle due au champ l'échappement des électrons, qui d'ordinaire a lieu au hasard, devient un processus partiellement ordonné, qui constitue le courant électrique. On obtient un coefficient de température égal à $\frac{1}{T}$ en tenant compte de la proportionnalité entre l'énergie et la température. La partie la plus ingénieuse de la théorie de Borelius est son explication du rapport de Wiedemann-Franz, qui constitue la seule tentative que je connaisse pour rendre compte de ce rapport d'une manière radicalement différente de celle de la théorie classique. Elle est basée sur la théorie de la conduction calorifique de Debye (37), dans laquelle la chaleur est transportée par des ondes élastiques qui sont continuellement dissipées par de petits défauts d'homogénéité. Pour Borelius, la cause de la dissipation dans le métal réside dans la coexistence de deux espèces de réseaux. Il suppose que la fraction de l'énergie d'une onde élastique qui est dissipée en passant d'un atome à un autre est égale au rapport de l'énergie cinétique des électrons à celle des atomes. Il trouve ainsi

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

ce qui est d'accord avec l'expression classique, sauf que le facteur $\frac{8}{9}$ est remplacé par 2.

Borelius applique encore sa théorie, d'une manière très détaillée, aux divers phénomènes thermo-électriques, mais une discussion de ces questions sortirait des limites de ce rapport.

Outre les difficultés géométriques ordinaires, inhérentes à une théorie réticulaire, je pense que la théorie de Borelius présente d'énormes difficultés géométriques qui lui sont propres. J'ai déjà fait allusion à l'une d'elles, la nécessité d'associer chaque électron à un atome. Une autre difficulté est la permutation d'électrons de deux côtés de l'atome deux fois par vibration, sans qu'il y ait un empêchement notable. Enfin, je crois que tout le mécanisme de transport de chaleur est inexact, parce qu'on néglige complètement la dissipation d'énergie par les atomes; si l'on en tenait compte, on diminuerait considérablement la conduction calorifique au lieu de l'augmenter. Le résultat de Borelius paraît fatalement paradoxal car, bien que la conductibilité calorifique plus

grande des métaux soit reconnue comme conséquence du fait que les électrons ont de l'énergie calorifique, la formule exige que la conductibilité devienne infiniment grande lorsque l'énergie thermique des électrons devient excessivement petite.

J.-J. Thomson (38) a proposé une nouvelle théorie impliquant la structure réticulaire et l'a développée avec beaucoup de talent. Une grande partie des électrons libres dans le métal (en nombre égal à celui des atomes) sont supposés s'agréger de manière à former de longues chaînes qui peuvent se mouvoir parallèlement à elles-mêmes dans les canaux du réseau atomique avec une vitesse correspondant à une énergie cinétique de toute la chaîne égale à celle d'un seul degré de liberté d'une molécule gazeuse à la même température. La longueur des chaînes est déterminée d'une certaine façon par le maximum de fréquence du rayonnement à la température considérée; à la température ordinaire, les chaînes peuvent comprendre 10 000 électrons et leur longueur varie en raison inverse de la température. La difficulté de la chaleur spécifique est donc évitée du coup et la supraconductivité aux basses températures est assurée. Par des considérations où intervient la variation du rayonnement avec la température, on arrive à une expression pour la conductivité qui contient 5 facteurs indéterminés et, en outre, l'inverse de la température. Grâce à des hypothèses plus ou moins admissibles, la variation du produit des 5 facteurs indéterminés avec la température est rendue négligeable et l'on trouve la variation ordinaire de la résistance suivant $\frac{1}{T}$. Il est, d'ailleurs, évident qu'une pareille chaîne d'électrons peut transmettre de l'énergie calorifique. Ceci permet de déduire le rapport de Wiedemann-Franz d'une façon qui donne la bonne variation avec la température et avec un coefficient contenant l'expression $\left(\frac{k}{e}\right)^2$ et, en outre, deux autres facteurs indéterminés, probablement de l'ordre de l'unité. Un argument basé uniquement sur des dimensions aurait probablement donné le même résultat. En dehors de la difficulté géométrique consistant à admettre l'existence de longues chaînes rigides d'électrons dans des réseaux atomiques où il n'y a pas de place pour de pareilles chaînes, la principale objection à faire à cette théorie doit être

l'imprécision provenant du grand nombre de facteurs indéterminés.

Benedicks (39) donne une image qui s'écarte de l'image classique en plusieurs points essentiels. Il suppose que les électrons peuvent être transmis directement d'atome à atome pendant les parties des vibrations des atomes où ceux-ci sont en contact. Ce processus de transmission est sélectivement modifié par un champ extérieur, ce qui peut donner lieu à un courant. Le courant est le plus fort dans les métaux dont les électrons de valence sont fixés le moins solidement, ce qui explique la conductivité extraordinairement grande des métaux alcalins. La transmission a lieu d'autant plus souvent que la fréquence des vibrations atomiques est plus grande, ce qui est d'accord avec les rapports de périodicité; mais Grüneisen a montré que cette relation avec la fréquence s'explique tout naturellement. L'image rend compte tout naturellement du signe de l'effet de la pression. On peut s'attendre à une supraconductivité quand il n'y a plus de mouvement atomique qui puisse troubler le transport d'électrons, ce qui permet aux atomes de se rattacher les uns aux autres suivant des chaînes cohérentes. Ce point constitue un lien avec l'hypothèse de l'agglomération par laquelle Benedicks a expliqué les chaleurs spécifiques à basse température, mais cette hypothèse n'est plus admise actuellement. La théorie ne donne pas d'explication du coefficient de température de la résistance sans hypothèse spéciale et, comme les électrons n'ont pas d'énergie thermique, elle ne rend pas compte du rapport de Wiedemann-Franz. D'une façon générale, la théorie a essentiellement un caractère qualitatif.

La théorie de Hall, qui suppose que l'état ionique des atomes est transmis de l'un à l'autre aux instants des contacts, présente quelques points de ressemblance avec celle de Borelius, mais M. le professeur Hall décrira lui-même sa théorie.

Waterman (40) a proposé récemment une théorie dont le but principal est d'établir un lien, par un type de mécanisme commun, entre les phénomènes dans les métaux ordinaires et ceux dans cette grande classe de substances non métalliques, telles que les oxydes, dont la résistance passe par un maximum et décroît, dans les

limites de température ordinaires, à mesure que la température s'élève. Cette théorie est une théorie de parcours libre, dans laquelle le parcours libre est supposé constant et où les électrons ont une vitesse conforme au principe d'équipartition, de sorte que tout le poids tombe sur la variation de n . Ce nombre est déterminé par un équilibre de dissociation entre les électrons dans les atomes et les électrons libres à l'extérieur. Les potentiels électriques à l'intérieur et à l'extérieur de l'atome sont supposés différents et une relation est établie entre la différence de ces potentiels et des grandeurs électriques telles que l'effet Volta, l'effet photo-électrique et la fonction potentielle de Richardson. L'équation de dissociation ordinaire

$$n = n_0 e^{-\frac{\Delta v}{RT}}$$

est appliquée à l'équilibre et combinée avec l'expression classique et une analyse thermodynamique dans le genre de celle employée par Richardson; elle donne pour la résistance

$$R = \text{const.} \times T^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{\Delta v}{2RT}}$$

Cette expression se rapporte à des métaux univalents; pour des métaux bivalents, la puissance de T est 1,00; elle est 0,875 pour des métaux trivalents, etc. On peut supposer que dans les métaux le facteur exponentiel ne varie que d'une façon insignifiante avec la température, de sorte que la résistance varie avec la température suivant une puissance de T , mais dans les substances non métalliques le facteur exponentiel est le plus important, ce qui est d'accord avec les formules proposées par Kœnigsberger et d'autres. Le coefficient de température donné par les formules s'accorde assez bien avec l'expérience pour les métaux alcalins, mais pour tous les autres métaux il est trop petit, étant inférieur à $\frac{1}{T}$ pour un grand nombre d'entre eux. En examinant la théorie en détail, on constate que la diminution de résistance à haute température provient d'une diminution de n ; une dissociation ordinaire due à la température donnerait plutôt une augmentation de n vers les températures élevées. D'ailleurs, l'application de la formule à cette espèce de dissociation paraît fort sujette à caution. Cette formule implique l'hypothèse d'une equipartition de l'énergie

calorifique entre les électrons dans les diverses parties du champ; en effet, c'est précisément l'agitation thermique qui empêche les électrons de s'accumuler tous à l'endroit où l'énergie potentielle est minimum. Or, il est certain qu'à l'intérieur des atomes l'énergie des électrons n'est pas conforme au principe d'équipartition; il ne semblerait pas permis d'appliquer cette formule à l'équilibre entre une région où il y a équipartition et une autre où il n'y a pas d'énergie calorifique du tout. La théorie n'a pas encore été appliquée quantitativement à d'autres effets que les effets de température.

Outre ces théories, il y en a plusieurs autres qui jusqu'ici n'ont pas encore été poussées jusqu'à des conséquences numériques. Quelques-unes d'entre elles visent une relation plus ou moins formelle entre diverses particularités du mouvement des électrons et des expressions suggérées par la théorie des quanta. Puis, il y en a qui introduisent autant de constantes indéterminables qu'il y a de constantes physiques qui doivent être expliquées. Deux seulement de ces théories méritent d'être spécialement mentionnées. March (41) est l'un des rares auteurs qui donne une formule pour l'effet de pression; on a constaté plus tard que cette formule est remarquablement bien d'accord avec l'expérience. Mais il se fait que March commit une erreur et qu'en réalité tous les effets prédits ont le mauvais signe. La thèse principale de Hauer (42) est que la résistance d'un métal est déterminée en tout premier lieu par le contenu d'énergie et Hauer se sert de cette idée pour donner une des rares discussions de la résistance d'un liquide. Par extrapolation il montre que la résistance du solide à une température telle que son contenu d'énergie est égal à celui du liquide au point de fusion, est approximativement la même que la résistance du liquide au point de fusion. Seulement, s'il avait choisi ses coefficients de température plus exactement, il aurait trouvé une concordance moins satisfaisante, et l'idée n'apprend rien au sujet des effets de pression.

Enfin, je discuterai longuement la théorie que j'ai élaborée moi-même (43). C'est une théorie de libre parcours et pour cette raison elle utilise l'expression de la conductibilité électrique

fournie par la théorie classique

$$\alpha = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \frac{ne^2 l}{mv} \quad \text{ou} \quad R = \sqrt{\frac{3\pi}{8}} \frac{mv}{ne^2 l}.$$

Le fait physique le plus important, peut-être, qui a guidé l'édification de la théorie est la dépendance de la résistance de la distance des atomes; chaque fois que la distance augmente, comme dans la fusion, les changements d'état allotropiques, la dilatation thermique ordinaire, l'application d'une pression ou d'une tension, le travail à froid, la résistance augmente, bien que l'image classique fasse supposer une diminution.

La théorie suppose un n constant et petit en comparaison du nombre d'atomes, un l grand en comparaison de la distance entre les centres des atomes et un v égal, à température ordinaire, à la valeur d'équipartition de la théorie classique. La loi d'Ohm est donc introduite d'emblée de la façon conventionnelle et la difficulté de la chaleur spécifique est évitée en dépit de l'équipartition, grâce à la petitesse du nombre d'électrons libres. De même, en vertu de l'équipartition, l'expression classique pour le rapport de Wiedemann-Franz est conservée. C'est surtout l qui est chargé de rendre compte des variations de résistance et c'est dans le détail du calcul des variations de l et dans l'interprétation physique de ce calcul que cette théorie diffère en principe d'autres théories de libre parcours.

Dans le cas d'un métal normal on suppose qu'un électron passe sans encombre à travers un atome. Je crois que la première idée de cette possibilité m'a été suggérée par une remarque de M. le professeur Hall. Je reviendrai tantôt plus longuement sur les arguments en faveur d'une pareille hypothèse. Je suppose que les actions réciproques entre les électrons et les noyaux atomiques ont un caractère de parfaite élasticité, sans transmission nette d'énergie, de sorte que des rencontres avec un noyau ne conduisent pas à l'aboutissement du parcours libre ni à une égalisation de l'énergie entre électrons et atomes. Ce n'est que quand l'électron sort d'un atome ou y pénètre que des rencontres non élastiques peuvent se produire, donnant lieu à un échange d'énergie ou à la terminaison du chemin libre. Lorsque les atomes sont très rapprochés, de sorte que leurs champs de force se recouvrent mutuel-

lement, l'électron passe d'un atome au suivant sans rencontrer d'obstacle; à mesure que la distance qui sépare les atomes augmente, la possibilité d'un empêchement au passage augmente, et par là aussi la probabilité de la terminaison du parcours par une collision. Or, dans des conditions normales les atomes sont continuellement séparés par leur mouvement thermique; il est à prévoir que l'amplitude de la vibration atomique sera un facteur des plus importants dans la détermination du parcours libre.

Pour les changements qui ont lieu à volume constant, j'ai fait l'hypothèse la plus simple possible, savoir celle que la probabilité d'une terminaison du parcours libre au passage d'un atome à un autre est proportionnelle à l'amplitude a . On peut s'attendre à ce que cette proportionnalité soit vérifiée au moins approximativement dans le domaine ordinaire où a est petit en comparaison de la moyenne distance des atomes et où les atomes sont tout près les uns des autres. Il résulte de la définition ordinaire de probabilité que le libre parcours est inversement proportionnel à l'amplitude

$$l = \frac{\text{const.}}{a} \quad (\text{volume constant}),$$

de sorte que

$$\frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_v = - \frac{1}{a} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v.$$

Il s'agit maintenant d'évaluer $\frac{1}{a} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v$, ce que nous pouvons faire en faisant certaines hypothèses probables, qui impliquent la fréquence des vibrations atomiques. Nous supposons en premier lieu que nous sommes dans le domaine des températures ordinaires, où la loi d'équipartition est vérifiée. Cela donne

$$v^2 a^2 = \text{const. } T.$$

En second lieu, comme la fréquence des vibrations dépend de la force qui fait revenir un atome déplacé et que cette force dépend du voisinage des autres atomes, la fréquence est à peu près constante à volume constant, de sorte que

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_v = 0.$$

On néglige ici les termes d'ordre supérieur qui sont responsables de la dilatation thermique. Enfin, il y a une relation que Grüneisen (44) a déduite de la théorie quantique des solides, savoir, que l'entropie est uniquement fonction de la fréquence divisée par la température. Cela peut être formulé par l'équation

$$\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\nu}{T} \right)_s = 0,$$

qui donne directement, en vertu des relations thermodynamiques connues,

$$\frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial \nu}{\partial p} \right)_s = \frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_p.$$

Nous avons maintenant assez d'équations pour déterminer les variations de a et ν avec la pression et la température. Ces relations sont :

$$\frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_p = \frac{\left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_p^2}{c_\nu \left(\frac{\partial \nu}{\partial p} \right)_T},$$

$$\frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial \nu}{\partial p} \right)_T = \frac{\left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_p}{c_\nu},$$

$$\frac{1}{a} \left(\frac{\partial a}{\partial p} \right)_T = - \frac{\left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_p}{c_\nu},$$

$$\frac{1}{a} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{2T} - \frac{\left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_p^2}{c_\nu \left(\frac{\partial \nu}{\partial p} \right)_T}.$$

Des deux dérivées de a nous pouvons déduire ensuite

$$\frac{1}{a} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_\nu = \frac{1}{T} = - \frac{2}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_\nu.$$

Revenons maintenant à l'expression classique de R et substituons-y la valeur d'équipartition de ν , qui est proportionnelle à $T^{\frac{1}{2}}$; nous rappelant que conformément à notre hypothèse n est constant, nous trouvons

$$R = \text{const.} \frac{T^{\frac{1}{2}}}{l}.$$

Par différentiation logarithmique à volume constant, on obtient

$$\frac{1}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial T} \right)_v = - \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_v + \frac{1}{2T}.$$

Après substitution de la valeur de $\frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_v$, il vient

$$\frac{1}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{T}.$$

C'est là, en première approximation, le coefficient expérimental, sauf qu'il est mesuré à volume constant au lieu de l'être à pression constante. Or, le coefficient à volume constant est inférieur à celui sous pression constante de quelques pour 100 pour la plupart des métaux, mais la différence est plus grande pour les métaux alcalins, fortement compressibles, et dans le cas du potassium, le terme correctif dépasse 20 pour 100, diminuant la valeur de 0,0053 environ à 0,0043. On voit ainsi que la théorie donne le coefficient de température approximativement et en rend mieux compte que la plupart des théories qui donnent $\frac{1}{T}$ comme coefficient à pression constante. Néanmoins, la correction nécessaire pour passer de la pression constante au volume constant ne donnera pas une réduction complète à $\frac{1}{T}$ et la petite différence qui reste devra être encore expliquée; aucune théorie n'en donne une explication quantitative satisfaisante.

Voyons maintenant les changements de résistance avec la pression lorsque la température reste constante. Alors tous les facteurs de l'équation pour R sont constants sauf l , et par différentiation on trouve

$$\frac{1}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial p} \right)_T.$$

Le problème de la détermination de la variation de l avec la pression est beaucoup plus difficile que celui de la détermination de sa variation avec la température, à cause des effets de changement de volume. La variation relative de l'amplitude par suite de changements de température est plus de 100 fois plus grande que la variation relative des dimensions linéaires, alors que le

changement d'amplitude par changement de pression n'est que de l'ordre de 6 fois le changement de dimensions. Si la pression ne donnait lieu qu'à un changement d'amplitude, nous poserions par analogie avec ce que nous avons fait plus haut :

$$\frac{1}{l} \frac{dl}{dp} = - \frac{1}{a} \frac{da}{dp}.$$

Mais, outre l'effet produit par le changement d'amplitude, il y a un effet spécifique dû au changement de distance des centres des atomes. Je n'ai pu trouver aucune base logique pour déterminer quantitativement cet effet spécifique; il faudra, selon toute probabilité, faire intervenir les particularités de la structure atomique et nos connaissances en cette matière sont encore insuffisantes. Mais il est pour ainsi dire évident qu'en général l'effet d'un rapprochement des centres des atomes, l'amplitude étant maintenue constante, sera d'augmenter la facilité avec laquelle un électron passe d'un atome à un autre et, par conséquent, de diminuer la résistance. Le mieux que j'aie pu faire quantitativement au sujet du coefficient de pression est d'établir que $\frac{1}{a} \left(\frac{da}{dp} \right)_T$ donne numériquement une limite inférieure pour la décroissance de la résistance avec la pression, avec la prévision qu'en fin de compte cette limite inférieure ne différera pas considérablement de la vraie valeur. Cela est d'accord avec l'expérience pour tous les métaux que j'ai examinés et dont la résistance décroît par pression. Le vrai coefficient de pression se rapproche le plus du minimum dans le cas du cobalt, où l'excès est de 10 pour 100, et la différence est la plus grande pour Sn et W, où la vraie valeur est égale à trois fois la valeur minima. Je n'ai pu trouver aucune relation significative entre les écarts du minimum et d'autres propriétés physiques.

Voilà jusqu'où j'ai pu développer quantitativement ma théorie, à part une discussion de l'effet d'une tension, que je donnerai tantôt. Mais il y a encore plusieurs faits dont on peut rendre compte qualitativement par cette image. En premier lieu, aux basses températures, où les atomes sont congelés, il n'y a plus de mouvement thermique pour gêner le passage des électrons d'un atome à un autre et la résistance disparaît. Dans ces conditions,

il semble fort probable que les parcours des électrons satisfassent à une espèce de condition de quanta, l'élément périodique étant fourni par le rapprochement régulier aux atomes successifs. Dans une trajectoire à quanta l'électron se meut sans encombre; il se peut que cette propriété des trajectoires soit conservée dans les voies suivies par les électrons à travers les atomes à haute température. Il est évident que, lorsque la température s'élève au-dessus de zéro, une résistance doit apparaître. On conçoit que l'amplitude doive atteindre une valeur critique avant qu'il soit mis obstacle à la migration des électrons, ce qui correspond à une discontinuité de la résistance avec introduction de supraconductivité. Mais il se peut aussi que la résistance apparaisse graduellement. Je ne sais s'il est actuellement établi par l'expérience, d'une façon certaine, que la supraconductibilité est inévitablement liée à une discontinuité.

A des températures plus élevées encore le processus du passage des phénomènes à basse température à ceux aux températures ordinaires peut être assez compliqué. On peut supposer qu'au zéro absolu, les électrons ont une certaine vitesse naturelle déterminée par des conditions de quanta ou peut-être par la vitesse avec laquelle ils sont expulsés des atomes pendant la dissociation. Après dissociation l'électron a besoin d'un certain temps pour prendre la vitesse d'équipartition. Ce temps variera avec la température et les détails de structure, de sorte qu'aux températures modérées la vitesse moyenne peut résulter d'un compromis entre la valeur d'équipartition et une autre. D'ailleurs, pour des amplitudes très petites, il n'est pas probable que le libre parcours varie aussi simplement que le voudrait une proportionnalité inverse à l'amplitude. Pour ces raisons, je n'ai pas essayé de développer la question de savoir comment les électrons se comportent exactement à basse température.

Voyons maintenant ce que cette image nous apprend au sujet de ces métaux anormaux dont la résistance augmente par pression. Parmi ces métaux Li occupe une situation unique à cause de la simplicité de sa structure atomique. Au lieu d'avoir ici des trajectoires électroniques passant à travers les atomes, il semble plus indiqué de supposer que les trajectoires sont situées entre les

atomes, à peu près comme se le figurait Wien, mais pour le reste, les suppositions sont comme ci-dessus, c'est-à-dire un nombre relativement petit d'électrons libres et une vitesse d'équipartition. Dans ces conditions, une augmentation de pression doit faire croître la résistance, parce que les atomes sont rapprochés davantage, ce qui resserre les canaux. D'un autre côté, une tension aussi resserre les canaux à cause de la contraction latérale, ce qui donne encore une fois une augmentation de résistance. Cela veut dire que cette espèce de système a un coefficient de pression anormal, mais un coefficient de tension normal. On comprend aussi immédiatement pourquoi l'effet de pression devient de plus en plus grand à mesure que la pression augmente. L'expression du coefficient de température d'un pareil système est évidemment différente de celle qu'on trouve pour un métal normal, puisque le parcours libre est modifié d'une autre manière lorsque l'amplitude varie. Nous pouvons faire ici l'hypothèse plausible d'une proportionnalité entre le parcours libre et la section du canal entre les atomes. Mais la largeur de ce canal est égale à la moyenne distance entre les centres des atomes, diminuée de deux fois la somme du rayon de l'atome et de son amplitude, ce qui veut dire que par sa vibration l'atome devient effectivement plus gros. Or, il est possible de développer par une pareille image une discussion approximative des changements produits dans la résistance par une pression ou une tension, ou une variation de température. Mais la discussion ne peut être qu'approchée par suite des diverses suppositions qui doivent être faites, par exemple celle-ci, que le changement de fréquence est le même pour un changement de distance déterminé entre les centres des atomes, que ce changement soit produit par pression, par tension ou par variation de température. Il n'y a dans cette discussion qu'une seule inconnue nouvelle, le rayon atomique effectif. Cette inconnue peut être éliminée, ce qui permet de calculer le coefficient de tension et le coefficient de température en fonction du coefficient de pression et d'autres données comme les constantes élastiques. Les coefficients de tension et de température ainsi trouvés ont chacun une valeur égale aux deux tiers environ de la valeur expérimentale. Je trouve que le rayon atomique n'est qu'une petite fraction de la distance des centres des atomes, ce qui est d'accord avec d'autres

estimations (45). Vu les facteurs qu'il a fallu négliger, il me semble que la concordance est satisfaisante, ce qui fait supposer que dans ses traits principaux l'image est exacte. C'est là, autant que je sache, la première tentative de calcul du coefficient de tension dans une théorie. J'ai encore appliqué la même méthode d'évaluation à Ca et Sb (mesures faites sur un fil à cristaux microscopiques), et, de nouveau, j'ai obtenu une concordance meilleure dans l'ensemble que pour Li.

Dans l'état liquide, les électrons libres de Li doivent également se trouver entre les atomes et, pour la même raison que ci-dessus, la pression devra augmenter la résistance du liquide, ce qui est d'accord avec l'expérience. On ne connaît pas l'effet de la pression sur le Ca et le Sb liquides.

Il se peut fort bien que le mécanisme suggéré pour Li existe dans une certaine mesure dans tous les métaux, mais il est probable que pour la plupart d'entre eux il a relativement peu d'importance. Il devient, sans aucun doute, d'autant plus important que les atomes sont plus éloignés les uns des autres. En particulier, il peut devenir important dans l'état liquide et peut rendre compte du fait que le coefficient de pression du liquide diffère si peu du solide, chose à laquelle on ne se serait pas attendu. En outre, comme l'image classique conduirait naturellement à un coefficient de température de la résistance négatif, ce mécanisme peut expliquer pourquoi le coefficient de température du liquide est plus petit que celui du solide.

Le métal anormal Bi se comporte probablement d'une façon plus différente encore. Les coefficients de pression et de tension sont tous deux anormaux; cela fait supposer que les électrons passent d'atome à atome par leurs points de contact plutôt que par des canaux entre les atomes, puisque ces canaux sont modifiés de façons différentes par la pression et la tension, tandis que les contacts entre atomes sont affectés de la même façon. En outre, les anomalies sont liées sans aucun doute à l'arrangement cristallin, puisque l'effet d'une pression sur le liquide est normale. J'ai supposé que l'anomalie réside dans la loi des actions mutuelles entre les atomes, lorsque ceux-ci sont orientés les uns par rapport aux autres comme ils le sont dans le cristal. L'anomalie est telle que lorsque les atomes sont rapprochés davantage dans

cette orientation particulière, la fréquence de leurs vibrations diminue. J'ai montré qu'une pareille loi d'action peut être mise en rapport avec la diminution anormale du volume par fusion. Mais il y a encore une autre possibilité que je mentionnerai tantôt.

Parlons maintenant des arguments fournis par d'autres phénomènes en faveur des hypothèses fondamentales de ma théorie. Je suppose un long parcours libre; la nécessité immédiate de cette hypothèse provient de ce qu'elle doit s'accorder avec un petit nombre d'électrons libres, afin d'éviter la difficulté de la chaleur spécifique. Un long parcours libre est également suggéré par la grande influence de petites impuretés, qui augmentent la résistance des métaux formant des cristaux mixtes avec l'impureté. Un seul atome étranger en un point quelconque d'une longue chaîne d'atomes suffit pour rompre cette chaîne. Un atome d'impureté sur 100 peut doubler la résistance si les parcours comprennent 100 atomes, tandis qu'il en faudrait un sur 10 si les chaînes n'avaient que 10 atomes de longueur. Il y a d'autres considérations semblables. L'effet du travail à froid, qui augmente la résistance beaucoup plus que le volume, est dû à l'introduction de lacunes dans la structure cristalline, par lesquelles les longs parcours sont interrompus. Il suffit d'un nombre relativement petit de lacunes si les parcours sont longs. D'ailleurs, le fait qu'un long parcours peut être interrompu par des inhomogénéités dans la structure est prouvé par la relation qui existe entre la dureté et la résistance dans une série d'alliages binaires en proportions variables. Une augmentation de dureté signifie une disposition, plus irrégulière des atomes et, par conséquent, une augmentation dans le nombre d'interruptions des parcours.

Un autre phénomène, qui indique que les parcours sont longs, est l'augmentation de la résistance dans le cas de courants de densité élevée. La théorie classique n'a fait prévoir aucun écart notable à la loi d'Ohm jusqu'à des densités de courant mille fois plus grandes que celles qui ont été trouvées nécessaires. Il est regrettable qu'on n'ait pas trouvé une expression quantitative pour l'écart, mais l'analyse dimensionnelle apprend que les parcours doivent être longs.

Une des hypothèses les plus critiquables peut-être de la théorie

est celle de la pénétration des trajectoires des électrons dans les atomes. Cependant, la possibilité de l'existence de pareilles trajectoires a reçu une confirmation des plus importantes par les expériences bien connues de Townsend et Bailey, Ramsauer, Mayer et Loeb (46), sur des électrons de faible vitesse. Ces auteurs ont trouvé que des électrons lents, ayant des vitesses correspondant à celles d'équipartition à température ordinaire, peuvent réellement passer à travers les molécules d'un gaz sans qu'il se produise des actions mutuelles notables.

Il est naturel de se figurer un long parcours comme rectiligne, mais cela n'est pas nécessaire; conformément à la définition le parcours, droit ou non, se termine par une collision où il y a égalisation d'énergie. Il n'y a pas de raison, semble-t-il, pour laquelle l'électron ne puisse être dévié d'un angle assez grand en passant par l'atome tout près du noyau, pourvu qu'il n'y ait pas de transmission d'énergie. Une chose pareille doit se passer aux très basses températures, parce que la longueur de parcours exigée dans certains cas n'existe pas géométriquement dans les conducteurs employés. Il est néanmoins intéressant de voir que dans les cristaux, à température ordinaire, il n'est pas géométriquement impossible que le mouvement des électrons soit limité à certaines trajectoires, droites en grands traits du moins, dont la situation est déterminée par la symétrie cristalline. Dans un cristal cubique, par exemple, il est naturel de regarder comme possible que les trajectoires des électrons soient confinées dans trois directions équivalentes, perpendiculaires entre elles. Un pareil mécanisme rend-il compte de la propriété du cristal d'être électriquement isotrope? L'analyse montre qu'il en est bien ainsi. Considérez un courant produit par une force électromotrice E dans une direction dont les cosinus directeurs sont α, β, γ . Le courant est la somme vectorielle des courants suivant chacun des axes. Chaque courant axial est proportionnel à la composante de E dans sa direction, c'est-à-dire à $E\alpha, E\beta, E\gamma$. Ces contributions doivent être projetées de nouveau sur la direction de E et ajoutées, ce qui donne

$$E\alpha^2 + E\beta^2 + E\gamma^2 = E,$$

indépendamment de la direction. On peut montrer, par une analyse détaillée, que cette propriété peut être étendue à toutes les

autres classes de cristaux. Ainsi, un cristal trigonal n'est caractérisé que par deux constantes, dont l'une fait connaître la résistance suivant l'axe de symétrie ternaire, l'autre la résistance dans toute direction perpendiculaire à cet axe. On peut montrer que si les électrons sont astreints à se mouvoir le long de trajectoires suivant l'axe ternaire et suivant trois autres directions à 90° sur cet axe et formant entre elles des angles de 60° , la résistance électrique résultante a la symétrie rotationnelle exigée.

De pareils longs parcours, limités à des directions déterminées dans le cristal, ne sauraient être exactement rectilignes pour tous les métaux. Dans des métaux hexagonaux comme le zinc et le cadmium, les trajectoires dirigées suivant l'axe hexagonal doivent subir une légère inflexion à chaque passage d'un atome au suivant, les inflexions successives se faisant dans des sens opposés, de manière à rendre le parcours rectiligne dans l'ensemble.

D'après l'image classique les électrons étaient libres de se mouvoir dans toutes les directions, de sorte que chaque électron acquerrait une vitesse d'entraînement dans la direction du champ appliqué, indépendamment de la direction de son propre mouvement. Mais, conformément à l'image esquissée ci-dessus, les électrons ne peuvent être entraînés que dans des directions déterminées et la force produisant l'entraînement est la composante de la force totale dans la direction de l'entraînement. L'analyse classique ordinaire s'applique encore au courant, sauf que le coefficient numérique a changé. Cette possibilité joue un rôle réel dans l'explication des effets de tension normaux. Sous l'action d'une tension les dimensions d'un barreau augmentent longitudinalement et diminuent transversalement. Les trajectoires formant des angles pas trop grands avec la longueur augmentent de résistance par la tension, tandis que celles formant des angles suffisamment grands diminuent de résistance. Si nous supposons que tout l'entraînement se fait dans le sens de la force, la contribution apportée par ces dernières trajectoires est si grande, que l'effet total d'une tension est bien près d'avoir le mauvais signe, tandis que si nous supposons que l'influence de ces trajectoires est diminuée par le facteur $\cos^2 \theta$, nous arrivons, grâce à des suppositions acceptables à un résultat du bon ordre de grandeur.

A certains points de vue il y a beaucoup d'attraits dans l'hypo-

thèse que non seulement les libres parcours sont longs et situés suivant certaines directions, mais que l'électron est astreint à suivre certaines voies déterminées dans les atomes et ne peut entrer dans l'atome ou en sortir qu'à certains endroits bien définis. Ceci s'accorde du coup avec la forte augmentation qu'éprouve la résistance lorsqu'on ajoute une trace d'impureté, car on peut s'attendre à ce que les endroits favorables ne se trouvent pas alignés pour des espèces d'atomes différentes. Le coefficient de pression anormal de Bi peut être mis en rapport avec une situation de ces endroits favorables dans des parties du champ de force qui, d'un point de vue grossier, pourraient être décrites comme des saillies, les mêmes qui rendent compte de l'augmentation de volume par congélation. Lorsque le volume décroît par augmentation de pression, ces saillies ne se correspondent plus et la résistance augmente. Il est évident qu'on s'attendrait à voir l'allure de cette augmentation s'accélérer aux pressions élevées. On trouve également une raison pour le minimum de résistance de Cs; aux basses pressions les endroits favorables sont rapprochés les uns des autres, mais aux pressions élevées ils sont écartés de nouveau, peut-être à cause de la compression de l'atome lui-même. Ce sont évidemment les particularités de la structure de l'élément considéré qui déterminent si un pareil effet peut être prévu dans tous les cas à des températures suffisamment élevées. D'un autre côté, les phénomènes présentés par les métaux liquides ne s'expliquent pas aussi aisément par cette image, à moins que nous ne supposions que dans les liquides aussi les atomes peuvent constituer de longues chaînes.

Passons maintenant du libre parcours à notre hypothèse de la vitesse d'équipartition. Cette hypothèse a un double but : elle assure l'exactitude du rapport de Wiedemann-Franz et contribue pour la moitié au coefficient de température. Je ne vois aucun moyen d'éviter l'hypothèse et de conserver néanmoins le rapport de Wiedemann-Franz. Pour y arriver, l'équipartition parfaite est nécessaire; il ne suffit pas que l'énergie des électrons soit simplement proportionnelle à la température. On trouve une preuve indépendante en faveur de l'équipartition dans les phénomènes thermioniques à haute température. Planck (47) aussi a

donné une preuve que, dans un système contenant de l'énergie rayonnante, des électrons libres et des oscillateurs linéaires dont l'énergie est donnée par la formule à quanta, les électrons acquièrent l'énergie $\frac{3}{2} kT$ et non l'énergie des oscillateurs.

Le nombre des électrons admis dans la théorie est petit et constant. Le nombre doit être petit si l'on veut éviter les difficultés de la chaleur spécifique. Que le nombre doit être constant, ou du moins indépendant de la température, cela est évident du point de vue du processus de dissociation et de recombinaison auquel j'ai attribué l'existence d'électrons libres. Ce processus est une dissociation spontanée de la partie extérieure de l'édifice atomique, dissociation analogue en quelque sorte à la désintégration radioactive du noyau. Cette dissociation est surtout aisée pour les métaux le plus fortement électropositifs, dont les électrons de valence sont détachés avec grande facilité, conformément aux relations périodiques de Benedicks et Grüneisen. Il ne doit pas y avoir de dépendance directe de la température et la formule exponentielle ordinaire ne doit pas être applicable parce que, quand ils sont liés aux atomes, les électrons n'ont pas d'énergie calorifique propre. Mais en même temps cette dissociation n'est probablement pas un phénomène absolument inaltérable; s'il résulte d'une rencontre des orbites à quanta de divers atomes, il ne paraît pas impossible qu'il puisse être modifié par des changements extérieurs, et en particulier par des changements de volume. Lenard (48) a attiré l'attention sur la possibilité que dans un solide la facilité de dissociation soit fort différente de ce qu'elle est dans un gaz. Cette idée conduirait à une augmentation du nombre des électrons libres aux petits volumes. (Un fait suggestif, à ce point de vue, est celui-ci, que le phosphore noir, qui se forme à partir du phosphore jaune avec une contraction de volume de 33 pour 100, est un conducteur, tandis que le phosphore jaune est un isolant.) La preuve que tout changement pareil de n est petit est donnée par le fait que nous avons pu nous en passer, mais je pense que si la théorie peut être développée plus en détail à la lumière d'une connaissance plus complète de la structure atomique, il faudra tenir compte de ce facteur.

Il est évident qu'avec cette image de la méthode de production d'électrons libres un même électron peut être lié la plupart du temps et libre pendant quelque temps seulement; ce n'est que le nombre moyen d'électrons libres qui reste constant.

L'argument capital en faveur d'un nombre d'électrons comparable à celui des atomes est tiré de la manière dont les métaux se comportent au point de vue optique. Cependant, cet argument est discutable à divers points de vue. En premier lieu, la preuve expérimentale est loin d'être convaincante. Il y a ensuite la possibilité que l'effet optique soit un phénomène de quanta auquel la théorie classique n'est pas du tout applicable. Puis, le calcul à partir des données optiques donne pour la résistance d'un métal une valeur presque toujours trop élevée. Enfin, le nombre des électrons calculé d'après la théorie semble n'avoir aucune signification; il est, d'ordinaire, beaucoup plus grand que le nombre des électrons de valence et beaucoup plus petit que le nombre total des électrons dans l'atome.

Examinons maintenant comment cette théorie rend compte de la conductibilité thermique. En principe, la conduction thermique se fait par le même mécanisme que dans la théorie classique, et nous aboutissons à l'expression classique pour le rapport de Wiedemann-Franz, ce qui est grossièrement d'accord avec les faits. Mais il a toujours été évident que cette image ne tient pas compte du rôle que les atomes jouent dans la conduction de la chaleur. La preuve expérimentale que la manière de voir classique a négligé quelque chose est fournie par le fait que le rapport de Wiedemann-Franz ne reste pas constant sous pression ou tension. Si nous prenons, comme mesure grossière de la partie négligée, l'écart entre les valeurs expérimentale et théorique du rapport de Wiedemann-Franz, nous trouvons qu'une partie de l'ordre du tiers de la conductibilité thermique totale doit être attribuée aux atomes. Cette fraction est plus grande qu'on ne l'aurait prévu d'après la manière de se conduire des cristaux isolants, et elle indique qu'il y a quelque chose de particulier dans la conduction *atomique* d'un métal. J'ai essayé de trouver ici une relation avec le mécanisme électrique. Nous avons songé à des électrons

se mouvant en trajectoires longues, terminées de part et d'autre par une distance anormale entre les atomes, c'est-à-dire par une lacune. Les atomes dans le métal seraient donc disposés réellement en longues chaînes dans un état continuel de rupture et de reconstitution. L'image la plus simple de ce processus de reconstitution est donnée par un atome venant frapper la tête de la chaîne et s'y fixant; l'impulsion qu'il communique à la chaîne se propagerait alors le long de celle-ci comme une perturbation élastique, avec la vitesse du son, et le dernier atome se séparerait de la chaîne par expulsion, tout à fait comme il arriverait dans le cas d'une rangée de billes de billard. La vitesse maxima de reconstitution des chaînes contient la fréquence des vibrations atomiques, et l'on trouve qu'elle est beaucoup plus petite que la vitesse des électrons, de sorte que notre image de la conduction électrique n'en est pas troublée. Or, il est évident que la chaleur peut se propager par ce mécanisme; comme le libre parcours effectif des ondes élastiques est long (le même que le libre parcours des électrons), il y a possibilité d'une conductibilité thermique atomique élevée. Un calcul numérique approché donne une conductibilité du bon ordre de grandeur. Un calcul exact ne paraît pas encore possible pour le moment. J'ai encore cherché à rendre probable que la partie atomique de la conduction décroisse dans la plupart des cas par augmentation de pression, ce qui rendrait compte d'une diminution du rapport de Wiedemann-Franz, mais je n'ai pu en donner aucune déduction quantitative.

Comme conclusion, nous pouvons résumer comme suit l'état de la théorie. La loi d'Ohm est expliquée, la difficulté des chaleurs spécifiques est évitée, le rapport de Wiedemann-Franz est rendu approximativement, la supraconductivité à basse température est garantie, le coefficient de température de la résistance est reproduit à peu près et les coefficients de pression et de tension sont assez bien expliqués quantitativement. Il y a d'ailleurs plusieurs autres faits qui sont expliqués qualitativement (tous n'ont pas été mentionnés ici), entre autres le comportement des alliages et des métaux liquides.

Ce qu'il y a de peu satisfaisant dans la théorie, c'est que je n'ai pas trouvé un mécanisme simple, unique, fonctionnant d'une seule façon peu compliquée, capable de relier tous les phénomènes. Mais

c'est là, je crois, une nécessité à laquelle l'expérience nous contraint. La variété des phénomènes présentés sous tension par les métaux normaux et anormaux et en particulier le minimum significatif du cæsium nous oblige à admettre que le mécanisme n'est pas d'une nature aussi simple qu'on a pu le penser au début. La théorie est incomplète à plus d'un point de vue; le mécanisme des chocs devrait être spécifié plus exactement et tout particulièrement le mécanisme de la dissociation, par lequel le nombre des électrons est déterminé. Ces erreurs d'omission paraissent, dans une forte mesure, inévitables pour le moment, parce qu'il nous faudrait, pour les éviter, connaître plus en détail la structure atomique et les relations entre les orbites à quanta des divers atomes dans un solide. La connaissance des propriétés des cristaux uniques jouera ici un rôle important. Une fois que ces défauts auront été corrigés, on pourra espérer trouver pour la résistance une expression complète, ne contenant aucune constante indéterminée et rendant compte en même temps des propriétés périodiques frappantes. Les écarts significatifs du coefficient de température de la valeur $\frac{1}{T}$ seront alors expliqués, de même que les détails du passage de la supraconductivité (probablement un phénomène de quanta) aux phénomènes d'équipartition à haute température. Les relations de volume seront trouvées d'une manière précise, de sorte qu'on pourra donner une explication quantitative exacte des effets de pression et de tension. Les phénomènes importants présentés par les métaux liquides pourront être examinés d'une façon plus quantitative. On établira les rapports avec les phénomènes optiques. Une explication quantitative sera donnée du rôle joué par les atomes dans la conduction thermique. Enfin, en développant les facteurs considérés ici et en tenant compte d'autres facteurs encore, qui n'ont pas semblé importants pour les phénomènes de conduction, il sera possible d'expliquer les autres effets qui n'ont pas été discutés ici, en particulier les effets thermo-électriques et magnétiques.

La liste des succès de la théorie est, je pense, au moins aussi longue que pour chacune des autres théories qui ont été proposées, mais la liste de ses défauts prouve à l'évidence que nous sommes encore loin de donner une explication définitive de ces phénomènes.

Bibliographie.

1. C. BENEDICKS, *Jahrb. Rad. u. Elektr.*, 13, 1916, p. 351.
2. E. GRÜNEISEN, *Verh. D. Phys. Ges.*, 16, 1914, p. 36; 20, 1918, p. 53.
3. P. W. BRIDGMAN, *Proc. Amer. Acad.*, 52, 1917, p. 573; 56, 1921, p. 61; 58, 1923, p. 151; 59, 1923, p. 109.
4. P. W. BRIDGMAN, Résultats non encore publiés. Les résultats relatifs à Cs, mentionnés dans le troisième des articles sous le n° 3, étaient fautifs par suite de l'impureté du métal.
5. H. TOMLINSON, *Trans. Roy. Soc. Lond.*, 174, 1883, p. 1.
M. CANTONE, *Acc. d. Linc. Rendic.*, (5), 6, 1897, p. 175.
N. F. SMITH, *Phys. Rev.*, 28, 1909, p. 107.
P. W. BRIDGMAN, *Proc. Amer. Acad.*, 59, 1923, p. 119.
6. TOMLINSON, voir n° 5.
W. E. WILLIAMS, *Phil. Mag.*, 13, 1907, p. 635.
7. P. W. BRIDGMAN, *Proc. Amer. Acad.*, 57, 1922, p. 111.
8. TOMLINSON, voir n° 5.
9. S. LUSSANA, *Nuov. Cim.*, 15, 1918, p. 130.
10. P. W. BRIDGMAN, *Proc. Amer. Acad.*, 57, 1921, p. 77.
11. A. JOHNSTONE, *Proc. Phys. Soc. Lond.*, 29, 1916-1917, p. 195.
N. F. SMITH, voir n° 5.
12. BRIDGMAN, voir n° 5.
13. E. GRÜNEISEN et E. GOENS, *Phys. Zeits.*, 24, 1923, p. 506.
14. R. SCOTT, *Verh. D. Phys. Ges.*, 18, 1915, p. 27.
15. G. W. C. KAYE et J. K. ROBERTS, *Proc. Roy. Soc.*, 104, 1923, p. 98.
16. H. TSUTSUMI, *Sci. Rep. Toh. Univ.*, 7, 1918, p. 93.
E. F. NORTHROP, *Journ. Frank. Inst.*, 177, 1914, pp. 1 et 287; 178, 1914, p. 85.
G. VASSURA, *Nuov. Cim.*, (3), 31, 1892, p. 25.
A. BERNINI, *Nuov. Cim.*, (5), 6, 1903, pp. 21 et 269; (5), 8, 1904, p. 262.
L. HACKSPILL, *C. R.*, 151, 1910, p. 305.
H. KAMERLINGH ONNES et G. HOLST, *Comm. Leyden*, nos 142 a, 143 c, 1914.
P. W. BRIDGMAN, *Proc. Amer. Acad.*, 56, 1921, p. 61.
17. BRIDGMAN, voir n° 16.
18. BRIDGMAN, voir n° 16.
19. E. F. NORTHROP et F. R. PRATT, *Journ. Frank. Inst.*, 184, 1917, p. 675.
SEIBEI KONNO, *Sci. Rep. Toh. Univ.*, 8, 1919, p. 169.
A. W. PORTER et F. SIMON, *Proc. Phys. Soc. Lond.*, 27, 1914-1915, p. 307.
20. E. BENEDICKS, *Jahrb. d. Rad.*, 13, 1916, p. 351; 14, 1917, p. 479.
K. LICHTENECKER, *Jahrb. d. Rad.*, 14, 1917, p. 466.

21. F. SKAUPY, *Phys. Zeits.*, 21, 1920, p. 597.
22. G. N. LEWIS, E. G. ADAMS et E. H. LANMAN, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 37, 1915, p. 2656.
23. P. W. BRIDGMAN, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 5, 1919, p. 351.
24. W. JAEGER et H. v. STEINWEHR, *Zeits. f. Phys.*, 9, 1922, p. 301.
25. H. A. PERKINS, *Journ. Phys. et Rad.*, 4, 1923, p. 246.
26. P. W. BRIDGMAN, *Proc. Amer. Acad.*, 57, 1922, p. 131.
27. H. A. LORENTZ, *Arch. Néerl.*, (2), 10, 1905, p. 336; *Proc. Amst. Acad.*, 8, 1905, pp. 438, 585 et 684; *Theory of Electrons* (Teubner, 1907).
H. A. WILSON, *Phil. Mag.*, 20, 1910, p. 835.
W. F. G. SWANN, *Phil. Mag.*, 27, 1914, p. 441.
J. W. NICHOLSON, *Phil. Mag.*, 22, 1911, p. 245.
S. H. LIVENS, *Phil. Mag.*, 29, 1915, pp. 173 et 425; 30, 1915, pp. 112, 287 et 549.
P. DEBYE, *Ann. Phys.*, 33, 1910, p. 441.
N. BOHR, *Diss. Kopenhagen*, 1911.
R. GANS, *Ann. Phys.*, 20, 1906, p. 293.
28. C. W. OSEEN, *Ann. Phys.*, 49, 1916, p. 71.
29. H. A. LORENTZ, *Wolfskehl-Vortrag, Göttingen*, 1914
30. J. J. THOMSON, *Phil. Mag.*, 30, 1915, p. 192.
31. W. WIEN, *Berl. Ber.*, 1913, p. 84.
32. E. GRÜNEISEN, *Verh. D. Phys. Ges.*, 45, 1913, p. 186.
33. F. A. LINDEMANN, *Phil. Mag.*, 29, 1915, p. 127.
34. F. HABER, *Berl. Ber.*, 1919, p. 990.
35. J. STARK, *Jahrb. d. Rad.*, 9, 1912, p. 188.
36. G. BORELIUS, *Ann. Phys.*, 56, 1918, p. 388; 57, 1918, pp. 231 et 278; 58, 1919, p. 489.
37. P. DEBYE, *Wolfskehl-Vortrag, Göttingen*, 43, 1914.
38. J. J. THOMSON, *Phil. Mag.*, 44, 1922, p. 657.
39. C. BENEDICKS, voir n° 1.
40. A. T. WATERMAN, *Phys. Rev.*, 22, 1923, p. 259.
41. A. MARCH, *Ann. Phys.*, 49, 1916, p. 710.
42. F. v. HAUER, *Ann. Phys.*, 51, 1916, p. 189.
43. P. W. BRIDGMAN, *Phys. Rev.*, 9, 1917, p. 269; 17, 1921, p. 161; 19, 1922, p. 114. *Proc. Amer. Acad.*, 59, 1923, p. 119.
44. E. GRÜNEISEN, *Ann. Phys.*, 39, 1912, p. 376.
45. M. BORN, *Zeits. f. Elektrochem.*, 26, 1920, p. 304.
46. J. S. TOWNSEND et V. A. BAILEY, *Phil. Mag.*, 43, 1922, pp. 593 et 1127.
C. RAMSAUER, *Ann. Phys.*, 44, 1921, p. 513.
H. F. MAYER, *Ann. Phys.*, 44, 1921, p. 451.
L. B. LOEB, *Phys. Rev.*, 19, 1922, p. 24; 20, 1922, p. 398.
47. M. PLANCK, *Berl. Ber.*, 1913, p. 350.
48. P. LENARD, *Heidelberger Akad.*, 1918, n° 5.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. BRIDGMAN.

M. RUTHERFORD. — Le diagramme de M. Bridgman montre que les métaux électropositifs sont les conducteurs par excellence. Ce sont les métaux dont les atomes perdent facilement un électron et l'on peut se demander s'il y a une relation entre les potentiels d'ionisation et la conductibilité.

M. BRIDGMAN. — Voici les potentiels d'ionisation exprimés en volts :

Li.....	5,5	Cs.....	3,9
Na.....	5,0	Cu.....	7,6
K.....	4,1	Ag.....	7,5
Rb.....	4,1	Au.....	8,6

Ces nombres ne montrent aucune relation bien nette avec la conductibilité.

M. HALL. — On doit remarquer que ces potentiels d'ionisation se rapportent aux métaux à l'état de vapeur. Pour les métaux solides les potentiels peuvent être fort différents.

M. LINDEMANN. — Pour comparer les conductibilités des différents métaux, il serait intéressant de les ramener toutes à une pression nulle, en tenant compte de la pression intérieure des métaux. De cette manière on trouverait peut-être des régularités plus prononcées.

M. VERSCHAFFELT. — M. Bridgman a fait une distinction entre la majorité des métaux dont la résistance diminue par une augmentation de la pression, et un petit groupe de métaux qu'on pourrait appeler anormaux et qui montrent une variation en sens inverse. Le césium n'appartient ni à l'un, ni à l'autre de ces groupes, la résistance diminuant d'abord et augmentant ensuite.

Y a-t-il bien une différence essentielle entre les métaux « normaux » et « anormaux » ? Ne se pourrait-il pas que la forme

générale de la courbe représentant la variation de la résistance avec la pression fût celle du cæsium, avec un minimum, en ce sens que la plupart des métaux présenteraient ce minimum sous une pression très élevée, non encore atteinte, tandis que ceux dont la résistance augmente avec la pression présenteraient le minimum sous une pression extérieure négative ?

M. BRIDGMAN. — Il est bien possible qu'il en soit ainsi. L'allure des courbes : diminution de la résistance de plus en plus lente quand on passe aux pressions élevées, et, d'autre part, pour les métaux anormaux, augmentation de plus en plus rapide, est peut-être une indication dans ce sens.

M. LANGEVIN appelle l'attention sur quelques faits qui se rattachent à l'augmentation de la conductibilité avec la densité : conductibilité des couches superficielles, phénomènes du cohéreur. M. Kamerlingh Onnes a également observé que, dans les conducteurs ordinaires, le rapprochement des atomes facilite le passage de l'électricité. Mais la supraconductibilité suit une loi inverse.

M. KEESOM. — MM. Kamerlingh Onnes et Sizoo ont, en effet, trouvé qu'à une température un peu au-dessus de celle à laquelle il passe à l'état supraconducteur, la résistance d'un fil d'étain diminue par traction, tandis qu'à une température un peu plus élevée la résistance augmente par la traction. Cela est montré par l'intersection des deux courbes qu'on voit dans la figure du paragraphe 5 a du rapport de M. Kamerlingh Onnes.

M. ROSENHAIN fait observer que les métaux que M. Bridgman a appelés anormaux occupent dans le système naturel des places correspondantes, Li et Cs, Ca et Sr, Sb et Bi.

M. DEBYE fait quelques remarques sur la conductibilité de minces feuilles métalliques. Sans doute, ces feuilles consistent, tout aussi bien que des masses plus épaisses, en petits cristaux, et pour chaque cristal, même s'il est ultramicroscopique, la conductibilité doit être la même que celle d'un grand cristal. Si de minces feuilles montrent des anomalies et si leur résistance dépend de la manière dont on les a obtenues et varie éventuellement

dans le cours du temps, cela doit provenir de la manière dont les petits cristaux se sont arrangés et du degré d'homogénéité du système.

M. BRAGG fait observer qu'on a démontré l'existence, dans les feuilles d'or, de cristaux à faces parallèles.

M. LINDEMANN (à propos de la conductibilité des cristaux). — Il me paraît impossible de rendre compte des différences de conductibilité suivant les différents axes en s'appuyant sur la théorie classique. Si l'on peut traiter les électrons comme un gaz et si leur vitesse thermique est grande en comparaison de la vitesse que, entre deux chocs, ils acquièrent par le champ électrique, la conductibilité électrique doit certainement être la même dans toutes les directions.

M. LORENTZ. — En effet, il y a là une difficulté. Dans la théorie classique, si on lui donne la forme la plus simple, la vitesse moyenne des électrons dans la direction du champ est simplement la vitesse produite par la force électrique dans un temps $\frac{1}{2} \tau$, si τ est l'intervalle moyen entre deux chocs. Pour cet intervalle on prend la valeur qui correspond au cas où il n'y a pas de force électrique. Par conséquent, τ doit être indépendant de cette force et la valeur qu'on trouve pour la conductibilité sera la même quelle que soit la direction de la force électrique par rapport au cristal. Cependant, je n'oserais affirmer qu'une théorie plus approfondie conduirait encore au même résultat.

M. ROSENHAIN, après avoir donné quelques détails sur l'obtention de cristaux de bismuth, demande si les cristaux cubiques sont nécessairement isotropes au point de vue de la conductibilité.

M. LANGEVIN. — Cela est mathématiquement nécessaire. Il y a une relation vectorielle linéaire entre la force électrique \mathcal{C} et le courant i , ce qui implique que, lorsque pour trois directions

$$i = \tau \mathcal{C},$$

avec un même coefficient τ et avec égalité de direction des deux vecteurs, il doit en être de même pour une direction quelconque.

M. BRAGG. — Ne pourrait-on pas étendre cette proposition à toutes les propriétés du cristal ?

M. LORENTZ. — Non. Il y a des phénomènes, par exemple ceux de l'élasticité, qui sont régis par des règles moins simples.

Si, en optique, ne se limitant pas au cas où l'indice de réfraction est entièrement déterminé par la constante diélectrique, on fait intervenir les actions qui produisent la dispersion, on trouve que dans un cristal cubique il peut y avoir une double réfraction spéciale. Introduisons trois axes OX, OY, OZ parallèles aux arêtes du cube, et soit OL la bissectrice de l'angle XOY. Alors deux rayons qui suivent la ligne OL auront des vitesses de propagation différentes, si les vibrations de l'un sont parallèles à OZ et celles de l'autre au plan XOY. Les anciennes théories de Fresnel et de Cauchy, dans lesquelles les vibrations lumineuses étaient assimilées à des mouvements d'un milieu élastique, avaient même besoin de certaines hypothèses accessoires pour écarter cette anisotropie.

M. ROSENHAIN. — Il se peut fort bien que pour une certaine classe de phénomènes un corps montre une symétrie qu'il ne possède pas pour une autre classe. Par exemple, il peut y avoir dans la forme cristalline une symétrie qui n'existe pas pour les propriétés magnétiques. Deux états d'un métal ayant même réseau, par exemple les modifications α et β du fer, peuvent très bien avoir, en ce qui concerne certaines propriétés, des degrés de symétrie différents.

M. BRAGG. — Ces inégalités sont dues évidemment à ce que les groupes individuels sont différents dans les deux cas, bien qu'ils soient placés dans des réseaux identiques. D'une manière analogue les atomes du lithium peuvent bien être placés aux nœuds d'un réseau cubique, mais comme chacun d'eux ne contient que deux électrons, il est impossible qu'il y ait une symétrie cubique absolue, qui s'étendrait jusqu'à l'intérieur des atomes.

M. LINDEMANN. — C'est aussi mon opinion. Les röntgenogrammes ne nous fournissent-ils pas uniquement des renseignements au sujet du réseau des ions ? Il ne me semble pas que nous

pouvons dire pour le moment si le réseau des électrons, en supposant qu'un tel réseau existe, est cubique ou non.

M. KEESOM. — Pour ce qui regarde les métaux liquides, il est peut-être de quelque intérêt de dire un mot de l'expérience suivante. On pourrait se demander si la conductibilité métallique n'est pas liée à l'état cristallin. En observant que les métaux liquides sont aussi des conducteurs pour l'électricité, on pourrait se demander si dans les liquides, du moins dans les liquides métalliques, il n'y aurait pas des agglomérations, passagères peut-être, ayant plus ou moins un réseau cristallin. Or, j'ai fait, pour un autre motif, il est vrai, des röntgenogrammes de sodium et de potassium liquides d'après la méthode de Debye et Scherrer. J'ai obtenu ainsi des anneaux de diffraction tout à fait analogues à ceux que M. De Smedt et moi nous avons obtenus pour l'argon liquide.

Je n'ai donc pas trouvé de cette façon une différence entre les liquides conducteurs et non conducteurs.

Du reste, la question de savoir s'il y a des agglomérations passagères ayant plus ou moins une structure cristalline peut se poser aussi pour les liquides non conducteurs. Dans cet ordre d'idées, j'ai fait, avec M. De Smedt, un röntgenogramme de l'eau à 0°,5 environ au-dessus du point de congélation, pensant que, s'il y avait de pareilles agglomérations dans l'eau, elles se montreraient en plus grand nombre à cette température qu'à 18° par exemple. Mais nous n'avons trouvé aucune indication en faveur de cette idée. D'ailleurs, il serait assez difficile de comprendre la surfusion, s'il y avait déjà des agglomérations cristallines dans le liquide au-dessus du point de congélation.

M. DEBYE. — J'ai fait, avec M. Scherrer, des expériences analogues sur des solutions très concentrées, pour voir s'il s'y trouverait déjà de petits cristaux. Il n'y a pas de preuves de l'existence de groupements cristallins plus gros que 2 à 3 distances moléculaires.

M. ROSENHAIN rappelle certaines expériences de lord Rayleigh relatives à l'effet du refroidissement sur une solution qui contiendrait de très petits cristaux.

Dans le quartz fondu il y a certainement des files de molécules qui sont biréfringentes.

M. LANGEVIN. — Ainsi que M. Keesom vient de le faire remarquer, la surfusion semble indiquer l'absence de pareilles agglomérations de nature cristalline; ce seraient des germes de cristallisation.

M. ROSENHAIN. — Il me semble pourtant que des cristaux plus petits qu'une certaine limite ne peuvent plus agir comme des noyaux de cristallisation.

A propos des phénomènes relatifs aux alliages je ferai observer que mes expériences faites en vue de déceler un effet électrolytique dans les alliages fondus m'ont toujours donné un résultat négatif. Peut-être réussira-t-on mieux avec les amalgames.

M. HEVESY rappelle les expériences de Lewis, Adams et Lamman sur l'électrolyse des amalgames de sodium. Bien entendu, ce qu'on observe, c'est un changement de la concentration, ce qui prouve que sous l'influence d'une force électrique il y a une vitesse relative du sodium par rapport au mercure.

M. LANGEVIN entre dans quelques détails au sujet des expériences de Perkins, que M. Bridgman a mentionnées dans son rapport.

M. JOFFÉ. — Je voudrais faire mention d'une expérience du même genre que j'ai faite sur une goutte de mercure de 10^{-6} cm de diamètre, que j'ai chargée de 1000 électrons par la méthode de Millikan, alors que la goutte ne contenait que 10^5 atomes. La charge n'a rien changé aux propriétés optiques de la goutte : son pouvoir réflecteur ne fut pas modifié.

M^{me} CURIE. — Nous avons essayé récemment d'augmenter la conductibilité d'un mince film métallique en le bombardant par des particules α . Le résultat de cette expérience, dont la sensibilité est d'ailleurs limitée par l'échauffement de la lame, a été négatif.

M. LORENTZ. — M. Bridgman a dit que les anciennes théories ont négligé bien des phénomènes et je suis le premier à le

reconnaître. Avant que nous allions plus loin, je tiens à féliciter M. Bridgman des développements importants qu'il nous a présentés.

M. SCHRÖDINGER. — M. Bridgman a posé la question de savoir si l'on peut considérer comme démontré que pendant le passage d'un courant les vitesses des électrons ne sont modifiées que très légèrement par l'action du champ électrique extérieur et que de temps en temps la vitesse retombe à une valeur qui, en moyenne, est égale à la valeur moyenne qui existe en l'absence de champ. Quoiqu'un pareil état de choses soit peut-être le plus vraisemblable, je voudrais pourtant signaler que la possibilité contraire ne me paraît pas devoir être tout à fait exclue. Il se pourrait bien que la vitesse moyenne d'agitation irrégulière des électrons fût même fortement augmentée par le champ électrique, jusqu'à atteindre une valeur qui pourrait dépendre de la température, ou bien en être indépendante, mais qui, en tout cas, devrait être supposée indépendante de la valeur du champ, car autrement il serait impossible de rendre compte de la loi d'Ohm. L'état de choses ressemblerait un peu au passage d'électrons libres par un gaz sans affinité électronique, comme l'hélium, sauf que dans le cas présent on ne serait pas inévitablement obligé d'admettre que, des chocs efficaces une fois devenus possibles, la vitesse tout entière est dissipée par un tel choc.

M. LORENTZ. — Dans tous les cas la force électrique doit donner lieu à une augmentation continue de l'agitation thermique des électrons. C'est précisément en quoi consiste le développement de chaleur.

M. SCHRÖDINGER. — Il en serait ainsi d'après ma manière de voir. La partie principale du mouvement thermique est un mouvement des atomes et je pense qu'il est possible de faire une théorie dans laquelle, tant qu'il n'y a pas de champ électrique, la vitesse des électrons est très petite.

M. RUTHERFORD. — On peut comparer le mouvement des électrons dont il s'agit à celui d'ions se déplaçant dans un gaz sous l'influence d'un champ électrique. Si le trajet de libre par-

cours a une longueur suffisamment grande, la vitesse acquise peut devenir considérable par rapport à celle que les particules avaient déjà.

M. LINDEMANN. — Mais dans ce cas le courant ne serait pas proportionnel au champ et la loi d'Ohm ne se vérifierait pas.

Je voudrais faire quelques remarques.

D'abord, je voudrais dire en passant qu'il y a plusieurs arguments à invoquer contre la théorie des dipôles, mais actuellement plus personne, je pense, ne la défend sérieusement; je n'insisterai donc pas.

Les électrons dans les métaux ont ceci de remarquable qu'ils conduisent la chaleur, bien que leur capacité calorifique soit négligeable. Aussi, si on les traite comme un gaz, doit-on admettre que leur nombre est petit en comparaison de celui des atomes.

Ainsi qu'on l'a fait remarquer, cela entraîne de sérieuses difficultés, puisque leur nombre doit être une fonction de la température de la forme $e^{-\frac{U}{kT}}$; cette expression, si elle a une petite valeur à température ordinaire, doit devenir pratiquement nulle aux basses températures. En tout cas cela suppose un très long parcours libre, ce qui, à son tour, exige un intervalle de temps considérable entre les chocs, de sorte que le coefficient de réflexion pour le rayonnement ne correspondrait à la résistance électrique qu'aux très grandes longueurs d'onde. Ceci est en contradiction flagrante avec les faits expérimentaux, mais, sans doute, la difficulté peut n'être pas réelle, si l'on ne considère plus la lumière comme des ondes électromagnétiques. Les autres difficultés subsistent toutefois. La façon la plus probable de les lever semble être d'admettre que les électrons constituent un édifice plus ou moins rigide sous l'influence de leurs répulsions mutuelles. Il est évident que le théorème d'Earnshaw s'oppose à un édifice statiquement stable, si l'on n'admet d'autres forces que les forces ordinaires, inversement proportionnelles au carré de la distance; mais nous savons depuis longtemps que la loi de Coulomb est limitée par des conditions de quanta. Il me semble que l'existence d'un réseau spatial d'électrons ne serait pas plus remarquable que celle d'un réseau spatial d'un acide solide quelconque, renfermant des ions d'hydrogène.

Il est évident que, si les électrons formaient un réseau dans l'espace, leur chaleur spécifique serait faible, puisque leur fréquence propre serait élevée, vu leur petite masse.

Ainsi que M. Debye l'a montré, la conductibilité calorifique du réseau spatial est grande à basse température, mais, comme sa théorie n'a pas été étendue aux températures auxquelles la loi de l'équipartition cesse d'être applicable, il est impossible de dire quelle valeur elle atteint. Les expériences prouvent que dans ce domaine de températures la conductibilité calorifique est indépendante de la température, car la conductibilité calorifique du diamant à basse température est pratiquement constante. La conductibilité calorifique des électrons dans les métaux est indépendante de la température et, par conséquent, d'accord avec ce fait d'expérience, qui tend à confirmer l'idée qu'ils constituent un réseau dans l'espace. Les divers phénomènes secondaires semblent être de simples conséquences de la théorie. Son principal avantage réside dans le fait qu'elle ne conduit à aucune contradiction essentielle avec les faits primaires, comme c'est le cas pour la théorie classique.

M. LORENTZ. — Cette théorie est certainement très intéressante, mais comment la concilier avec les vues de Bohr, qui ont conduit à tant de beaux résultats ? Il semble bien probable que la conductibilité doit être due à une certaine liberté des électrons périphériques, qui leur permet de passer entre les atomes ou d'une particule à une autre, mais je ne vois pas comment ces électrons plus ou moins libres pourraient constituer un « réseau ».

M. LINDEMANN. — Nul ne me suspectera, je pense, de vouloir émettre une théorie qui est en désaccord avec celle de Bohr. Je ne crois pas que dans la théorie du réseau spatial il y ait rien qui soit en contradiction avec les idées de Bohr, pas plus que dans la théorie réticulaire des cristaux. Dans un solide comme NaCl les ions se séparent et prennent des positions d'équilibre autour desquelles elles gravitent suivant des orbites quantifiées. On peut concevoir que le réseau de HCl s'obtient en remplaçant dans NaCl l'ion sodium par un ion d'hydrogène, c'est-à-dire par un proton. Pareillement il n'y a pas de difficulté, me

semble-t-il, à admettre que dans un cristal de sodium un électron tienne la place du chlore dans Na Cl.

M. BAUER. — Les propriétés magnétiques des métaux me semblent être difficiles à expliquer par la théorie de M. Lindemann à moins de la modifier complètement. Le chlorure de sodium est diamagnétique. L'ion Na^+ est diamagnétique aussi. Dans un réseau de Na Cl chaque particule Na ou Cl contribue à ce diamagnétisme, qui est une propriété additive. Au contraire, le sodium métallique est paramagnétique, comme l'est probablement le gaz Na. Dans le réseau Na El, le système qu'on obtient en remplaçant les Cl de Na Cl par des électrons El, les électrons fixés dans le réseau ne pourraient guère contribuer au paramagnétisme du métal.

De façon plus générale, les propriétés magnétiques des métaux coïncident rarement avec celles de leurs ions : le Mn et le Cr sont un paramagnétisme plus faible que leurs ions et de nature différente; le Cu est diamagnétique, l'ion Cu^{++} fortement paramagnétique.

M. LINDEMANN. — L'électron se meut dans une orbite quantifiée autour de sa position d'équilibre.

M. DEBYE signale une différence qui existerait entre le réseau Na El et le réseau Na Cl. Dans la théorie développée par Born et Landé, la stabilité du dernier système est expliquée par l'antagonisme de forces attractives et répulsives entre les particules, les premières variant avec la distance moins rapidement que les dernières. Il est difficile de concevoir qu'entre les ions Na et les électrons il existe non seulement une attraction, mais aussi une répulsion.

M. LINDEMANN. — Peut-être me ferai-je mieux comprendre en prenant l'exemple spécifique du sodium. Dans ma manière de voir il se peut bien que les orbites à 1 ou 2 quanta soient stables, mais que les orbites à 3 quanta soient rendues impossibles par le voisinage des autres ions. L'électron de l'orbite à 3 quanta ne peut pas graviter dans une orbite à 2 quanta, parce qu'il y a déjà 8 électrons sur des orbites à 2 quanta; c'est pourquoi il quitte l'atome, n'y trouvant pas de place. La répulsion mutuelle des électrons est très grande et l'on reconnaît aisément que ces électrons doivent former un édifice à peu près rigide.

M. JOFFÉ. — Les résultats obtenus par l'analyse aux rayons X sont peu favorables à l'idée d'un réseau d'électrons. Le réseau de HCl n'est pas cubique, il est hétéropolaire. Na a un réseau cubique centré et non à faces centrées. Je ne vois pas comment vous pourriez constituer un réseau Na El.

M. BRAGG. — L'analyse par les rayons X nous fait connaître surtout l'arrangement des atomes; elle nous apprend peu de chose au sujet de celui des électrons. Il est possible que les atomes se tiennent mutuellement ensemble, mais il se peut aussi qu'ils soient tenus en place par des électrons interposés; ces derniers pourraient bien se déplacer en bloc, sans précisément former un réseau.

M. L. BRILLOUIN. — Le fait que la contribution des électrons libres à la chaleur spécifique est faible peut être expliqué par la théorie de la dissociation, si l'on tient compte de la grandeur du travail nécessaire pour extraire un électron d'un atome. Si Q est la chaleur de dissociation, on a pour le nombre des électrons libres à la température T

$$n = n_0 e^{-\frac{Q}{RT}}.$$

On en déduit

$$dn = n_0 \frac{Q}{RT^2} e^{-\frac{Q}{RT}} dt,$$

et la partie de la chaleur spécifique qui correspond à la mise en liberté de nouveaux électrons est donnée par

$$(a) \quad n_0 \frac{Q^2}{RT^2} e^{-\frac{Q}{RT}}.$$

Cette expression tend vers zéro lorsque Q devient très grand.

M. LINDEMANN. — C'est vrai, mais il ne faut pas oublier que dans ce cas le nombre n aussi devient excessivement petit aux basses températures. Supposons, par exemple, qu'à une température déterminée T_1 l'expression (a) ait une valeur $\alpha.3R$, où α est une certaine fraction. Nous avons alors

$$3\alpha = \left(\frac{Q}{RT_1} \right)^2 e^{-\frac{Q}{RT_1}},$$

et, pour $\alpha = 10^{-2}$, on aura $\frac{Q}{RT_1} = 7,5$ et

$$\frac{n}{n_0} = \frac{1}{1800} \text{ environ,}$$

ce qu'on peut admettre vers 300° absolu. Mais, s'il en est ainsi, on trouve pour 20° absolu

$$\frac{n}{n_0} = e^{-112}.$$

M. DEBYE. — Il est fort possible que, par l'effet de leurs répulsions mutuelles, les électrons forment ce qu'on peut appeler un solide, sans qu'il soit question d'un réseau régulier. Par la rapidité de leurs vibrations, ils pourraient se comporter comme un système solide et, d'autre part, la fréquence de leurs vibrations étant très élevée, leur contribution à la chaleur spécifique deviendrait très petite.

M. JOFFÉ. — Les électrons décrivent des orbites de Bohr, mais peuvent passer d'un atome à un autre. On peut donc parler d'un fluide électronique négatif. On peut calculer l'énergie potentielle du système et l'on en tire la densité du sodium. La valeur fournie par ce calcul est conforme à la réalité.

M. LORENTZ. — Nous avons donc à choisir entre le réseau de M. Lindemann, le solide de M. Debye et le fluide de M. Joffe.

M. DEBYE. — Cela dépend du sens qu'on veut attacher aux mots.

M. LINDEMANN. — Il me semble difficile d'établir une limite nette entre ce qu'on peut encore appeler un réseau et ce qu'on doit déjà appeler un verre. Je ne saurais dire quelle est la distorsion qu'un système peut subir sans cesser d'être un « réseau ». Remarquons qu'un verre, SiO_2 par exemple, a, lui aussi, à basse température, une faible chaleur spécifique.

M. LORENTZ. — En somme, pour expliquer que les électrons libres ne contribuent pas appréciablement à la chaleur spécifique, il faudrait supposer que la période de leurs vibrations autour de leurs positions d'équilibre est très petite. Peut-être cela est-il

conciliable avec l'idée que, vis-à-vis de forces qui agissent continuellement dans une même direction, ils se comportent comme un système fluide. Cela rappelle les idées émises par Lord Kelvin sur la nature et les mouvements de l'éther lumineux.

M. LINDEMANN. — Une fois admis que les ions forment un réseau stable, il me semble que le reste s'ensuit. Supposez, par exemple, que dans le cas du sodium solide les électrons ne puissent pas rester dans des orbites à trois quanta. Où peuvent-ils aller? Ils sont ancrés dans une répartition en volume plus ou moins régulière et, à moins que nous ne leur donnions une énergie énorme, leur répulsion mutuelle est si grande qu'elle les force à former une espèce de réseau spatial.

M. RICHARDSON. — Comment le réseau peut-il être mobile dans ces conditions? Si les électrons sont liés à des positions stables, comment peuvent-ils se déplacer sous l'action du champ électrique?

Les électrons doivent avoir des fréquences de vibrations très grandes, mais on doit supposer en outre qu'ils peuvent changer de place. Voilà ce qui conduit à des difficultés.

M. DEBYE. — Je pense qu'une image un peu différente est compatible avec les idées de M. Richardson. On peut distinguer les électrons appartenant encore aux atomes et décrivant des orbites quantifiées et d'autres qui, échappés plus ou moins aux règles des quanta, se glissent entre les atomes en suivant des voies irrégulières, le long desquelles ils peuvent obéir à une force électrique.

M. RUTHERFORD. — N'est-il pas plus simple de supposer que les électrons n'ont pas du tout d'agitation thermique?

M. LINDEMANN. — Si nous acceptons la manière de voir de Sir E. Rutherford et si nous disions simplement que les électrons n'ont pas d'énergie calorifique, à moins de former un gaz, ils ne sauraient conduire la chaleur. Or, un cristal à la température de l'hydrogène liquide peut conduire la chaleur, tout en ayant une très faible capacité calorifique.

M. RICHARDSON. — Est-ce que la formule

$$n = n_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

subsiste dans la théorie des quanta ?

M. LINDEMANN. — Cette formule résulte immédiatement de $\frac{dQ}{T} = dS$ et de $S = K \log W$; on en déduit, en effet,

$$W = e^{-\frac{\Delta Q}{RT}}$$

cette équation est applicable dans tous les cas, sauf qu'il faut évidemment ajouter des termes correctifs si ΔQ est fonction de T . Si W est petit vis-à-vis de 1, les difficultés deviennent insurmontables, ainsi qu'on l'a déjà fait observer.

M. LANGEVIN. — L'équation de Boltzmann s'applique même dans des cas où l'on peut appliquer les règles des quanta. C'est ainsi qu'Einstein s'en est servi en 1917 dans sa déduction de la loi de Planck.

M. BRIDGMAN. — Il me semble difficile pourtant de se servir des relations thermodynamiques, lorsqu'il s'agit du nombre des atomes qui se trouvent dans les différents états stationnaires de Bohr. Peut-on bien admettre qu'entre les nombres N_1 et N_2 des électrons qui décrivent des orbites à 1 et 2 quanta, il existe la relation

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{Q}{RT}} ?$$

M. LINDEMANN. — Je ne vois pas de difficultés à cette application. Si la totalité ou la presque totalité des électrons se trouvent sur des orbites 1, cela tient à la grande valeur du travail Q nécessaire pour porter un électron sur une orbite 2. Mais tout devient différent dès que l'anneau à un quantum est complet, c'est-à-dire contient deux électrons. Alors il n'est plus possible que de nouveaux électrons soient captés et par conséquent tout électron nouveau doit entrer dans une orbite à deux quanta ou plus. Pour ces nouveaux électrons Q devrait être considéré comme

ayant une valeur négative très élevée; cela traduirait précisément l'impossibilité d'introduire ces électrons dans le premier anneau.

M^{me} CURIE rappelle que les processus radioactifs sont indépendants de la température.

M. LINDEMANN. — Oui, mais dans ce cas les formules thermodynamiques ne sont pas applicables, parce que les substances radioactives ne sont pas en équilibre.

M. LANGEVIN. — Si les électrons libres ont l'énergie d'équipartition $\frac{3}{2}kT$, l'équation

$$n = n_0 e^{-\frac{Q}{kT}}$$

s'applique nécessairement. Si l'on suppose que l'électron émis a une énergie d'agitation thermique, il est très difficile d'admettre que cette relation ne s'applique pas.

M. L. BRILLOUIN. — Il me semble aussi qu'il est impossible de ne pas admettre l'application générale de la formule thermodynamique. Elle résulte de la possibilité d'échanges de chaleur entre systèmes.

M. DEBYE. — Je suis de l'avis de M. Lindemann. La formule de Boltzmann a même pu être appliquée avec de bons résultats à l'astronomie stellaire.

M. LORENTZ. — Il me semble qu'il ne s'agit pas ici de la question de savoir si l'on a fait des applications plus ou moins bien réussies, mais de l'exactitude des idées fondamentales qui sont à la base de la formule.

Malgré tout ce qui vient d'être dit en faveur de la formule de Boltzmann ou d'autres équivalentes, il reste toujours une grande difficulté. Dans une théorie comme celle de M. Bridgman il faut un certain nombre d'électrons participant au mouvement thermique. Or, les électrons qui circulent à l'intérieur des atomes dans des orbites de Bohr sont insensibles à ce mouvement. Il

s'agit de faire la part des mouvements qui dépendent de la température et de ceux qui sont inexorablement régis par des conditions de quanta et de tirer bien nettement la ligne de démarcation entre les uns et les autres.

Je voudrais soulever une autre question encore. Jusqu'ici les théories des électrons que l'on pourrait appeler « gazeuses » peuvent seules expliquer simplement la loi de Wiedemann-Franz. La théorie de M. Richardson y parvient aussi, mais avec quelque difficulté.

Voici maintenant la situation. Si le nombre des électrons libres est supposé extrêmement petit, pour échapper à la difficulté de la chaleur spécifique, la conductibilité électrique produite par ces électrons est extrêmement faible, et la part pour laquelle ils contribuent à la conductibilité calorifique l'est également. Alors cette dernière peut devenir inférieure à la conductibilité qui est due au passage de la chaleur par d'autres voies, par exemple par action directe entre les atomes. Il est clair que dans ces circonstances le rapport des deux conductibilités ne sera plus celui qu'exige la loi de Wiedemann et Franz.

La difficulté provient de ce que pour la chaleur il y a encore un autre mécanisme de conduction, tandis qu'il n'y en a pas pour l'électricité.

M. LINDEMANN. — Schott a mesuré la conductibilité calorifique d'un cristal à basse température. Il admettait que la conductibilité pouvait être séparée en deux parties, dont l'une, due aux électrons, reste constante, tandis que l'autre, la conductibilité atomique, est inversement proportionnelle à la température. Cela a donné une parfaite concordance de la conductibilité électrique avec la loi de Wiedemann-Franz.

M. L. BRILLOUIN. — La loi de Wiedemann-Franz me paraît être du même genre que celle de Dulong et Petit.

Elle est valable seulement pour des valeurs ordinaires de p et de T . Il y a des écarts considérables à des pressions élevées et à des températures basses. Pour le moment nous ne devons pas trop nous en occuper.

M. LINDEMANN. — N'est-il pas possible que si l'on applique

la théorie des quanta aux deux catégories de phénomènes, la constante de Planck s'élimine du rapport des deux conductibilités, comme elle disparaît de la formule pour l'effet Zeeman ?

M. SCHRÖDINGER. — M. Bridgman a supposé qu'en général les chocs des électrons libres contre les atomes sont parfaitement élastiques et que ce n'est qu'en entrant dans un atome ou en ressortant qu'un électron échange de l'énergie avec lui. En outre, d'après M. Bridgman, le libre parcours moyen qui entre dans les formules bien connues n'est pas la distance moyenne entre deux chocs, mais la longueur moyenne du parcours (en zigzag) entre deux actes d'échange d'énergie. C'est cela qui lui permet d'avoir un r assez grand et par suite un n assez petit, pour qu'il n'y ait pas de contradiction avec les chaleurs spécifiques.

Mais il me semble qu'en prenant pour r ce qu'on pourrait appeler le « libre parcours d'échange d'énergie », on se met en contradiction avec la manière dont les formules mentionnées ont été déduites. Chaque choc, parfaitement élastique ou non, sera tout aussi efficace en détruisant la petite partie de vitesse prépondérante acquise dans la direction du champ, pourvu qu'il y ait un échange considérable de quantité de mouvement. Il me semble résulter de la théorie de M. Lorentz, dans laquelle il n'y a pas du tout d'échange d'énergie, qu'il faut prendre pour r dans ces formules le « libre parcours de quantité de mouvement », c'est-à-dire le libre parcours à peu près droit, et non le libre parcours d'énergie.

M. LORENTZ. — Ces questions restent toujours assez compliquées. Ce qui importe dans la théorie de la conductibilité électrique, c'est le temps pendant lequel la vitesse d'un électron peut subir, sans dérangement, le changement qui est produit par une force électrique.

Dans la théorie de la conductibilité calorifique il s'agit plutôt de la distance en ligne droite de deux points où des chocs, qui bouleversent le mouvement déjà existant, ont lieu successivement. Cette distance détermine la différence de température entre ces points.

M. BAUER. — Ne peut-on pas augmenter la longueur du trajet de libre parcours en imaginant quelque chose comme une chaîne de Grotthuss ? On supposerait ainsi que dès qu'un électron entre dans un atome, un autre en sort, qui continuerait, pour ainsi dire, le mouvement du premier.

M. BRIDGMAN. — Je n'ai pas d'objection à cette idée, pourvu que le second électron quitte l'atome avec la même vitesse dont le premier était animé.

M. SCHRÖDINGER. — En ayant en vue l'identité de constitution extérieure qu'il y a entre les ions métalliques et les atomes des gaz rares, d'après les théories de Kossel et de Bohr, on pourrait comprendre aisément l'élasticité parfaite des chocs, que doit supposer M. Bridgman, s'il était permis de se figurer que la plupart des atomes ont perdu leurs électrons de valence. Mais, puisque M. Bridgman suppose une équipartition d'énergie, les chaleurs spécifiques ne permettent d'admettre qu'une très faible ionisation.

M. KEESOM. — A propos de l'image que M. Bridgman vient de nous présenter et d'après laquelle il y aurait dans les conducteurs des chaînes d'atomes suivant lesquelles les électrons peuvent se mouvoir plus ou moins dans la direction de la force électrique sans dissipation d'énergie, je voudrais attirer l'attention sur les figures 11 à 16 du rapport de M. Kamerlingh Onnes.

En faisant abstraction de la circonstance que dans les métaux les orbites de Bohr des atomes voisins, du moins celles à nombre de quanta élevé, seront déformées par les influences mutuelles des atomes, on peut voir que dans les bons conducteurs ordinaires, comme l'argent et le cuivre, les régions des orbites extérieures s'entre-pénètrent. On peut y voir une indication que probablement l'image donnée pour les conducteurs ordinaires est exacte. Pour ce qui concerne les supraconducteurs, les figures nous apprennent le contraire. Pour les métaux qui deviennent supraconducteurs, les figures montrent que la distance entre les orbites de Bohr extérieures est très grande. Ceci suggère l'idée que le mécanisme de la supraconductibilité est différent de celui de la conductibilité ordinaire.

M^{me} CURIE. — A quelle température ces dessins se rapportent-ils ?

M. KEESOM. — La température n'a qu'une influence insignifiante.

M. ROSENHAIN. — Vous supposez dans ces dessins que les orbites de Bohr sont les mêmes pour les atomes dans les solides comme dans les gaz.

M. KEESOM. — Renvoie au rapport de M. Kamerlingh Onnes, (§ 7 b).

M. LINDEMANN. — J'en reviens toujours à ce point que l'ancienne théorie des électrons, dans laquelle les électrons sont traités comme un gaz, est incapable d'expliquer le fait que la conductibilité n'est pas la même suivant les divers axes d'un cristal.

D'autre part, je reconnais volontiers que la théorie des chemins moyens relie beaucoup plus de faits que les autres, mais elle se heurte à l'objection insurmontable de la capacité calorifique.

Je tiens à déclarer que je considère le rapport de M. Bridgman comme très important et que j'ai la plus grande admiration pour l'habileté avec laquelle M. Bridgman a cherché à concilier l'ancienne théorie avec les nouveaux faits. Il a réussi à rendre compte de plusieurs phénomènes que je n'ai pas considérés et qui s'expliquent peut-être mieux par sa théorie que par la mienne. Mais, aussi longtemps que sa théorie conduit aux désaccords fondamentaux que j'ai relevés, la commodité avec laquelle elle explique des phénomènes secondaires ne peut ni me convaincre, ni me convertir.

M. HALL. — Je crois que dans notre discussion personne, sauf M. Lorentz, le premier jour, n'a parlé d'une réaction thermo-électrique. Nous savons cependant que si deux pièces de métal, cuivre et fer par exemple, sont soudées aux deux bouts et si l'une des soudures est chaude, l'autre froide, un courant électrique circule dans cet anneau. Une théorie de réseau solide peut-elle expliquer cette action ? Un électron peut-il être poussé autour d'un circuit fermé par de simples forces électrostatiques, attrac-

tives et répulsives ? Je ne le crois pas. Des forces conservatrices ne peuvent produire ce mouvement ; il faut donc qu'il y ait mouvement thermique.

M. L. BRILLOUIN. — Si les électrons participent au mouvement calorifique conformément à la loi de l'équipartition, leur vitesse doit être beaucoup plus grande que celle des molécules d'un gaz.

Ce fait suggère quelques questions intéressantes. Par exemple, la vitesse des électrons peut être supérieure à celle avec laquelle des ondes élastiques se propagent dans le métal. Peut-être y aurait-il quelque intérêt à examiner cela de plus près.

M. LINDEMANN. — On peut faire observer dans le même ordre d'idées que la vitesse avec laquelle l'équilibre électrique s'établit dans un conducteur dépasse de beaucoup cette vitesse des électrons. Il serait difficile d'expliquer cela si les électrons formaient un gaz. On tranche la question en disant que les ondes hertziennes en rendent compte, c'est-à-dire que l'onde suit le fil, car cela signifie simplement que lorsqu'un électron se meut il met ses voisins en mouvement. Cela revient à admettre, comme je le fais, que les électrons forment un réseau spatial, tenu en place par la répulsion mutuelle de ses parties.

Tout ce qui vient d'être dit m'a confirmé dans ma manière de voir. Les électrons n'ont pas de capacité calorifique et cependant ils conduisent la chaleur. On peut s'attendre à cela dans un solide. Si les électrons forment un gaz, ce gaz doit être très raréfié et, s'il est raréfié, son degré de raréfaction doit être fonction de la température ; or, ceci conduit à des conclusions impossibles. Une structure solide me paraît, de toutes façons, la seule admissible.

ENCORE UNE THÉORIE

DE LA

CONDUCTIBILITÉ MÉTALLIQUE

PAR M. O. W. RICHARDSON.

1. *Introduction.* — Je propose dans les pages suivantes une théorie des conducteurs qui me paraît bien rendre compte de tous les caractères essentiels des conducteurs électroniques. Ces caractères sont, selon moi : 1^o la différence de nature entre les conducteurs métalliques et les conducteurs non métalliques; 2^o l'augmentation rapide de la conductibilité de ces derniers avec la température conformément à une fonction exponentielle; 3^o dans les conducteurs métalliques : *a.* l'existence, ou du moins la possibilité d'existence d'une supraconductibilité, et *b.* le dilemme que, bien que la preuve semble fournie que dans cette classe de conducteurs l'électricité et la chaleur sont transportées, si pas entièrement, du moins pour la plus grande partie par des électrons, les électrons ne contribuent pour aucune part à la chaleur spécifique du solide; enfin, *c.* la loi de Wiedemann et Franz.

Ma théorie n'a ni parcours libre, ni doublets, ni chaînes, ni réseaux mouvants; il serait peut-être plus exact de dire qu'elle n'envisage pas explicitement ces choses.

D'un autre côté elle ne prétend pas être une théorie mécanique, ni donner une image détaillée du mode de transport d'un électron d'un atome à un autre. A ce point de vue elle se trouve exactement dans les mêmes conditions que les théories courantes de l'action photo-électrique et la théorie des spectres de Bohr. Elle suppose que le transport d'un électron d'un atome à un autre s'effectue, en général, par l'intervention du rayonnement. Elle

ne se hasarde pas plus à suivre les détails de ce transport que la théorie de Bohr ne s'occupe d'étudier dans ses détails le passage d'un électron d'un état stationnaire à un autre.

Je suppose que les électrons dans les atomes se trouvent dans des états stationnaires déterminés. Pour fixer nos idées, nous pouvons admettre que ces états stationnaires sont les états stationnaires quantifiés de Bohr. L'énergie des électrons dans les états stationnaires est déterminée par la structure atomique et elle est indépendante de la température de la substance. La seule énergie qui doit être considérée comme une fonction de la température, en première approximation, du moins, est celle de l'atome dans son ensemble. Cela est d'accord avec les beaux résultats de la théorie des chaleurs spécifiques de Debye (1).

2. *Supraconductibilité.* — Je pars d'une idée bien nette de la supraconductibilité. Je suggère l'idée (2) que la supraconductibilité est due au fait que les orbites de Bohr équivalentes dans les

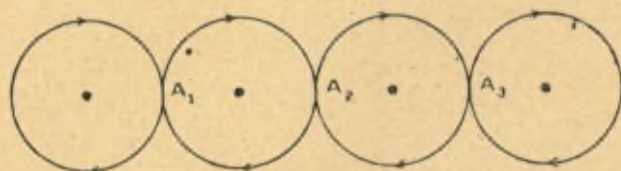


Fig. 1.

atomes des solides qui jouissent de cette propriété, sont tangentes les unes aux autres lorsque la température est descendue au voi-

(1) Il est vrai que les états stationnaires des atomes dans un solide ne seront pas les mêmes que ceux d'un atome libre des mêmes substances. Vu leur proximité, ces atomes s'influenceront mutuellement par leurs champs électriques et magnétiques. Cette modification se produira conformément aux principes régissant les effets Stark et Zeeman. La parfaite symétrie des composantes, s'étendant même aux intensités des raies, prouve que l'effet Stark ne produit, en moyenne, aucun changement d'énergie proportionnel à E , et il en est de même de l'effet Zeeman en ce qui concerne H . La moyenne énergie des états stationnaires n'est affectée que par des termes proportionnels à E^2 et à H^2 pour commencer. Il se peut, en général, que ces termes ne soient pas petits, mais je ne crois pas qu'il soit nécessaire de les considérer explicitement.

(2) O.-W. RICHARDSON, *Proc. Roy. Soc., A*, vol. 105, 1924, p. 401.

sinage du zéro absolu. Dans ces conditions, les orbites de Bohr en question peuvent être représentées comme elles le sont dans le diagramme ci-contre (fig. 1).

A chaque bifurcation Λ_1, Λ_2 , etc., l'électron a le choix entre deux voies. S'il n'y a pas de champ électrique ou magnétique extérieur (et si nous faisons abstraction de toute influence coordonnante provenant des champs d'autres électrons), il peut tout aussi bien prendre l'une que l'autre, de sorte qu'il y aura, en moyenne, tout autant d'électrons circulant dans le sens positif que dans le sens négatif. Pour autant qu'il s'agisse des effets provenant de ces mouvements, la matière sera diamagnétique.

Mais un champ électrique, quelque petit qu'il soit, suffira pour faire disparaître cette incertitude. Si une force électrique les pousse, les électrons resteront dans la même orbite ou passeront à l'orbite voisine suivant leur direction de révolution. Il y aura donc un courant d'électrons négatifs en sens inverse du champ extérieur et ce courant se produira (à $T = 0^\circ \text{K}$) sans dépense de travail, ni dissipation d'énergie. Si, pour simplifier, nous considérons les orbites comme circulaires, de diamètre $2a$, le nombre de ces orbites est, par unité de longueur $(2a)^{-1}$, par unité de surface $(2a)^{-2}$ et par unité de volume $(2a)^{-3}$. Si tous les courants sont changés de voie par le champ, la vitesse effective est $2 \times 2a \times \omega$, ω étant la fréquence orbitale, et la densité du courant est

$$(1) \quad j_m = (2a)^{-3} \times 4a\omega e = \frac{e\omega}{2a^2}.$$

Si X est l'intensité du champ électrique, la conductibilité spécifique est $\sigma = \frac{j}{X}$ et, comme j reste fini lorsque X tend vers zéro, σ est infini.

Il y a, toutefois, un maximum de densité de courant :

$$j_m = \frac{e\omega}{2a^2}.$$

En introduisant les valeurs numériques des grandeurs, on trouve un courant de l'ordre de 10^{12} ampères par centimètre carré.

La supraconduction est produite dans le laboratoire par un processus ayant le caractère suivant. La matière, ayant la forme

d'un anneau ou d'une bobine, est placée dans un champ magnétique parallèle à l'axe. Puis elle est refroidie jusqu'à des températures de l'hélium liquide, le champ magnétique continuant à exister. Il n'y a pas encore de courant. Mais maintenant le champ magnétique extérieur (produit par un électro-aimant) est supprimé, ce qui induit dans l'anneau ou la bobine un courant d'intensité telle que l'induction magnétique reste la même qu'avant.

Avant la suppression du champ magnétique, les orbites sont disposées comme dans la figure 1 ou dans la figure 2; dans l'une

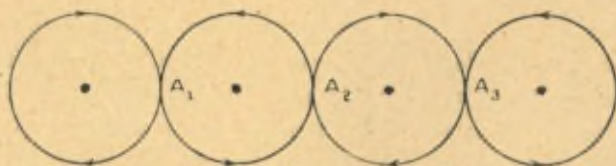


Fig. 2.

les orbites actives ont un effet paramagnétique, dans l'autre un effet diamagnétique. La figure 2 se rapporte aux résultats de Gerlach et Stern pour la déviation des atomes d'argent dans un champ magnétique non homogène. Considérons la manière dont

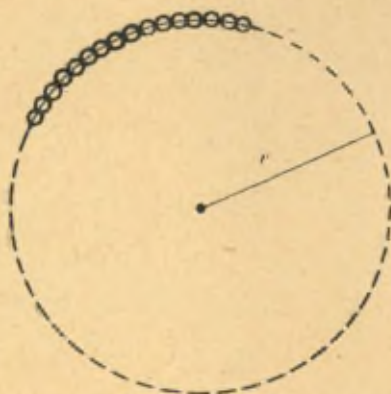


Fig. 3.

se comporte un filament circulaire lorsque le champ magnétique H est supprimé. Le filament est représenté (fig. 3) par un cercle pointillé de rayon r , et nous supposons que H soit perpendiculaire au plan de la figure. Les petits cercles représentent

quelques-unes des orbites. Si ds est un élément d'arc du cercle de rayon r , et si E est la composante tangentielle de la force électrique, nous avons, t représentant le temps,

$$\int E ds = -\frac{1}{c} \frac{d}{dt} (\pi r^2 H)$$

ou

$$(2) \quad E = -\frac{r}{2c} \frac{dH}{dt}.$$

Si le rayon de l'anneau est grand en comparaison de son épaisseur, l'intensité électrique tangentielle instantanée est pratiquement constante (c'est-à-dire constante sur tout l'anneau, mais proportionnelle à $\frac{dH}{dt}$). Supposons que le signe de $\frac{dH}{dt}$ soit tel que la force exercée sur l'électron pousse celui-ci de la gauche vers la droite. Aussi longtemps que le champ magnétique initial, constant, existe, les deux orbites 1 et 2 de la figure 4 sont également

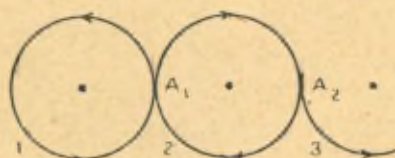


Fig. 4.

« faciles », conformément à la quantisation spatiale ou aux résultats expérimentaux obtenus par Gerlach et Stern avec des atomes d'argent. Mais lorsque H change, il y a une force électrique, donnée par l'équation (2), qui lance l'électron 1 dans l'orbite 2 au point A_1 . Cette force maintient l'électron 2 dans l'orbite 2 en A_1 , mais fait passer les deux électrons 1 et 2 dans la moitié inférieure de l'orbite 3 en A_2 , et ainsi de suite. Cela donne lieu à un déplacement continu d'électricité le long du circuit, qui constitue ainsi une source locale de champ magnétique. Ce processus maintient automatiquement constant le flux magnétique à travers le circuit. On obtient le même résultat que dans la figure 4 si toutes les orbites sont initialement parcourues dans le même sens, comme dans la figure 1.

Dans cette discussion, nous avons admis, pour fixer les idées,

que les orbites considérées sont groupées dans un ordre cubique. Un autre arrangement, comme l'empilement le plus compact possible, modifierait les formules dans le détail, mais ne changerait pas les conclusions. De toute façon, on obtient comme résultat général que le déplacement d'électricité pour chaque changement de voie est équivalent à la création d'un doublet dont le moment est égal à $2e \times$ le diamètre effectif de l'orbite.

3. *Échange d'électrons entre les atomes.* — A des températures plus élevées, le passage d'un électron d'un atome à un autre sera un phénomène plus compliqué que celui décrit dans le dernier paragraphe. Eu égard à l'énergie thermique des atomes les orbites électroniques d'atomes voisins ne sont plus en contact. En général, elles ne se toucheront plus, ou bien elles s'entre-couperont, et le passage d'un électron d'une orbite d'un atome donné à une orbite d'un atome voisin sera possible uniquement grâce à un rayonnement. Il se fait qu'il y a un grand nombre de manières d'envisager ce problème, qui conduisent à des résultats analogues. Je choisis la façon suivante de traiter la question, parce qu'elle me paraît la plus simple.

La figure 5 représente schématiquement les orbites considérées

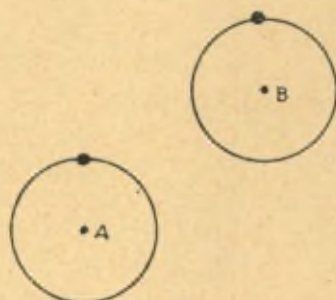


Fig. 5.

des atomes voisins A et B. Le processus envisagé est le passage d'un électron de l'orbite de A à l'orbite correspondante de B. Ce processus sera accompagné du transport d'un électron d'un autre atome dans l'orbite de A et du passage de l'électron qui se trouvait primitivement dans B à un autre atome. Il y a, sans aucun

doute, entre ces événements une certaine corrélation, dont une théorie complète tiendrait compte, mais en vue des calculs, je les traite comme des événements indépendants. Je fais abstraction de l'arrivée de l'électron entrant dans A et du départ de l'électron quittant B. La configuration initiale envisagée a un électron dans l'orbite considérée de A, tandis que l'orbite de B est vacante; les conditions sont inverses dans la configuration finale. Soit ω_1 l'énergie du système des atomes dans la configuration initiale supposée, et soit ω_2 cette énergie dans la configuration finale. Dans les conditions du paragraphe 2 ci-dessus, ω_1 et ω_2 sont égaux. Dans les conditions envisagées maintenant, l'une de ces deux énergies est plus grande que l'autre. Supposons $\omega_2 > \omega_1$. Le passage de A à B ne pourra pas se produire spontanément, puisque l'énergie de la configuration initiale est insuffisante. Je suppose que, pour qu'un passage puisse avoir lieu, l'électron doit absorber un quantum de rayonnement de fréquence ν donné par

$$(3) \quad h\nu = \omega_2 - \omega_1.$$

J'admets que la vitesse de transformation est proportionnelle au produit de la densité de ce rayonnement, de la probabilité de la configuration initiale d'énergie ω_1 et d'une fonction $\psi(h\nu)$ qui mesure l'activité photo-électrique du rayonnement de densité τ et de fréquence ν . D'après ces suppositions, l'état de la matière et le rayonnement restent stationnaires, si nous admettons, avec Einstein, qu'il y a une certaine probabilité d'un passage inverse spontané, qui est proportionnelle au nombre des états ω_2 , et une probabilité indépendante d'un passage inverse, qui est proportionnelle au produit du nombre des états ω_2 et de la densité du rayonnement de fréquence ν .

Admettant que le nombre des états ayant l'énergie ω_1 est proportionnel à $e^{-\frac{\omega_1}{kT}}$, nous voyons que la vitesse de transformation de l'état ω_1 à l'état ω_2 sera proportionnelle à

$$(4) \quad \frac{\psi(\nu)\nu^3 e^{-\frac{\omega_1}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{\psi(\nu)\nu^3 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} e^{-\frac{\omega_2}{kT}} \sim \frac{\psi(\omega_2 - \omega_1)(\omega_2 - \omega_1)^3}{e^{\frac{\omega_2}{kT}} - e^{\frac{\omega_1}{kT}}}.$$

Il est commode d'écrire ceci sous la forme

$$(5) \quad F_1[(\omega_2 - \omega_1), T] e^{-\frac{\omega_1}{kT}}.$$

La rapidité totale du passage à des atomes voisins sera égale à la moyenne de cette expression pour toutes les valeurs de ω_2 et ω_1 existantes. Ce sera évidemment une certaine fonction de T et de l'énergie moyenne ω d'un atome. Comme les énergies ω_1 et ω_2 proviennent des mouvements thermiques des atomes, elles doivent rester comparables à kT et la valeur moyenne de (5) ne variera pas rapidement avec T .

4. *Conducteurs électroniques du type non métallique.* — Les circonstances sont autres lorsque ω_2 et ω_1 sont normalement très différents. Alors, il y a au moins deux cas à considérer, suivant que les orbites relatives sont symétriques ou asymétriques. J'envisagerai uniquement le cas d'asymétrie, pour ne pas allonger mon rapport. Supposons que le travail à faire pour passer de l'orbite A à l'orbite considérée de B, au zéro absolu, au lieu d'être zéro, soit égal à ω_0 , ainsi que cela est indiqué dans la figure 6.

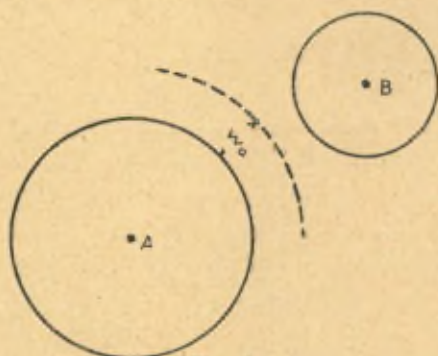


Fig. 6.

Alors le passage de A à B de la manière décrite au paragraphe 3 ne peut s'effectuer que moyennant l'intervention d'un quantum de rayonnement de fréquence ν , donné par

$$h\nu = \omega_0 + \omega_2 - \omega_1,$$

et la rapidité avec laquelle le passage a lieu sera proportionnelle

au produit de la densité de ce rayonnement, du nombre de systèmes ayant l'énergie ω_1 et de l'activité photo-électrique du rayonnement considéré. Elle sera donc proportionnelle à

$$(6) \quad \frac{\psi(h\nu)\nu^3 e^{-\frac{\omega_1}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{\psi(h\nu)\nu^3 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} e^{-\frac{\omega_2 + \omega_0}{kT}}.$$

Pour de mauvais conducteurs

$$(7) \quad \frac{\omega_0}{kT} > 1,$$

tandis que, comme dans le cas précédent, ω_1 et ω_2 sont de l'ordre de grandeur de kT . La rapidité du passage sera donc de la forme

$$(8) \quad e^{-\frac{\omega_0}{kT}} \times \text{une fonction lente de } T.$$

On sait que la conductivité des conducteurs électroniques du type non métallique peut être représentée par des formules de ce genre.

Cette représentation de la nature de la conductivité de ces substances est naturelle. La plupart d'entre eux sont des composés dans lesquels nous pouvons prévoir le type de relation asymétrique entre les orbites décrit ci-dessus. Les éléments non conducteurs ont des potentiels d'ionisation élevés, etc., et une description naturelle de leur façon de se comporter est donnée par le cas de symétrie que je n'ai pas considéré ici. Mais, s'ils ont des molécules polyatomiques, ils peuvent appartenir à la classe asymétrique.

5. *Conductibilité électrique des métaux.* — Revenons maintenant à la figure 5 et supposons que la droite joignant les centres des atomes A et B fasse un angle θ avec la direction d'un champ électrique extérieur d'intensité X. Ce champ électrique favorisera (ou empêchera, cela dépend de sa direction) le passage de l'électron. En effet, lorsqu'un électron passe, il reçoit du champ une

quantité d'énergie égale à

$$(9) \quad X e \Delta \cos \theta,$$

où Δ est la distance des centres de A et B. L'énergie nécessaire pour effectuer un passage entre deux configurations dans lesquelles les énergies des atomes sont respectivement w_2 et w_1 sera, non plus (3), mais

$$(10) \quad h\nu = w_2 - w_1 - X e \Delta \cos \theta,$$

et la rapidité du transport d'électrons entre deux atomes dont la droite de jonction des centres a la direction considérée sera proportionnelle à

$$(11) \quad \frac{\psi(h\nu) \nu^3 e^{-\frac{w_1}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{\psi(h\nu) \nu^3 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} e^{-\frac{w_2}{kT}} e^{\frac{X e \Delta \cos \theta}{kT}}.$$

En comparant l'expression (11) avec (4), nous voyons que la rapidité du passage est la même que pour un système semblable, ayant la même distribution des ν , mais dont le w_2 a été modifié de la quantité $-X e \Delta \cos \theta$.

Le nombre de particules adjacentes dont les centres se trouvent le long d'une droite comprise entre θ et $\theta + d\theta$ est

$$\frac{N}{2} \sin \theta d\theta,$$

où N est égal au nombre total de paires. Le courant électrique qui en résulte le long de l'axe X s'obtient en multipliant par cette expression et par $e \cos \theta$ et intégrant entre 0 et π ; il est donc

$$\frac{N e}{2} \int_0^\pi \frac{\psi(h\nu) \nu^3 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} e^{-\frac{w_2}{kT}} \left(1 + \frac{X e \Delta \cos \theta}{kT} + \dots \right) \cos \theta \sin \theta d\theta.$$

Le premier terme disparaît, de sorte que nous trouvons comme densité du courant électrique

$$j = \frac{N e^2}{3} \frac{X \Delta}{kT} \frac{\psi(h\nu) \nu^3 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} e^{-\frac{w_2}{kT}} = \frac{N e^2}{3} \frac{X \Delta}{kT} F(\bar{w}, T)$$

et pour la conductibilité spécifique

$$(12) \quad \sigma = \frac{j}{X} = \frac{Ne^2 \cdot \Delta}{3 kT} \frac{\frac{\psi(h\nu) \nu^3 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{h\nu}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} e^{-\frac{w_1}{kT}} = \frac{Ne^2 \cdot \Delta}{3 kT} F(\bar{w}, T).$$

6. *Conductibilité thermique.* — En général, la rapidité du passage d'un atome d'énergie w_1 à un atome d'énergie w_2 sera proportionnelle au facteur

$$(13) \quad \frac{\frac{\psi(h\nu) \nu^3 e^{-\frac{w_1}{kT}}}{h\nu}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

où $h\nu = w_2 - w_1$ comme tantôt. Ceci peut s'écrire :

$$(14) \quad \frac{\frac{\psi(h\nu) \nu^3 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{h\nu}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} e^{-\frac{w_2}{kT}}.$$

Représentons, comme tantôt, par $F(\bar{w}, T)$ la valeur intégrée de cette quantité et considérons le passage entre deux atomes dont les centres sont placés sur une ligne faisant un angle θ avec la direction du gradient de température dans la matière. Alors chaque transport dans cette direction s'effectue d'un point où l'énergie atomique moyenne est w_1 à un autre où l'énergie atomique moyenne est

$$w_1 + c \frac{\partial T}{\partial x} \Delta \cos \theta,$$

T étant la température, c la chaleur spécifique à volume constant par atome et Δ la distance des centres des atomes. La rapidité du transport d'énergie dans de pareilles directions sera donc égale ⁽¹⁾ à

$$\frac{N \sin \theta d\theta}{x} c \frac{\partial T}{\partial x} \Delta \cos \theta F(\bar{w}, T).$$

Le transport total d'énergie qui en résulte dans la direction de

(1) Nous négligeons $\frac{\partial F}{\partial T}$, mais le plus grand terme ainsi omis est proportionnel à Δ^2 .

l'axe x sera

$$\frac{Nc}{2} \frac{dT}{dx} \Delta \int_0^\pi F(\bar{\omega}, T) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{Nc}{3} \frac{dT}{dx} \Delta F(\bar{\omega}, T).$$

La conductibilité thermique est donc

$$(15) \quad \kappa = \frac{Nc}{3} \Delta F(\bar{\omega}, T).$$

Ceci donne comme rapport de Wiedemann-Franz

$$(16) \quad \frac{\kappa}{\sigma} = \frac{ckT}{e^2}.$$

Pour les températures auxquelles les chaleurs spécifiques sont normales, $c = 3k$, de sorte que le rapport de Wiedemann-Franz prend la valeur classique

$$3 \frac{k^2 T}{e^2}.$$

Même aux températures où les chaleurs spécifiques commencent à varier les valeurs sont assez bien rendues par (16), du moins sur une certaine étendue.

Les calculs de moyenne des paragraphes 5 et 6 peuvent s'effectuer de diverses façons, mais il semble bien qu'on arrive toujours à des résultats semblables. La supposition essentielle paraît être celle-ci, que les considérations de quanta se rapportent aux énergies des divers atomes.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. RICHARDSON.

M. LINDEMANN. — Je ne comprends pas bien pourquoi M. Richardson n'a pas multiplié son expression par le nombre N_B des atomes dans l'état B. Il me semble qu'il faut introduire le facteur $e^{-\frac{w_1}{kT}}$.

M. RICHARDSON. — Il disparaît en prenant la moyenne. J'admets que la probabilité du passage d'un électron est proportionnelle à un produit de trois facteurs, qui sont : 1^o le degré d'activité photo-électrique du rayonnement de fréquence ν ; 2^o la densité de ce rayonnement, et 3^o le nombre d'atomes ou de systèmes dans l'état initial.

M. DEBYE. — Mais comment se fait-il que l'énergie w_2 des atomes B joue un rôle et pas leur nombre ?

M. LORENTZ. — Je pense que M. Richardson a été conduit par le raisonnement par lequel Einstein a retrouvé la loi de Planck; il introduit, en effet, des probabilités analogues à celles qu'Einstein a considérées.

M. RICHARDSON. — On ne peut pas dire que j'ai été conduit à ces résultats par le raisonnement d'Einstein. J'y suis arrivé par des considérations toutes différentes. Mais je trouve que, pour conserver un état stationnaire qui est compatible avec la formule de rayonnement de Planck, il semble nécessaire d'admettre l'existence de la probabilité du retour proportionnelle à la densité du rayonnement, qui fut introduite par Einstein. Je ne suis pas d'accord avec M. Debye, lorsqu'il suppose que l'énergie finale joue un rôle et non le nombre final. L'énergie finale est déterminée à la fois par l'énergie initiale et par la fréquence du rayonnement intervenant. Le nombre final est déterminé par les trois facteurs

dont je viens de parler, lesquels sont des propriétés de ce rayonnement et de l'énergie initiale.

M. DEBYE. — Mais, pourtant, la possibilité d'un passage de A à B doit dépendre de l'existence d'un atome dans l'état B.

M. RICHARDSON. — Je dirais plutôt que le passage de A à B *aboutit* à l'existence d'un atome dans l'état B. Je dirais aussi que la possibilité d'un passage dépend de l'existence de l'état A, de la collaboration du rayonnement de fréquence ν et de l'existence d'un autre atome dans un état au sujet duquel nous ne savons rien. Je pense que si nous voulions introduire la probabilité inconnue de l'état initial de B, elle disparaîtrait en prenant la moyenne.

M. LANGEVIN. — Introduisez-vous explicitement le passage inverse de B vers A ?

M. RICHARDSON. — Les processus inverses sont évidemment nécessaires pour conserver les états stationnaires qui existent normalement, mais je ne crois pas qu'il faille les considérer explicitement dans le calcul des conductibilités électrique et thermique.

M. L. BRILLOUIN. — Dans les idées de M. Richardson les atomes A et B sont-ils tous deux neutres ou sont-ils ionisés ?

M. LORENTZ. — Nous devons nous figurer une série d'atomes. Au moment où A cède un électron à B, B en cède un à C, etc. Pour simplifier, M. Richardson considère simplement le passage de A vers B.

M. RICHARDSON. — Il est nécessaire de faire une hypothèse de ce genre, parce que, autrement, les difficultés mathématiques deviennent insurmontables. L'hypothèse faite semble légitime aussi longtemps que nous nous contentons de ne pas évaluer les grandeurs absolues des conductibilités. Elle équivaut à admettre que la série de passages est sans aucune relation avec les énergies

des états initiaux, ou bien, si une pareille relation existe, son effet disparaît en prenant la moyenne.

M. LORENTZ. — Dans votre équation $h\nu = \omega_2 - \omega_1$, les termes ω_2 et ω_1 représentent les énergies qui siègent dans les noyaux, c'est-à-dire les énergies de leur agitation calorifique. Or, si la température est uniforme, ω_1 et ω_2 sont égaux et le passage n'exigerait pas d'énergie du tout. Ne devrait-on pas penser plutôt à l'énergie *totale* des deux atomes.

M. RICHARDSON. — Je dois admettre que le passage photo-électrique d'un électron d'un atome à un autre est un phénomène dans lequel interviennent les énergies des deux atomes considérés en entier. Une hypothèse équivalente est celle-ci que, lorsqu'un électron vient occuper une orbite vacante dans un atome avec une énergie trop grande pour cette orbite, l'excès d'énergie qu'il doit perdre d'une façon ou d'une autre est cédé d'une manière inconnue à l'ensemble de tout l'atome. Une manière de voir plus simple, je pense, serait de supposer que l'excès d'énergie est émis par rayonnement.

M. SCHRÖDINGER. — M. Lorentz vient de signaler la difficulté qui consiste en ceci, que le quantum $h\nu$ de rayonnement, qui doit intervenir pour permettre à un électron de passer d'un atome A à un atome B, est supposé (et l'on *doit* le supposer pour obtenir le résultat désiré) égal à la différence d'énergie d'agitation thermique des deux *atomes*. On serait plutôt tenté de le prendre égal à la différence d'énergie des orbites des deux électrons. Cette difficulté me paraît, à moi aussi, bien grave et presque insurmontable. La seule image à laquelle je pourrais rattacher l'équation $h\nu = \omega_2 - \omega_1$ est la suivante : pour que le passage soit possible, il faut que les énergies thermiques des deux atomes soient égales entre elles. Le quantum $h\nu$ serait donc employé pour soulever, pour ainsi dire, l'atome A au niveau d'énergie thermique que l'atome B possède à cet instant. Mais je dois reconnaître que cette hypothèse semble peu vraisemblable.

M. BRIDGMAN. — Quelle est la signification du facteur c dans la formule de la conductibilité thermique ?

M. RICHARDSON. — $c \frac{dT}{dx}$ est égal à $\frac{dw}{dx}$; c est la chaleur spécifique de l'atome.

M. LINDEMANN. — Si je comprends bien, dans cette théorie la conductivité calorifique est proportionnelle à c . Cela n'est pourtant pas le cas dans les métaux.

M. RICHARDSON. — La conductivité calorifique contient c comme facteur linéaire. Je ne crois pas, cependant, que mes calculs s'appliquent à des températures basses, où la chaleur spécifique devient anormale, car je ne sais pas quelle est la probabilité qu'un atome ait une énergie déterminée dans ces conditions. M. Debye nous a dit comment l'énergie est répartie entre les diverses vibrations, mais comment est-elle distribuée entre les différents atomes ?

M. BAUER. — Dans le calcul de la moyenne pour le courant calorifique, avez-vous tenu compte de la variation du rayonnement noir avec la température. Il serait très curieux de retrouver la même fonction de T dans les deux cas.

M. RICHARDSON. — Dans le calcul du flux de chaleur, je n'ai pas tenu compte de $\frac{dF}{dT}$, mais il se fait que, par là, je ne néglige que des termes de degré supérieur à Δ^2 (1).

M. L. BRILLOUIN. — Il faudrait, pour bien traiter le problème, tenir compte du mécanisme inverse du mécanisme fondamental. M. Richardson ne paraît pas avoir considéré l'effet inverse; je ne comprends pas la possibilité, dans ces conditions, d'arriver à un équilibre statistique.

M. RICHARDSON. — J'ai considéré l'effet inverse, mais d'une

(1) Note ajoutée après la réunion. — J'ai constaté que la critique de M. Bauer est fondée et que la suppression de $\frac{dF}{dT}$ ne peut être justifiée de cette façon. Il y a, toutefois, d'autres raisons de penser que le résultat est valable; je compte les développer ailleurs.

façon grossière seulement. J'ai supposé que, dans le transfert qui a lieu par l'intermédiaire du rayonnement, l'énergie est transportée au second atome, mais que dans le processus inverse, l'énergie correspondante est rayonnée. Cette question devra être examinée de plus près.

M. RUTHERFORD. — A quel degré les électrons dont il s'agit dans votre théorie sont-ils liés dans les atomes, et quelles sont les valeurs nécessaires de ν ?

M. RICHARDSON. — Pour rendre compte de l'existence d'une conduction métallique, il est nécessaire d'admettre que, dans le passage d'un atome à un autre, les électrons n'ont à franchir que de très faibles seuils et, si l'on n'y regarde pas de trop près, du moins, il ne semble pas que la grandeur exacte du ν correspondant ait beaucoup d'importance. Dans le cas limite où le seuil disparaît complètement, nous aurions, à des températures suffisamment basses, $\omega_2 = \omega_1 = 0$ et $\nu = 0$ pour la plupart des atomes, ce qui nous offre la possibilité de rendre compte de la supraconductivité.

M. LINDEMANN. — Je ne vois pas comment, dans cette théorie, un métal se distingue d'un diélectrique. Il semble que la fréquence n'a pas d'importance et que seule intervient la différence des énergies ω_2 et ω_1 . Dans ce cas, évidemment, le diamant devrait conduire l'électricité aussi bien qu'un métal, et l'on sait que tel n'est pas le cas.

M. RICHARDSON. — A moins qu'il n'intervienne d'autres considérations que celles dont j'ai tenu compte, tous les éléments devraient être conducteurs. Mais pas les corps composés, car dans ceux-ci les électrons ont à franchir de grands seuils.

M. LORENTZ. — Je n'ai pas bien compris pourquoi, dans le cas d'une substance non métallique, l'énergie nécessaire pour le passage d'un électron d'un atome à un autre n'est pas simplement $\omega_2 - \omega_1$, comme dans un métal, mais se trouve augmentée de la grandeur ω_0 .

M. RICHARDSON. — Ce terme représente l'énergie qu'il faut

communiquer à l'électron pour le faire passer d'abord à l'orbite extérieure dans l'atome A, ce qu'il doit faire avant qu'il puisse entrer dans B. C'est ce que j'ai voulu indiquer dans la figure 6. Il est vrai que, lorsque l'électron retombe ensuite dans l'intérieur de B, cette énergie sera libérée sous une forme ou une autre, mais elle n'en sera pas moins nécessaire pour que le passage s'effectue. Au zéro absolu, il s'agirait seulement de cette énergie w_0 ; à des températures plus élevées la différence $w_2 - w_1$ s'y ajoutera.

M. JOFFÉ. — Comment pouvez-vous rendre compte de la différence entre le diamant et le graphite, dont l'un est isolant et l'autre conducteur ?

M. RICHARDSON. — Nous ne savons rien des orbites des électrons dans ces deux cas. Il se peut fort bien que dans le diamant, le w_0 correspondant aux orbites électroniques les plus éloignées soit grand, alors qu'il est inappréciable pour les orbites correspondantes dans le graphite.

M. LANGEVIN. — Dans sa théorie des conductibilités, M. Richardson fait tout dépendre des phénomènes photo-électriques. Je voudrais demander si l'émission thermionique ne serait pas de même origine. Pour en juger, nous devrions connaître la densité du rayonnement noir dans le métal, qui peut être énorme, mais dont nous savons peu. Il y a trois ans, M. Richardson considérait l'effet photo-électrique comme insuffisant.

M. RICHARDSON. — Ce serait une grande simplification si l'émission thermionique pouvait être expliquée entièrement par cet effet, mais l'ordre de grandeur de cette émission est trop élevé pour cela. D'ailleurs, comment évaluer la densité de radiation qui existe dans le métal ?

M. LANGEVIN. — La densité du rayonnement est inversement proportionnelle au cube de la vitesse des rayons, mais quelle vitesse choisir ?

M. Richardson fait-il une hypothèse sur la densité du rayonnement dans le métal ?

M. RICHARDSON. — Dans mes calculs de l'émission thermionique résultant de l'action photo-électrique du rayonnement du corps noir, j'ai supposé que la vitesse à laquelle M. Langevin fait allusion est égale à la vitesse c dans l'air, divisée par la partie réelle de l'indice de réfraction complexe du métal pour la lumière de la fréquence en question. C'est là une matière dans laquelle je ne me sens pas suffisamment compétent, et si quelqu'un peut suggérer une autre idée, qui conduirait à une densité de rayonnement interne suffisamment grande pour expliquer l'émission thermionique comme un effet photo-électrique, je l'accueillerais certainement avec plaisir.

M. LINDEMANN. — L'accroissement de la densité du rayonnement ne peut pas, de loin, être suffisant. Un facteur d'un millier à un million serait nécessaire, et l'indice de réfraction peut difficilement suffire à augmenter la densité du rayonnement dans un tel rapport.

M. L. BRILLOUIN. — Il semble raisonnable de compter comme énergie électromagnétique toute l'énergie d'agitation thermique; on sait, en effet, que les forces élastiques sont les résidus des forces électriques entre atomes voisins, et la masse peut être considérée comme d'origine électromagnétique. Toute l'énergie thermique présente dans la matière serait donc, en dernière analyse, électromagnétique; cela donnerait une densité de rayonnement énormément plus élevée que dans le vide (corps noir).

M. RICHARDSON. — En admettant avec M. Debye une limite des fréquences, il n'y aurait pas de fréquences assez élevées. D'après Debye, pour la plupart des métaux, la fréquence limite est trop basse pour donner lieu à un effet photo-électrique.

M. L. BRILLOUIN. — La limitation brusque des fréquences de Debye ne peut être prise que comme un procédé de calcul, et ne représente qu'une approximation assez grossière; il semble pourtant certain qu'à des fréquences notablement supérieures aux fréquences limites de Debye, la densité d'énergie deviendra très faible et du même ordre de grandeur que dans le vide.

LA

STRUCTURE INTERNE DES ALLIAGES

PAR M. W. ROSENHAIN.

Ce que l'on a découvert au sujet des propriétés des métaux et des alliages constitue un ensemble de faits prodigieusement nombreux. Et non seulement les faits sont très nombreux, mais il est encore extrêmement difficile de les interpréter et de les classer. En ce moment ils constituent réellement un dédale. La question se pose évidemment de savoir s'il y a moyen d'en trouver la clef ? Pourrons-nous y discerner un plan ? Pourrons-nous découvrir quelques principes qui unifieront et relieront tous ces faits, et concilieront, si possible, les théories extrêmement disparates qui ont été forgées pour les expliquer ?

Il n'y aurait peut-être aucun espoir de trouver une pareille clef, si nous n'avions pas la connaissance de la structure interne de la matière cristalline, qui nous a été fournie par l'étude au moyen des rayons X. Cette étude permit tout d'abord de vérifier et de confirmer ce que le métallurgiste avait appris jusqu'ici, au sujet du caractère cristallin des métaux, par des méthodes plus grossières et plus pénibles ; mais elle fournit ensuite des résultats que la méthode d'examen microscopique, employée auparavant, n'avait pas su donner. Elle nous montra en premier lieu le détail de la structure atomique des cristaux des métaux purs. L'analyse par les rayons X nous a fait connaître en détail la structure cristalline d'un grand nombre de métaux purs, si pas de tous. Ceci constitue déjà un très beau succès, qui nous permet de comprendre plusieurs des propriétés des métaux purs. Mais nous devons aller plus loin. La plupart des métallurgistes s'intéressent plus aux alliages qu'aux métaux et,

en règle générale, les alliages ne sont pas formés de constituants qui sont eux-mêmes des métaux purs; ils consistent essentiellement en des solutions solides ou des composés de métaux et sont formés d'agrégats de l'un de ces deux corps ou de tous deux sous diverses formes cristallines.

Si la connaissance de la structure interne des cristaux peut nous aider à éclaircir le fouillis confus de données relatives aux alliages, nous devons découvrir non seulement la structure interne des métaux purs, mais aussi celle des solutions et composés solides. Je pense qu'il est possible de trouver la clef du labyrinthe par certaines considérations que je me propose d'exposer. Elles peuvent paraître assez spéculatives, mais je vous ferai remarquer qu'il m'a été possible de tirer des conséquences de ces considérations, spéculatives à première vue, et vous verrez que ces conséquences, soumises au contrôle expérimental, se vérifient d'une manière frappante.

L'analyse par rayons X apprend que dans chaque cristal isolé les atomes sont disposés en un réseau spatial. Pour autant que nous sachions, la régularité du réseau d'un métal pur n'est troublée que par le mouvement oscillatoire thermique des atomes. Mais nous avons à nous demander ce que devient le réseau atomique lorsque nous avons affaire non pas à un métal pur, mais à un des constituants d'un alliage, à une solution solide par exemple. Nous pouvons nous représenter de trois façons la constitution d'une solution solide. Constatons d'abord le fait qu'une solution solide forme des cristaux qui, par leur aspect et leurs propriétés, ressemblent très fort à des cristaux de métaux purs. Ils offrent tant de ressemblance avec les cristaux du métal générateur — le métal qui constitue la plus grande partie de la masse (dans la suite je l'appellerai le solvant) — que l'on ne peut s'empêcher de commencer par supposer que le cristal doit avoir essentiellement une constitution et une structure interne fort semblables à celles du cristal du solvant lui-même. Nous savons donc que dans une solution solide nous devons avoir affaire à une organisation unique, copiée à peu près sur celle du cristal du métal pur, et ce qu'il nous faut savoir c'est où sont placés les atomes du métal dissous? Or, ces atomes peuvent être situés de trois façons différentes.

réseau, c'est-à-dire la grandeur du côté des cubes du réseau. Si nous connaissons la constante du réseau d'une solution solide ainsi que sa concentration — c'est-à-dire la proportion dans laquelle les atomes étrangers sont présents —, nous pouvons déduire des poids connus de ces atomes ce que doit être la densité de l'alliage, et nous pouvons comparer le résultat de ce calcul avec la densité mesurée et voir s'il s'accorde avec l'observation, ou si la densité déduite de l'hypothèse que les atomes étrangers sont introduits entre les autres, de manière à dilater le réseau — cette hypothèse aussi peut être soumise au calcul —, s'accorde mieux.

Les premiers calculs de cette espèce, faits dans ce but, ont été effectués tout récemment, sur ma proposition, par deux de mes collègues du National Physical Laboratory, MM. Owen et Preston, et les résultats sont tout à fait concluants, je pense. Le système sur lequel ont porté leurs calculs est le système cuivre-aluminium; ils ont déterminé les constantes aux deux bouts de ce système. Au bout cuivre, dans les alliages riches en ce dernier métal, nous avons une solubilité d'environ 7 pour 100 en

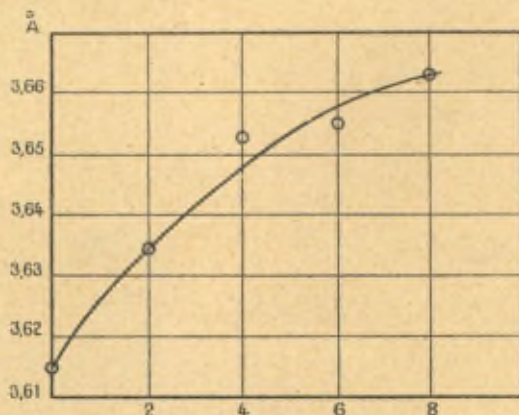


Fig. 1.

poids ou, en nombre rond, d'environ 12 atomes pour 100, et jusqu'à cette limite le changement du paramètre du réseau peut être mesuré.

La figure 1 représente les résultats obtenus. Le pourcentage

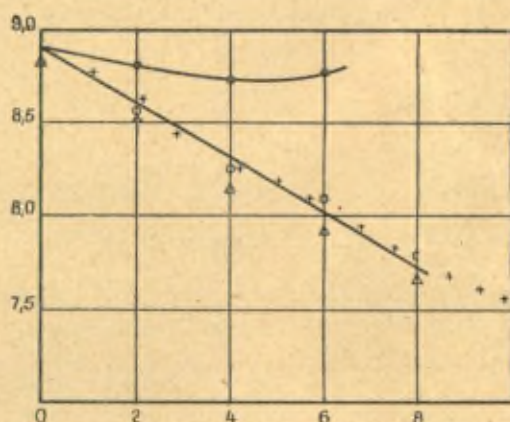
Tout d'abord nous pourrions les concevoir comme formant de petits fragments cristallins indépendants, disséminés à travers l'organisation cristalline du solvant. C'est là l'idée exprimée le plus clairement, peut-être, mais d'une façon qui prête à malentendu, par le terme « cristaux mixtes », et pendant quelque temps l'opinion a été exprimée sérieusement par quelques métallurgistes que des solutions solides sont constituées de cette manière. Mais on peut dire formellement, en s'appuyant sur des preuves que je vais fournir, qu'une pareille constitution n'existe pas. L'analyse par les rayons X l'exclut nettement et absolument de nos considérations.

La seconde possibilité, c'est que les atomes étrangers sont introduits dans les interstices entre les atomes du réseau. Or, s'ils l'étaient, nous devrions constater une perturbation de ce réseau. Il n'y a pas de place pour des atomes ayant à peu près la même grosseur que ceux du métal générateur, dans les intervalles que ces atomes peuvent laisser entre eux dans leur réseau spatial. Ces atomes devraient donc être refoulés, et refoulés dans une forte mesure, une mesure que nous pouvons calculer exactement en partant de la densité de la solution solide.

La troisième possibilité est celle-ci, qu'au lieu d'être introduits dans les interstices entre les atomes du réseau, les atomes dissous prennent la place de quelques-uns des atomes dans le réseau spatial du solvant même, c'est-à-dire qu'en réalité les nœuds du réseau spatial sont occupés d'une façon plus ou moins indéterminée par des atomes des deux espèces. Dans l'état d'équilibre les atomes dissous seraient évidemment distribués, dans ce cas, d'une façon plus ou moins uniforme à travers le réseau. En définitive ils tendraient même à se distribuer d'une façon géométriquement uniforme.

Il est possible de contrôler l'exactitude de ces deux explications admissibles par des mesures faites sur le spectre des rayons X fourni par un cristal d'une solution solide ou par un agrégat de pareils cristaux en appliquant les méthodes dont nous disposons actuellement, et il est possible aussi de trouver exactement la constante — ou le paramètre, comme on l'appelle — de ce réseau de la solution solide. La constante dont nous parlons généralement dans ces questions, est la dimension de l'élément cubique du

en poids de l'aluminium est porté en abscisses jusqu'à 8 pour 100 et le paramètre du réseau (en unités Angström) est porté en ordonnées. Il existe un changement, qui est rapide au début mais se ralentit graduellement. En calculant au moyen de ces données les densités d'après les deux manières de voir possibles, on obtient des résultats qui sont représentés figure 2, où la composition de



- + Valeurs de la densité déterminées par Carpenter.
- o Valeurs mesurées sur les échantillons employés.
- Δ Densité calculée d'après la théorie de substitution.
- Densité calculée d'après la théorie d'interposition.

Fig. 2.

l'alliage est également portée en abscisses, la densité en ordonnées. Les densités calculées d'après la théorie de substitution y sont comparées aux valeurs des densités de ces alliages obtenues par mesure directe. Les triangles indiquent les valeurs calculées à partir des données fournies par l'analyse aux rayons X. Les autres points (croix) sont ceux donnés par Carpenter et Edwards ⁽¹⁾, et il y a une troisième série de points (ronds), obtenus par des mesures directes sur les échantillons employés. Les densités calculées d'après la théorie interstitielle donnent la courbe supérieure. Il ne saurait y avoir le moindre doute quant au résultat qui s'accorde le mieux avec les faits.

⁽¹⁾ CARPENTER and EDWARDS, *Eighth Report to the Alloys Research Committee of the Institute of Mechanical Engineers*, 1906.

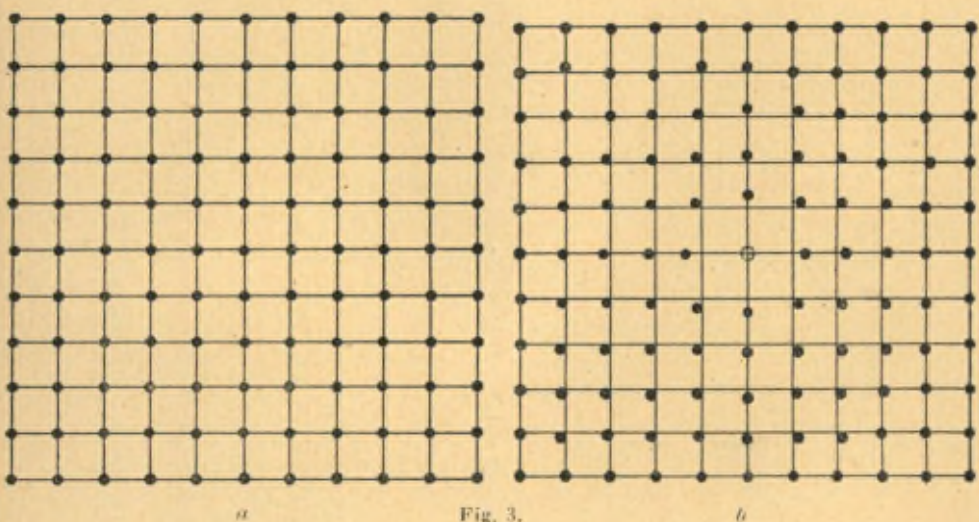
Ensuite, des mesures ont été faites sur un grand nombre d'autres systèmes de solutions solides en Amérique, notamment par Mc Keehan, Bain et plusieurs autres auteurs, et, bien que ceux-ci n'aient pas à proprement parler mesuré la densité de leurs échantillons, il est évident, par l'ordre de grandeur qu'ils trouvent pour la dilatation du réseau, que ce n'est pas la théorie d'interposition, mais la théorie de substitution qui est la bonne. On ne saurait en douter en ce qui concerne un grand nombre de systèmes métalliques. Nous ne savons pas si la règle est générale et si elle s'applique, par exemple, au cas où il s'agit d'un très petit atome, comme celui d'hydrogène. Lorsque l'hydrogène passe en solution solide dans le cristal, nous ne savons pas encore s'il se substitue à la place d'un des atomes ou s'il s'engage entre ceux-ci. On ne saurait dire avec certitude si l'un ou l'autre mode de pénétration est le seul possible, mais il est bien prouvé expérimentalement que dans tous les systèmes intermétalliques ordinaires c'est la théorie de substitution qui doit être admise. Cette théorie est actuellement admise tacitement comme la seule possible par un grand nombre d'auteurs. Tammann, par exemple, dans une série de mémoires, fort importants, sur les propriétés des solutions solides, etc. (1), a admis l'hypothèse de substitution, et Bain et bien d'autres encore ont fait de même, mais je pense que la preuve quantitative certaine est ce qu'il y a de plus important.

Or, si nous admettons l'exactitude de la théorie de substitution pour les systèmes métalliques (et l'exception doit encore être trouvée), nous pouvons en tirer certaines conséquences. Il y a deux principes fondamentaux que je désire établir, tous deux à peu près évidents, je pense, et dont l'un peut être démontré avec certitude. Le premier, c'est que là où un atome étranger est intercalé dans un réseau spatial il ne peut pas remplir parfaitement l'espace primitivement occupé par l'atome qu'il a remplacé; il peut le remplir incomplètement ou le dépasser, mais de toute façon il n'exercera pas sur les atomes voisins exactement la même poussée ou la même traction qu'un des atomes originaux.

Considérons, par exemple, un plan déterminé dans un réseau cubique — un des plans de l'octaèdre, dans lesquels la disposition

(1) TAMMANN, *Zeitschr. f. anorg. und allgem. Chemie*, juillet 1919.

est tout à fait régulière — et supposons qu'un pareil plan soit occupé par des atomes situés aux angles des carrés, de la manière représentée par la figure 3 *a*. Cette figure représente un réseau



tout à fait normal, sans distorsion, où les atomes sont placés aux coins des carrés. Chacun de ces atomes est tenu en équilibre dans cette position, ou plutôt dans cette position moyenne; les atomes sont toujours en vibration et c'est aux positions moyennes que je songe, quand je parle simplement de « position » de l'atome. Un tel atome est tenu en place par l'équilibre des tractions exercées sur lui par les divers liens qui l'unissent à ses voisins. D'une manière générale, dans un réseau cubique de cette espèce, il y a six voisins et dans quelques cas il peut y en avoir douze. De toutes façons c'est un système parfaitement équilibré. Si l'un des atomes est différent et exerce sur ses voisins une autre espèce de traction, de grandeur différente, l'atome ainsi tiré ne peut conserver la même position d'équilibre. La position moyenne de l'atome doit s'écarter dans l'une ou l'autre direction de cette position géométrique déterminée au coin du carré. Si la traction est plus forte et si l'atome remplaçant l'atome primitif est plus petit, cet atome peut être déplacé dans un certain sens; dans un grand nombre d'autres cas la traction exercée par l'atome étranger est plus

faible et par conséquent la traction qui résulte des actions des autres atomes déplace davantage l'atome « générateur » voisin. Mais il est impossible que cette déformation du réseau soit limitée à un seul atome. Elle doit s'étendre à un grand nombre d'entre eux. Je ne saurais dire le nombre des atomes qui en sont affectés, mais le résultat doit être une déformation dans le genre de celle indiquée par la figure 3 *b*, où l'atome étranger est représenté au centre de cet arrangement géométrique; on y voit comment la distorsion s'étend dans le réseau tout autour.

C'est là, assurément, une représentation grossière, mais elle donne, je pense, à coup sûr une idée de la réalité physique. Toutefois, la déformation ne prend pas toujours ce caractère. Une distorsion de ce genre implique non seulement une dilatation du réseau dans le voisinage immédiat de l'atome étranger, mais encore une contraction à plus grande distance, et une contraction du réseau dans ces conditions signifie que la matière doit être compressible, au moins par endroits. Dans une matière dure, de faible compressibilité, la distorsion n'affecte pas cette forme-là. Au lieu d'une déformation considérable à un endroit déterminé du réseau on aurait un effet étendu. Il y aurait une espèce de large corridor s'étendant à travers le réseau, dans trois directions perpendiculaires entre elles, à partir des atomes étrangers, et en définitive ces corridors devraient dilater tout le réseau, de la manière indiquée par la figure 4.

Les positions primitives des atomes sont indiquées par les traits pleins et les positions nouvelles, dues à la distorsion, par les lignes pointillées. La différence entre les façons dont se comportent une matière dure et une matière molle se comprend comme suit: supposons que nous ayons un tas de feuilles de caoutchouc et un autre de plaques d'acier, et que nous placions entre les couches de chaque tas par endroits des grains d'acier; alors, dans le tas de feuilles de caoutchouc ces grains s'enroberont dans les couches en les déformant localement, et, si les couches sont étendues et les grains assez petits, il n'y aura pas de changement dans la distance moyenne entre les couches, telle qu'on peut la voir aux bords de la pile — ou du moins la différence sera très faible. Mais, si les petites particules sont placées entre des plaques d'acier planes, dans lesquelles elles ne produisent

que de tout petits enfoncements, alors la distance moyenne entre les plaques d'acier doit être considérablement augmentée. Il y a là une analogie avec la distorsion générale et locale du réseau par la présence d'un atome étranger; mais le réseau peut présenter une contraction aussi bien qu'une dilatation.

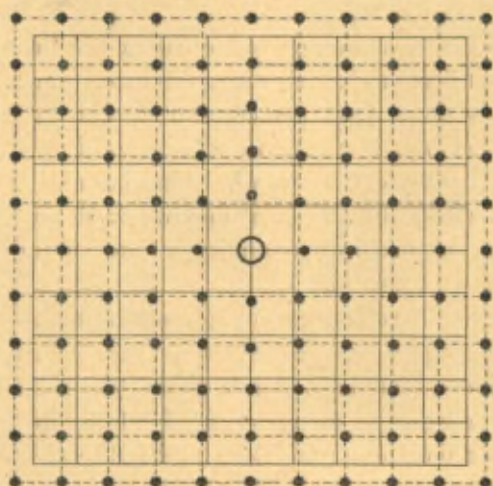


Fig. 4.

Le second principe sur lequel je désire attirer l'attention est celui-ci, qu'un réseau ne peut être étiré ni comprimé au delà d'une certaine limite, faible d'ailleurs, sans se rompre. Il y a deux raisons pour admettre une pareille idée. D'abord, une distorsion du réseau implique un emmagasinement d'énergie potentielle et la quantité d'énergie qui peut être accumulée dans le réseau sera limitée dans le cas où il existe une deuxième structure, différente de la structure primitive et présentant une énergie plus grande. Cette deuxième structure doit contenir une quantité d'énergie déterminée qui lui est propre et, si le contenu d'énergie du réseau dans son ensemble est augmenté au point de se rapprocher du contenu d'énergie de l'autre phase possible, il y a une tendance à ce que cette autre phase se forme à la moindre occasion.

Un réseau peut être étiré ou déformé de trois manières. D'abord

par dilatation thermique; en second lieu par l'introduction d'atomes étrangers; en troisième lieu par des tensions mécaniques. Lorsqu'un réseau est tendu jusqu'à la limite par la dilatation thermique il en résulte la fusion: le réseau se détruit et le cristal fond. Lorsqu'il est tendu jusqu'à la limite par l'introduction d'atomes étrangers le système se disloque et il se forme une autre phase cristalline. Lorsqu'il est tendu jusqu'à la limite par un effort mécanique, nous savons également que la limite d'élasticité est dépassée et il se produit un changement de phase.

Nous avons donc deux principes, l'un que la présence d'un atome étranger dans le réseau est une cause de distorsion, locale ou générale, l'autre que la mesure dans laquelle le réseau peut être déformé est limitée. On peut déduire de là toute une série de conséquences, permettant d'expliquer une grande partie des propriétés des alliages.

Considérons d'abord la question de la solubilité solide. Le nombre des atomes étrangers qui peuvent être introduits dans le réseau sera déterminé entièrement par le paramètre limite, c'est-à-dire par l'état dans lequel la distorsion atteint la limite dont le réseau est susceptible dans ces conditions particulières. C'est une autre façon de dire que la quantité d'énergie qui peut être emmagasinée dans une solution solide par accroissement de sa concentration est limitée d'une manière bien déterminée et cette limite sera atteinte d'autant plus tôt que la déformation produite par chaque atome dissous est plus grande.

Par conséquent, les atomes dont la solubilité est limitée seront ceux qui produisent la plus forte distorsion et inversement ceux qui ont une grande solubilité seront ceux qui produisent une faible distorsion. Je ferai cependant observer que la question de savoir si la déformation est locale ou générale n'est pas sans importance, car le maximum de déformation produit par un atome donné, s'il s'étend à tout le réseau, est beaucoup plus faible que la déformation produite à un endroit déterminé par un atome produisant un effet local concentré.

Quel sera l'effet de cette déformation sur les propriétés mécaniques du réseau? Nous savons qu'une déformation mécanique dans un réseau de cette espèce se produit par un phénomène de glissement. Les couches d'atomes glissent les unes sur les autres

dans des plans qui, dans le cas particulier du réseau cubique de l'espèce dont je parle, seront les plans de l'octaèdre. La facilité du glissement est déterminée par deux conditions qu'à vrai dire nous pouvons exprimer en une seule, en disant qu'elle est déterminée par l'uniformité de la distribution des atomes dans ces plans. Tout ce qui gêne cette uniformité gêne aussi la liberté du glissement. Ce qui, dans le réseau non distordu du métal pur, était une surface plane, ou plutôt une ligne droite, par exemple, devient, dans la solution solide, une ligne courbe présentant une bosse. La résistance au mouvement doit donc être plus grande le long de cette surface courbe que le long d'une surface plane. Les atomes doivent être poussés, pour ainsi dire, sur une colline, avant de pouvoir continuer à glisser. Le degré de résistance au glissement introduit par la présence des atomes dissous doit donc être une fonction du degré de distorsion qu'ils produisent. Il y a donc ici deux faits reliés entre eux de cette façon que la solubilité solide est déterminée par le degré de distorsion produit par l'atome et que la dureté aussi est déterminée par ce degré de distorsion, mais les deux facteurs agissent en des sens opposés. L'atome qui produit la plus grande déformation aura la solubilité la plus faible et le plus fort effet de dureté.

Nous devons donc nous attendre à trouver que dans les alliages les métaux ayant la solubilité solide la plus faible rendent l'alliage le plus dur. C'est là, en effet, le cas. Dans les alliages de cuivre l'addition de nickel et de manganèse augmente relativement peu la dureté. La solubilité est de 100 pour 100. Arrivant au zinc, qui a une solubilité de 30 pour 100 en poids ou environ 36 pour 100 en atomes-grammes, nous observons un effet beaucoup plus grand sur la dureté. L'aluminium, avec une solubilité atomique de 14 pour 100 environ, a un effet plus grand encore; c'est-à-dire qu'un petit pourcentage en aluminium durcit le cuivre au même degré qu'un plus grand pourcentage en zinc ou un pourcentage beaucoup plus grand en nickel; et finalement, dans le cas de l'étain, il y a un effet durcissant beaucoup plus rapide encore, uni à une solubilité atomique de 6.7 pour 100 environ. Dans leurs alliages avec l'aluminium, le zinc, le magnésium et le cuivre présentent des solubilités atomiques respectives de 15, 9 et 1.5 pour 100, et leur effet durcissant augmente dans le même ordre de succession.

La même règle s'applique, autant que je sache, à tous les alliages que nous connaissons.

Il y a donc un parallélisme frappant de deux genres de faits que sans ces considérations on ne pourrait pas relier.

Il y a plus. Là, où l'atome allié produit une distorsion locale violente, il est clair que dans son voisinage le paramètre maximum doit être bientôt atteint, tandis que, dans un métal dans lequel la distorsion s'étend au réseau tout entier, le paramètre maximum doit être atteint moins vite. Nous pouvons donc nous attendre à ce que le pouvoir de former des solutions solides soit une fonction de la dureté du métal. Et en effet, nous trouvons que ce sont les métaux durs — en même temps ceux qui ont un faible coefficient de dilatation et un point de fusion élevé — qui donnent de longues séries de solutions solides. Le fer, le nickel, le cobalt, le manganèse, le chrome, le tungstène et le molybdène tendent tous à former très librement des solutions solides; le cuivre le fait un peu moins librement, le zinc beaucoup moins et l'aluminium aussi moins librement. Les métaux mous, le plomb et l'étain, ne forment pratiquement pas de solutions solides.

Nous arrivons maintenant à la façon dont les métaux et les alliages se comportent au point de vue de la fusion. Lorsqu'un cristal pur qui a un réseau parfaitement uniforme et non déformé est chauffé et se dilate, la dilatation est uniforme dans toutes les directions, comme nous savons, dans le système cubique. Nous savons, par exemple, que le spectre des rayons X est exactement du même type pour un métal à haute température que pour le même métal examiné à basse température. Cela étant, qu'est-ce qui arrive ? Lorsque la dilatation est telle que le réseau est tendu à la limite, les atomes se séparent plus ou moins simultanément à travers tout le cristal et le cristal tout entier fond à une température bien déterminée. Considérons maintenant un cristal dans lequel le réseau est déformé par endroits ou d'une manière générale. Considérons d'abord le cas d'une distorsion locale. Si la température s'élève, le paramètre limite doit être atteint dans la région voisine d'un atome dissous bien avant qu'il le soit dans le reste du cristal. Il en résulte que la fusion doit commencer à une température plus basse dans les parties avoisinantes de l'atome dissous. Je ne parle que d'un seul atome, mais on doit se figurer

statistiquement un grand nombre d'atomes dissous. La fusion doit donc commencer dans les parties les plus fortement déformées du cristal bien avant que le tout commence à fondre et, à mesure que la température s'élève de plus en plus, les régions plus diluées du cristal, c'est-à-dire celles dans lesquelles les atomes dissous sont de plus en plus rares, seront portées graduellement à la dilatation limite et finalement tout le cristal sera fondu. Cette explication ne rend pas seulement compte de l'abaissement du point de congélation, mais encore de la différence de température entre le commencement et la fin de la fusion, ou bien de congélation, différence qu'on observe avec les alliages, mais pas avec les métaux purs. La différence de composition entre le solidus et le liquidus est simplement une question d'étendue de la déformation existant dans le réseau. On doit donc s'attendre à trouver, pour cette raison, que là où la solubilité solide est grande la distance entre le solidus et le liquidus ne doit pas être très considérable, mais que là où la solubilité solide est faible, particulièrement dans le cas des métaux mous, où la distorsion est purement locale, il doit y avoir une grande distance entre le solidus et le liquidus; et l'expérience vérifie immédiatement cette conclusion. Dans les solutions solides continues à travers tout le système, comme dans le cas cuivre-nickel, il n'y a qu'une toute petite distance entre le solidus et le liquidus, alors que dans un système à point eutectique, de solubilité mutuelle des deux constituants limitée, il y a une différence de composition considérable entre le solidus et le liquidus, exactement comme ces considérations le font prévoir.

Cela est bien illustré par la figure 5, qui représente un diagramme typique d'une partie d'un système à point eutectique (1). Ici le

(1) Il convient, peut-être, de rappeler ici en quelques mots la signification du diagramme de la figure 5. Il s'agit des phases liquides et solides d'un système à deux constituants. Les abscisses représentent la composition, le point A se rapportant au premier constituant pur et le point B au deuxième. Les ordonnées représentent la température, AX étant la température de fusion de A et BZ celle de B.

Deux points des lignes XP et XY situés à la même hauteur, indiquent les compositions d'une phase solide (XP) et d'une phase liquide (XY) qui peuvent coexister à la température correspondant à ce niveau, de sorte que l'écart entre XP et XY, dans le sens horizontal, fait connaître la « distance entre

solidus s'écarte fort du liquidus, alors que dans un système à solution solide ils diffèrent à peine. Dans le système cuivre-aluminium nous avons aux deux bouts des exemples de ces deux espèces.

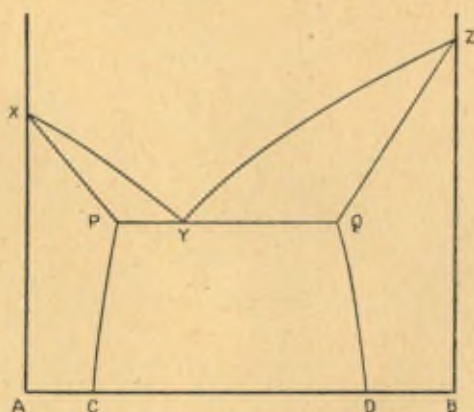


Fig. 5.

Du côté du cuivre nous avons un intervalle de solution solide de longueur considérable, avec un très faible abaissement du point de congélation et une très petite distance entre le solidus et le liquidus. Nous devons en conclure que la distorsion du réseau est

le solide et le liquide ». D'autre part, une ligne verticale tirée à gauche de P apprend ce qui se passe lorsqu'une phase liquide est solidifiée par abaissement de la température. Il s'en sépare une phase solide, dont la quantité va en augmentant de plus en plus. A chaque instant, la composition de cette phase solide et celle du liquide restant peuvent être lues sur le diagramme. Dans le cours de la solidification, ces compositions sont différentes, mais à la fin, arrivé sur la ligne XP, on aboutit à une phase solide de la même composition que le liquide par lequel on a commencé.

Les lignes ZQ et ZY ont une signification analogue à celle de XP et de XY, et Y est le point eutectique; il indique l'équilibre entre trois phases, l'une liquide, Y, et les deux autres solides, P et Q. Notons encore que les points des domaines XPCA et ZQDB représentent des phases solides homogènes, de même qu'un point situé au-dessus de XYZ représente un liquide homogène. Les points des trois autres domaines qu'on voit sur le diagramme représentent tous des complexes formés de deux phases coexistantes. Pour le domaine PQDC ces deux phases sont les solides indiqués par les points de PC et de QD qui se trouvent au même niveau.

plutôt générale que locale. Du côté de l'aluminium, au contraire, nous trouvons une faible solubilité solide et une grande distance entre le solidus et le liquidus. Là nous devons nous attendre à trouver non pas une dilatation générale du réseau, mais simplement une déformation locale. Je pense qu'il ne doit pas être possible de mesurer ni de déceler une déformation locale par nos méthodes actuelles d'analyse par rayons X. Ces méthodes nous donnent plutôt un paramètre moyen du réseau que le maximum ou le minimum. Par conséquent, les mesures d'Owen et Preston, alors qu'elles démontrent la distorsion générale du réseau du côté cuivre du système, ne montrent pratiquement pas de changement du paramètre moyen du réseau du côté de l'aluminium, ce qui, encore une fois, est exactement d'accord avec les prévisions.

Il y a une autre conclusion très intéressante à tirer de nos raisonnements. Supposons que nous ayons un réseau dans lequel l'effet de l'élément formant alliage n'est pas de produire une dilatation, mais une contraction; qu'est-ce qui doit arriver alors? Si notre manière de voir est exacte, le point de fusion doit s'élever et le premier liquide formé par fusion doit contenir *moins* d'atomes dissous que l'alliage en contient en moyenne, alors que dans le cas ordinaire le liquide contient, ainsi que l'exige notre manière de voir, *plus* d'atomes dissous que l'alliage moyen. Quand j'arrivai pour la première fois à cette conclusion, on n'avait pas encore fait par les rayons X l'étude d'une solution solide complète; or, dans les cas cuivre-nickel et argent-palladium, ainsi que pour les alliages de tungstène et de molybdène, il était facile de prédire d'après ces considérations une *contraction* du réseau. La première mesure, tout à fait indépendante de toute suggestion de ma part, fut publiée par Mc Keehan en Amérique (1). Le réseau palladium-argent, mesuré par cet auteur, présentait exactement le degré de contraction attendu, correspondant à l'élévation du point de fusion de l'argent au palladium. Le système nickel-cuivre, examiné ensuite par Owen et Preston, montre exactement la même chose. Plusieurs autres systèmes ont été mesurés depuis et tous sont d'accord avec l'idée que là où il y a élévation du point

(1) *Phys. Rev.*, 2^e série, t. XX, n^o 5, p. 424.

de fusion, il y a contraction du réseau et que là où il y a abaissement, il y a dilatation, locale ou générale.

Voici encore une conclusion qui offre de l'intérêt. Si nous considérons un solide et un liquide en équilibre l'un avec l'autre, nous arrivons à quelques résultats intéressants. Prenons un alliage dont la composition est représentée par la droite verticale 1, 2, 3, 4, 5 de la figure 6 et considérons-le à la température

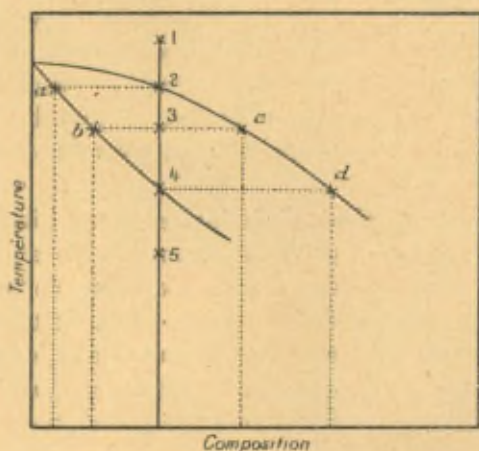


Fig. 6.

du point 3. L'alliage sera en partie solide et en partie liquide; la composition du solide correspondra à la droite abaissée du point *b* sur l'axe représentant la composition et celle du liquide à la droite abaissée du point *c*. Cela signifie que, conformément à sa concentration, le réseau de cette solution solide s'est dilaté exactement jusqu'à la limite compatible avec son existence en équilibre avec ce liquide à cette température. Qu'arrive-t-il lorsqu'on ajoute plus d'atomes dissous au liquide? La composition de l'alliage est évidemment changée dans l'ensemble, mais une partie du solide fond; en d'autres termes, le liquide se dilue jusqu'à ce que le même rapport entre les concentrations du solide et du liquide soit obtenu.

La raison pour laquelle le solide fond dans ces circonstances peut s'exprimer de la manière suivante: la pression des atomes dissous dans le liquide est augmentée, de sorte que dans l'échange

d'atomes qui se produit à la surface de séparation entre le réseau solide et le liquide, il rentre dans le réseau plus d'atomes dissous qu'il n'y en avait auparavant. Il en résulte une plus forte dilatation de la couche extérieure du réseau par suite de l'effet déformateur de ces atomes additionnels et cette couche extérieure se disloque parce qu'elle est alors dilatée au delà de la limite de stabilité. Ce processus continue jusqu'à ce que la concentration des atomes dans le liquide soit ramenée à ce qu'elle est dans le cas d'équilibre. C'est là une remarque tout à fait générale. Elle ne s'applique pas seulement à des métaux en équilibre avec leurs fontes, mais à tout cristal solide en équilibre avec un liquide. Je pense qu'elle contient le germe de l'explication de la manière dont se produit la dissolution, en d'autres termes que l'un des mécanismes par lesquels la solution se produit est l'introduction d'un élément dans le réseau du solide — cet élément pouvant être un atome, un ion ou une molécule du liquide —, ce qui déforme et rompt le réseau solide, qui passe ainsi en solution. C'est là une question qui ouvre des points de vue de chimie physique générale, dont je ne parlerai toutefois pas ici.

Je ne puis m'arrêter que très brièvement à la seconde méthode de rupture du réseau, la rupture par l'effet d'une tension. Il n'y a pas à douter du fait que si le réseau est déformé élastiquement sous l'action d'une tension, le paramètre limite doit être atteint à un certain moment, qui est celui de la rupture élastique. Je pense que nous sommes en droit de conclure de nos deux autres cas que nous devons nous attendre à ce que la dislocation du réseau conduise à la production d'une nouvelle phase, et cette nouvelle phase n'est autre chose qu'une copie du liquide surfondu, parce qu'elle est essentiellement formée d'atomes reliés d'une manière irrégulière — ils ne sauraient se grouper régulièrement parce qu'ils n'ont pas assez de place pour le faire —, certaines de leurs liaisons de cohésion n'étant pas satisfaites, de sorte que tout le système est moins serré que dans la disposition cristalline. Cela correspond tout à fait à notre conception antérieure de la matière amorphe formée par déformation et je pense que nous avons ici une très bonne analogie pour nous guider dans la représentation de la manière dont une pareille matière doit se former. Qu'un phénomène de ce genre a lieu, nous le savons par l'absorp-

tion de chaleur qui accompagne, comme on sait, une déformation plastique. Nous savons qu'il doit se produire un changement de phase, parce qu'une quantité déterminée de chaleur est absorbée et devient latente dans ces conditions — une quantité de chaleur trop grande pour qu'on puisse en rendre compte par un emmagasinement interne d'énergie due à la tension élastique. De cela encore je ne puis parler ici.

Une autre conséquence encore de cette théorie, qu'il n'est peut-être pas sans intérêt de mentionner, c'est qu'elle offre une possibilité d'expliquer la diffusion dans un cristal. La diffusion dans un système d'atomes disposés suivant des réseaux avec des interstices trop petits pour permettre l'interposition d'autres atomes, ou la permutation facile d'atomes, a toujours été un phénomène quelque peu énigmatique; mais nous savons qu'un glissement des atomes le long des plans du réseau peut se produire assez aisément sous l'effet d'une tension. Quand la température s'élève, la tension nécessaire pour produire le glissement devient de plus en plus faible, en partie parce que la production de la seconde phase possible devient de plus en plus facile. Il ne doit donc pas être nécessaire d'appliquer une tension bien grande pour produire un mouvement de couches d'atomes lorsque le métal est chauffé; mais pour la diffusion il ne faut pas un mouvement de couches, mais seulement de rangées, et encore celles-ci ne doivent-elles se déplacer que d'un pas à la fois. L'idée que j'ai émise autrefois, c'est que la diffusion se produit par le mouvement de rangées d'atomes dans une seule direction sous l'action de la tension produite dans le réseau par la distorsion due à une haute concentration des atomes dissous dans une région du cristal et une faible concentration dans une autre. Langmuir, entre autres, a fait observer que la tension initiale nécessaire pour déplacer toute une rangée d'atomes dans un gros cristal, où il faudrait faire mouvoir des millions d'atomes à la fois, serait relativement considérable, et il a exprimé la pensée que ce qui arrive n'est pas le mouvement d'une rangée directement à travers toute l'étendue du cristal, mais plutôt un mouvement simultané de diverses rangées dans diverses directions, de manière à produire une espèce de circulation. Le mouvement simultané d'une rangée vers le haut, d'une autre dans un sens horizontal, d'une troisième dans

un sens horizontal encore et de la quatrième vers le bas constituerait une espèce de « jeu des quatre coins » avec des règles très limitées, un jeu qui aboutirait cependant à une distribution uniforme des atomes dissous.

Cette théorie de la diffusion, sous sa forme originale ou modifiée, conduit à une conséquence intéressante. Si cette théorie est exacte, le mécanisme de la diffusion est un mécanisme de glissement, de plasticité, et nous pourrions nous attendre à voir une diffusion facile se limiter à des métaux plastiques. Or, cela est effectivement le cas. Dans des cristaux de sels inorganiques, par exemple, qui forment aussi des systèmes de solutions solides, la diffusion est lente, si pas impossible. Elle se produit avec la plus grande difficulté et seulement à des températures très voisines du point de fusion, tandis qu'elle a lieu aisément en particulier dans les métaux ductiles et alors, dans certains cas, même à la température ordinaire. C'est là une conséquence très frappante de cette représentation de la nature de la diffusion, et elle a été confirmée par des recherches récentes.

En premier lieu, une étude récente des alliages du bismuth et de l'antimoine, publiée dans le *Journal of the Institute of Metals* ⁽¹⁾, a appris que dans ces métaux et dans leurs alliages la diffusion est extrêmement lente. J'ai déjà dit que le bismuth et l'antimoine sont des métaux dont la structure cristalline offre une symétrie d'ordre inférieur à celle des systèmes cubique ou hexagonal, de sorte que leur manque de ductilité et leur résistance à la diffusion sont tout à fait d'accord avec ce qu'exige la présente théorie. Mais un résultat plus frappant encore est celui obtenu par Gröh et Hevesy ⁽²⁾, qui cherchèrent à mesurer ce qu'ils ont appelé « l'auto-diffusion » du plomb en faisant usage d'un des isotopes radioactifs de ce métal. D'après ce qu'on pourrait appeler la théorie « cinétique » de la structure de la matière solide, on pourrait supposer qu'il doit y avoir, à toutes les températures tant soit peu éloignées du zéro absolu, une permutation d'atomes dans les cristaux et dans tout l'agrégat cristallin constituant une pièce métallique. Si cette permutation se produit réel-

(1) *Journ. of the Inst. of Metals*, n° 2, t. 28, 1922, p. 421.

(2) GRÖH et HEVESY, *Ann. d. Phys.*, 4^e série, t. 63, 1921, p. 200-201.

lément entre atomes d'une seule espèce, on doit s'attendre à ce qu'il existe une vitesse d'auto-diffusion appréciable, c'est-à-dire de la diffusion d'atomes d'une espèce déterminée à travers leurs congénères. C'est à quoi Gróh et Hevesy s'étaient évidemment attendus et ils ont exprimé leur grand étonnement de trouver que la vitesse de diffusion du plomb dans le plomb (un isotope dans un autre) est pratiquement nulle, alors que la diffusion de l'or dans le plomb, mesurée par Roberts-Austen, est bien appréciable. Or, d'après la théorie de la structure des solutions solides et du mécanisme de la diffusion proposée ici, ce résultat est exactement celui que l'on doit prévoir. Les atomes d'un isotope sont tellement semblables à ceux d'un autre qu'il ne peut exister de déformation notable du réseau; il ne saurait donc y avoir une tension tendant à produire un glissement dans les rangées d'atomes et par conséquent il ne peut pas se produire de diffusion.

Je voudrais considérer maintenant la question qui, du point de vue de la présente conférence, est la plus importante : qu'est-ce que la théorie de la déformation du réseau apprend au sujet du problème de la conductibilité de l'électricité dans les métaux et les alliages? Je ne me propose pas de m'occuper en détail des théories de la conductibilité électrique, mais je baserai mes idées sur le trait commun à toutes ou à la plupart d'entre elles, à savoir que d'une façon ou d'une autre des électrons cheminent à travers le réseau du cristal. Il se peut qu'ils cheminent en constituant des courants, ou bien, conformément à la théorie de Lindemann, en formant un réseau d'électrons qui se meut indépendamment, ou plus ou moins indépendamment, du réseau cristallin; enfin ils pourraient passer à côté ou même au travers des atomes. Quel que soit le véritable mécanisme du transport, la théorie de la déformation du réseau donne une explication du fait que ce transport s'effectue plus aisément dans un métal pur à basse température que dans un alliage ou dans un métal pur à température élevée.

Pour comprendre la façon dont la déformation du réseau, provenant d'une agitation thermique des atomes ou de la présence dans le réseau d'atomes étrangers produisant une distorsion, nous pouvons recourir à une analogie mécanique bien simple.

Imaginons une rangée de sphères ou boules élastiques lisses, juxtaposées suivant une ligne droite sur une surface unie ou tenues en contact de toute autre façon suivant une ligne droite. Dès qu'une impulsion est donnée à l'une des extrémités d'une pareille rangée, cette impulsion doit se transmettre à travers la rangée avec la vitesse du mouvement ondulatoire dans la matière élastique et arrivée au bout l'impulsion doit encore être communiquée sans diminution à la dernière boule, qui s'échappera ou tendra à s'échapper avec l'énergie fournie par l'impulsion initiale. Mais, si l'on intercale dans la rangée une boule plus grande, de telle façon que son centre ne se trouve pas sur la ligne des centres de la file, ainsi que le représente la seconde ligne de la figure 7, alors, lorsque

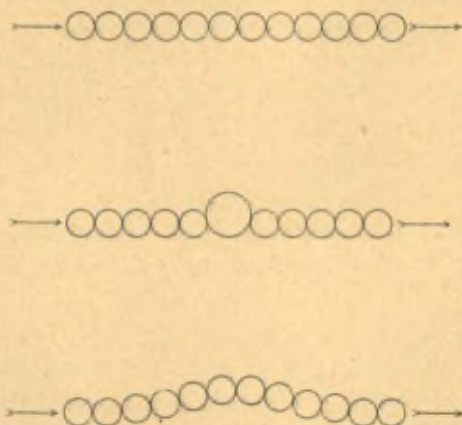


Fig. 7.

l'impulsion arrive au point de contact de la dernière boule de dimensions normales et de la grande, la force ne peut plus continuer à se transmettre dans la direction de la file de boules et il s'introduit une composante latérale. Celle-ci transforme une partie de l'énergie longitudinale de l'impulsion initiale en un mouvement latéral, qui peut être une oscillation transversale. Il en résulte qu'une partie de l'énergie de l'impulsion primitive est dissipée en route et la boule terminale de la rangée devra s'éloigner avec une énergie réduite. On arrive à des conséquences semblables lorsque la rangée de boules est courbe ou irrégulière, ainsi que cela est figuré dans la troisième ligne de la figure 7.

Reportons maintenant nos idées de cette analogie à la structure d'un cristal métallique unique; nous voyons alors qu'au zéro absolu nous trouverions dans le cristal des rangées d'atomes disposées suivant des lignes parfaitement droites et se comportant, pour ce qui concerne la transmission d'une impulsion, comme une file rectiligne de sphères semblables. Quelle que soit la nature de l'impulsion transmise à travers une rangée d'atomes lorsqu'un électron est introduit à l'un des bouts et que — à peu près au même instant — un autre électron est expulsé à l'autre bout, il est clair que l'impulsion ne peut être transmise sans perte d'énergie que si les atomes sont disposés parfaitement en ligne droite. Même dans un métal pur, lorsque la température est au-dessus du zéro absolu, des oscillations thermiques doivent troubler dans une certaine mesure l'alignement exact des files d'atomes dans chaque cristal. Il en résulte que si des impulsions sont transmises à travers des files ainsi perturbées, des forces latérales sont mises en jeu, donnant lieu à des oscillations latérales de quelques-uns des atomes, si pas de tous. Cela revient à dire qu'une partie de l'énergie électrique est transformée en vibrations thermiques des atomes et que, par conséquent, l'énergie potentielle de l'électron quittant le bout de la rangée sera moindre que celle de l'électron entrant par l'extrémité la plus rapprochée. Ces considérations rendent compte facilement de l'augmentation de la résistance électrique avec la température. Elles suggèrent aussi une explication de quelques-uns des phénomènes de supraconductibilité qui se produisent à des températures voisines du zéro absolu. Ces phénomènes sont simplement une conséquence du parfait alignement des atomes dans leur réseau, lorsque l'amplitude des vibrations thermiques devient nulle. La raison pour laquelle la supraconductibilité se produit déjà à une température notablement supérieure au zéro absolu doit, dans nos idées, être cherchée dans le fait qu'il suffit de refroidir le métal à une température à laquelle il y a à chaque instant une rangée d'atomes, au moins, parfaitement rectiligne. Une seule rangée d'atomes parfaitement alignée a une conductibilité électrique infiniment grande et peut donc laisser passer tous les électrons qui se présentent devant le cristal, puisqu'elle forme un canal de résistance nulle. Cet état de choses sera réalisé dans un métal donné à une

température nettement supérieure au zéro absolu, et la valeur de cette température dépendra de l'amplitude normale des vibrations thermiques des atomes de ce métal pour une température donnée.

Il est évident que l'explication de la supraconductibilité, que je viens de proposer, ne rend pas compte de l'ensemble des phénomènes. Si l'alignement des atomes était le seul facteur, tous les métaux devraient présenter la supraconductibilité à des températures suffisamment basses. Il ne semble pas qu'il en soit ainsi et il semble donc qu'il y a d'autres facteurs que l'alignement atomique qui régissent la résistance électrique. Il est, peut-être, permis de supposer que le caractère des liaisons entre les atomes adjacents du réseau joue un rôle important. Là où cette liaison est de nature à ne pas faire obstacle au passage des électrons — soit à travers les atomes, soit entre les atomes — le métal devient supraconducteur dès que l'alignement atomique est assuré par une température suffisamment basse; là où les liaisons atomiques constituent une résistance qui, à toute température, doit être ajoutée à la déformation du réseau, le métal ne peut jamais devenir supraconducteur. On sait encore trop peu de la nature de ces liaisons entre atomes pour qu'on puisse développer l'idée beaucoup plus loin, mais cette idée fait du moins comprendre pourquoi la supraconductibilité est limitée à certaines régions du tableau périodique des éléments, régions qui sont en rapport avec la disposition particulière des électrons dans les atomes.

Passons maintenant des métaux purs aux solutions solides. La théorie de la déformation du réseau fait présumer qu'au zéro absolu les atomes dans un cristal d'une solution solide ne sont jamais en ligne droite, et même, s'ils l'étaient, les volumes réels de certains atomes seraient plus grands que ceux du plus grand nombre d'entre eux. Il faut donc qu'il existe un certain degré d'obliquité dans le contact entre les atomes, ce qui doit avoir pour conséquence une perte d'énergie dans la transmission d'une impulsion. Nous devons donc nous attendre à ne pas trouver une supraconductibilité dans les solutions solides, à moins que la dilution ne soit assez grande pour qu'il puisse se former des files d'atomes parfaitement alignées. Mais, même dans ce cas, la tem-

pérature à laquelle le phénomène de la supraconductibilité se présentera sera plus basse que dans un métal pur. Aux températures ordinaires la distorsion du réseau produite par la présence des atomes dissous devra très manifestement abaisser la conductibilité électrique de la matière, ce qui rend compte de la résistance électrique élevée des alliages solides en particulier. En outre, comme l'effet de la distorsion due à la présence d'atomes dissous paraît être considérablement plus fort que celui de l'agitation thermique, nous pouvons nous attendre à ce que la superposition de l'agitation thermique sur la distorsion déjà produite par la présence des atomes dissous ne produise qu'un effet relativement faible et nous pouvons donc prévoir — ce que l'expérience confirme — qu'en général les alliages solides auront un coefficient de température de la résistance manifestement plus petit que les métaux purs. Dans certains cas ce coefficient de température des alliages solides est très voisin de zéro et il peut même devenir négatif.

Dans l'application de la théorie de la distorsion du réseau à des problèmes de conductibilité électrique il se présente une autre question encore, qui offre quelque intérêt. C'est la question de l'influence de la distribution géométrique des atomes dissous sur le réseau du métal solvant. Dans toute solution ordinaire qui n'a pas subi un traitement spécial, la distribution des atomes dissous — la chose paraît à peu près certaine — a lieu tout à fait au hasard, bien qu'elle s'approche d'une homogénéité statistique. Mais si le rapport des atomes dissous aux atomes du solvant est simple et conforme à la symétrie du réseau considéré, un arrangement géométriquement homogène est possible, théoriquement du moins; on obtient, par exemple, cet arrangement-ci que dans un réseau cubique centré les angles du cube sont occupés par une espèce d'atomes et les centres du cube par l'autre. S'il était possible de disposer les atomes de cette manière, nous aurions ce que je voudrais proposer d'appeler une solution solide « symétrique », dans laquelle il n'y aurait pas ou presque pas de distorsion du réseau. D'après les idées que j'ai émises, une pareille substance devrait avoir un point de fusion unique; elle serait mécaniquement assez molle et aurait une faible résistance électrique.

Bien que Tammann ait cherché à prouver par des moyens chi-

miques l'existence de pareils arrangements atomiques dans certaines solutions solides, ses résultats n'ont pas été confirmés et il n'est pas certain qu'on ait déjà pu amener des solutions solides dans cet état. Je ferai observer, en passant, que cette difficulté permet de distinguer de pareilles solutions solides « symétriques » de composés métalliques définis qui pourraient avoir une structure atomique semblable; mais de pareils composés cristallisent toujours en prenant immédiatement leur structure atomique typique. Toutefois, l'étude de solutions solides de composition convenable a fourni l'indication de l'existence d'une tendance nette dans la direction indiquée par la théorie. Une trempe prolongée de pareils alliages tend à réduire leur dureté et leur résistance électrique dans une mesure plus grande que ce n'est le cas pour les alliages des mêmes métaux dans un rapport légèrement différent.

Les considérations ci-dessus n'ont pas la prétention de donner une image du mécanisme de la conduction électrique dans les métaux, mais elles peuvent du moins servir à rendre compte des traits principaux des phénomènes en question. Lorsque nous disposerons de données quantitatives concernant la déformation locale de réseaux due à des atomes dissous, il sera possible de les comparer avec les données électriques et d'employer ces résultats comme un moyen de décider entre les diverses théories rivales du transport des électrons à travers les métaux.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. ROSENHAIN.

M. HEVESY fait quelques remarques au sujet de la diffusion de corps étrangers dans les cristaux. M. Rosenhain explique ce phénomène par un glissement de rangées de molécules, les particules étrangères ayant d'abord trouvé leurs places dans le réseau du cristal. L'augmentation de la diffusion avec la température serait due à ce que la tension nécessaire pour produire le glissement devient de plus en plus faible. Quel que soit le mécanisme exact, on peut bien concevoir que l'agitation thermique, qui peut même donner lieu à des ruptures locales du réseau, favorise la diffusion.

Quant à la diffusion du plomb radioactif dans le plomb ordinaire, elle est certainement un million de fois plus lente que celle de l'or dans le plomb.

M. ROSENHAIN insiste sur la nécessité de tenir compte dans ces questions de ce qui a lieu aux surfaces de contact des cristaux élémentaires, dont une substance peut être formée. A ces surfaces, il y a juxtaposition de deux réseaux à orientation différente et, tant pour la diffusion qu'à d'autres points de vue, les conditions y sont bien différentes de ce qu'elles sont à l'intérieur d'un seul et même cristal. Malheureusement, il est difficile de faire des mesures sur des cristaux uniques.

M. SCHRÖDINGER. — Il doit être possible de montrer la déformation des plans du réseau par l'analyse au moyen des rayons X. L'effet des atomes étrangers, introduits dans le réseau, doit être à peu près le même que celui d'une élévation de température. Ce dernier effet, ainsi que cela a été démontré expérimentalement, consiste uniquement en un affaiblissement, suivi de la disparition des bandes (ou des taches) d'interférence. Cependant, d'après les théories qui ont été données de l'effet thermique, on pourrait, dans le cas présent, s'attendre peut-être à quelque différence des effets dans les deux cas extrêmes signalés par M. Rosenhain,

savoir celui d'un métal très dur, où la déformation du réseau produite par un atome étranger s'étend sur un grand espace, et celui d'un métal mou, où seuls les atomes voisins sont affectés. Le dernier cas correspond à de courtes ondes élastiques, comme celles qui existent dans l'agitation thermique et qui ne produisent qu'un affaiblissement des bandes d'interférence, tandis que le premier cas correspond à de longues ondes, qui doivent produire, en outre, un élargissement des bandes, puisqu'un réseau déformé de cette façon peut, en quelque sorte, être comparé à un réseau d'étendue limitée, et ayant par conséquent un pouvoir résolvant fini.

M. ROSENHAIN. — Je ne sais pas si l'on pourra observer ces différences. Mais on peut mesurer peut-être l'augmentation de volume des métaux durs produite par l'introduction d'atomes étrangers.

M. DEBYE. — Si l'introduction d'un atome étranger dans un corps mou donne lieu à une déformation locale considérable avec grands déplacements, il pourrait y avoir des écarts à la loi de Hooke et des écarts dans la chaleur spécifique. Ce serait le commencement de la rupture.

M. LORENTZ. — La diffusion assez facile dans le cas de Cu et Zn est-elle facilitée beaucoup par pression ? Je songe aux expériences de Spring qui obtint du laiton par pression. Est-ce que la pression favorise la diffusion ? Il faut une pression pour établir le contact, mais la pression agit-elle encore ensuite ?

M. ROSENHAIN. — Je ne sais pas. J'ai considéré la diffusion à l'intérieur d'un seul cristal et dans les expériences de Spring il s'agit de la diffusion au contact de corps hétérogènes. D'une manière générale, on doit bien distinguer entre les différentes manières dont la diffusion peut se produire. Si, par exemple, on solidifie du laiton fondu, on a une partie centrale riche en cuivre et une partie périphérique riche en zinc. Ces différences de composition peuvent être égalisées par le chauffage; c'est la diffusion intérieure. D'autre part, la diffusion du carbone dans le fer a lieu dans la substance qui se trouve entre les cristaux.

M. LORENTZ. — Vous expliquez l'augmentation de dureté produite par des atomes étrangers qui donnent lieu à une déformation locale du réseau, en disant que la présence de ces atomes rend plus difficile le glissement d'une couche sur l'autre. Les atomes doivent être poussés, pour ainsi dire, sur une colline, avant de pouvoir continuer à glisser. Ce raisonnement me semble peu convaincant. Ne serait-il pas nécessaire, pour pouvoir parler de cette colline, d'examiner de plus près les forces qui s'opposent au déplacement ?

M. ROSENHAIN. — Il me semble que l'expérience montre bien que plus les cristaux sont parfaits et homogènes, plus le glissement est facile.

M. LORENTZ. — Je n'ai pas d'objection à l'admettre, et j'ai seulement voulu dire qu'une explication théorique peut présenter des difficultés.

M. JOFFÉ. — J'ai plusieurs arguments qui rendent probable que M. Rosenhain a raison au sujet de la diffusion et du glissement. Les observations sur l'élasticité confirment ses vues. J'ai fait des observations sur du sel gemme bien homogène; dès que la limite d'élasticité est atteinte, de petites parties glissent et tournent autour d'un axe. Après cela, on n'a plus un cristal unique, mais un conglomérat de cristaux, ce qui se voit bien en analysant aux rayons X. Il y a entre les cristaux des domaines amorphes; on le constate par la méthode de Debye. Ces parties amorphes n'existaient pas dans le cristal avant qu'on eût dépassé la limite d'élasticité. Les cristaux donnent des anneaux, les substances amorphes un éclaircissement continu, indépendant de λ (*Zeitschr. f. Physik*, 22, 1924, 286). La diffusion s'effectue très vite dans les couches amorphes qui sont analogues à un fluide. Les expériences de diffusion devraient toujours être faites sur un cristal unique.

M. JOFFÉ décrit ensuite une méthode pour faire des cristaux uniques.

M. ROSENHAIN. — Les gros cristaux uniques doivent être

maniés avec beaucoup de prudence, sinon ils se déforment et deviennent des agrégats.

M. JOFFÉ. — Dans le cas du plomb, oui; mais avec l'aluminium on n'a pas autant de difficultés. On a observé une limite d'élasticité très nette avec l'aluminium; en observant aux rayons X, on n'a pas constaté la moindre différence dans le diagramme de Laue au bout de quatre jours. Quand la limite d'élasticité est dépassée, il y a un changement en 10 secondes.

M. ROSENHAIN. — J'ai essayé d'observer la limite d'élasticité apparente. Des efforts alternatifs exigent une intensité moitié moindre pour obtenir une déformation permanente.

M. JOFFÉ. — J'ai fait aussi des observations, mais pas sur un cristal unique. Je pense que, par la même méthode, on pourrait observer dans des cristaux déformés plastiquement une légère courbure des faces; une pareille déformation est toujours accompagnée d'une augmentation de la limite d'élasticité. C'est d'accord avec ce qu'a dit M. Rosenhain.

M. BRONIEWSKI. — A propos des expériences de Spring, je voudrais faire observer que ces expériences ont été confirmées, mais que leur interprétation ne l'a pas été. Ce que Spring comprimait, fondait à température plus basse. Spring conclut à une diffusion pendant la pression et à la formation d'un alliage. En réalité, il ne se forme pas d'alliage, mais un mélange de petits cristaux, comme dans les métaux déformés plastiquement. La pression n'avait pas favorisé la diffusion, mais le contact qui produit la diffusion. Une chose analogue se produit dans l'écroutissage. Les métaux sont amorphes dans certaines parties, mais jamais un métal n'est entièrement amorphe (Beilby). Si l'on coupe une surface et qu'on traite par des réactifs, on voit le travail qui a été fait.

M. HEVESY. — Je suis de l'avis de M. Joffé, qu'il serait important de faire des mesures de diffusion dans des cristaux uniques. Mais il n'est pas absolument nécessaire de prendre ces monocristaux; il serait important aussi d'opérer sur des agrégats

cristallins. Si cela ne réussit pas, il est inutile d'opérer sur des cristaux uniques.

M. JOFFÉ. — Les agrégats conviennent pour des résultats qualitatifs, mais pour obtenir des résultats quantitatifs, il faudrait précisément ces monocristaux.

M. ROSENHAIN. — M. Broniewski a raison de dire que Beilby a eu le premier l'idée de parties amorphes dans les métaux. Il y a, dans la masse amorphe, des débris cristallins. C'est le résultat de beaucoup d'expériences de notre laboratoire. Il est intéressant que M. Joffé a constaté cela.

RÉSISTANCE ÉLECTRIQUE

ET

DILATATION DES MÉTAUX

PAR M. WITOLD BRONIEWSKI

La résistance spécifique des métaux est une fonction périodique du poids atomique comportant des irrégularités assez fréquentes, comme l'a montré L. Meyer ⁽¹⁾. En prenant comme fonction du poids atomique non pas la résistance spécifique à la température ordinaire, mais la résistance électrique d'un volume atomique à la température de fusion, on rend la périodicité de beaucoup plus satisfaisante, sans parvenir, toutefois, à déduire les nombres obtenus d'un facteur commun.

La résistance électrique des métaux apparaît ainsi comme un phénomène complexe dépendant de plusieurs facteurs.

On pouvait s'attendre à ce que la température n'influence que certains d'entre ces facteurs, en donnant pour la variation de la résistance électrique une relation plus simple que pour la résistance spécifique.

Comme indication du facteur à considérer pouvait servir une observation, déjà ancienne, de Matteucci ⁽²⁾, confirmée par De La Rive ⁽³⁾, que, pendant la fusion, la résistance électrique diminue pour les métaux qui se contractent (Bi, Sb), tandis qu'elle augmente pour ceux qui se dilatent.

Une relation entre la dilatation et la variation de la résistance électrique en fonction de la température paraissait donc possible.

⁽¹⁾ L. MEYER, *Théories modernes de chimie*, Paris, 1887, p. 174.

⁽²⁾ MATTEUCCI, *C. R. Acad. Sci.*, t. 40, 1855, p. 541, 913.

⁽³⁾ DE LA RIVE, *C. R. Acad. Sci.*, t. 56, 1863, p. 698.

La fusion.

Étant donné que la résistance électrique des métaux varie un peu plus vite que la température absolue et tend à s'annuler avec elle, il paraissait indiqué de la comparer non pas à la dilatation brute, mais à la variation de l'espace libre entre les molécules des métaux produite par cette dilatation.

L'état de rapprochement maximum que peuvent prendre les molécules, en fonction de la température, fut admis dans les calculs comme correspondant à l'espace nul entre les molécules. Pour la très grande majorité des métaux, cet état paraît atteint au zéro absolu.

En extrapolant les formules empiriques de dilatation entre le zéro absolu et la température de fusion, on obtient soit l'espace libre entre les molécules, soit la distance libre entre elles à cette dernière température. Comme ces deux nombres ne diffèrent que par un facteur constant, disparaissant dans les rapports, on peut indistinctement se servir des deux notions.

Dans le tableau I, la deuxième colonne, marquée $\frac{\Delta V}{V_0}/\theta$, donne en pour-cents la variation du volume pendant la solidification du métal indiqué dans la première colonne. En se servant de ces nombres, ainsi que de l'espace libre à la température de fusion calculé par l'extrapolation des formules de dilatation, on obtient le rapport $\frac{W'}{W}$ entre l'espace libre à l'état liquide et celui à l'état solide, indiqué dans la troisième colonne. Enfin, la quatrième colonne indique le rapport $\frac{R'}{R}$ de la résistance du métal liquide à celle du métal solide observé à la température de fusion.

TABLEAU I.

*Dilatation et variation de la résistance électrique
lors de la solidification.*

(Abréviations : R. et W. = Roberts et Wrygthon; G. et B. = Caiffetet et Bouty;
G. et B. = Guntz et Broniewski.)

Corps.	$\left. \begin{array}{l} \text{changement de volume} \\ \text{pendant la solidification} \end{array} \right\}$	$\frac{W'}{W}$	$\frac{R'}{R} = \frac{\text{résist. liquide}}{\text{résist. solide}}$	
Ag...	-4,94 (R. et W., 1881)	1,7	3,0	(Northrup, 1914)
Au...	-5,17 (Endo, 1923)	1,8	2,3	"
Cd...	-5,46 (Toepler, 1894)	2,0	2,0	(Vassura, 1892)
Pb...	-3,83 "	1,7	1,9	(Northrup, 1914)
Sn...	-2,82 "	1,9	2,1	(Vassura, 1892)
Zn...	-7,10 "	2,2	2,2	(Northrup, 1914)
Hg...	-5,10 (Grunmach, 1902)	3,8	4,1	(G. et B., 1885)
Cs...	-2,32 (Hackspill, 1913)	1,3	1,7	(G. et B., 1909)
K....	-2,90 (Hagen, 1882)	1,4	1,4	(Bernini, 1904)
Na...	-2,50 "	1,4	1,3	"
Rb...	-2,28 (Hackspill, 1913)	1,2	1,6	(G. et B., 1909)
Bi...	-3,36 (Toepler, 1894)		0,48	(Northrup, 1914)
Ga...	-1,85 (Berthelot, 1878)		0,49	(G. et B., 1909)
Sb...	-1,47 (Toepler, 1894)		0,78	(Northrup, 1914)

Les nombres des deux dernières colonnes paraissent s'accorder aux erreurs d'expérience près.

Ces erreurs sont assez sensibles. Par exemple, le rapport des résistances du mercure varie de 4 à 5 dans une même série de mesures (Kamerlingh Onnes et Holst, 1914), ce qui est dû probablement aux conditions de congélation.

La variation du volume du césium et du rubidium pendant la fusion a été trouvée plus faible que la variation correspondante de la résistance. Ceci s'explique par la faculté de ces deux métaux de dissoudre leurs oxydes, ce qui étend le phénomène au delà des limites de la solidification et fait qu'une partie seulement du phénomène vient sur le compte du liquide. La souillure du métal est plus à craindre dans les expériences de dilatation faites dans l'huile de vaseline que dans les mesures de résistance faites dans le vide.

Les métaux groupés dans le tableau I peuvent être divisés en quatre catégories. Dans la première (Ag, Au, Cd, Pb, Sn, Zn),

la résistance électrique et l'espace libre doublent pendant la fusion. Ils quadruplent pour le mercure, formant à lui seul la deuxième catégorie. Pour les métaux alcalins, la résistance électrique et l'espace libre augmentent dans le rapport de 2 à 3 environ. Enfin, pour les métaux qui se contractent par la fusion (Bi, Ga, Sb) et forment la quatrième catégorie, le calcul de l'espace libre entre les molécules est rendu difficile par un changement d'agglomération, pouvant intervenir simultanément avec la fusion. Ainsi, la dilatation d'un volume atomique de bismuth entre le zéro absolu et la température de fusion est de $0^{\text{emp}}, 4$ environ, alors que la contraction pendant la fusion atteint $0^{\text{emp}}, 7$, ce qui ne pourrait être expliqué que difficilement sans admettre la dissociation de la molécule du bismuth pendant la fusion.

Formule de dilatation.

Pour comparer la résistance électrique à l'espace libre, en fonction de la température, on pourrait se servir de formules de dilatation empiriques.

L'espace libre entre les molécules de 1^{emp} , à la température absolue T , s'exprimerait alors par la formule

$$(1) \quad W_T = 3 \int_0^T \alpha_T dT,$$

où α_T est le coefficient de dilatation du métal à la température T .

Ce mode de calcul a l'inconvénient d'introduire l'élément arbitraire du choix de la formule empirique de dilatation dont on aurait à se servir. À ce point de vue une formule théorique, même imparfaite, aurait l'avantage de servir objectivement de comparaison pour les données expérimentales brutes obtenues aussi bien pour la dilatation que pour la résistance électrique.

Afin d'exprimer par une formule la variation de l'espace libre entre les molécules, il nous faudra faire deux hypothèses sur la nature et l'action des forces intramoléculaires.

Nous admettons en premier lieu

$$(2) \quad \alpha_T \Sigma p = \text{const.},$$

où α_T a la même signification que dans la formule (1) et Σp repré-

sente la résultante des forces intramoléculaires. L'énergie absorbée par la dilatation du métal échauffé de t° serait donc indépendante de la température.

En deuxième lieu, nous admettrons

$$(3) \quad \Sigma p = P - aT,$$

ce qui veut dire que la résultante des forces intramoléculaires peut être considérée comme formée par la force de cohésion P et la force aT due au mouvement thermique des molécules. La force de cohésion, faiblement variable avec le volume, peut être considérée, en première approximation, comme constante, alors que la force due au mouvement moléculaire est supposée proportionnelle à la température absolue T .

Les formules (2) et (3) donnent pour le coefficient de dilatation

$$(4) \quad \alpha_T = \frac{\text{const.}}{\frac{P}{a} - T}.$$

En remplaçant par cette expression (4) le facteur α_T dans la formule (1), on obtient après intégration

$$(5) \quad W_T = -\text{const.} \log \left(1 - \frac{T}{\frac{P}{a}} \right).$$

Le rapport $\frac{P}{a}$ dépend de la nature du métal. Afin de déterminer sa valeur, nous comparerons les coefficients de dilatation α_T et α_{-273} , obtenus par l'extrapolation des formules empiriques jusqu'à la température absolue de fusion F et jusqu'au zéro absolu. Les nombres α_T et α_{-273} , obtenus par extrapolation, ont pour but de montrer l'allure de la courbe empirique de dilatation dans le domaine pour lequel elle fut établie, mais pourraient ne pas coïncider avec les coefficients vrais, valables pour ces températures, si l'allure de la courbe de dilatation venait à changer pour une cause quelconque.

De la formule (4) nous tirons

$$(6) \quad \frac{\alpha_F}{\alpha_{-273}} = \frac{P}{P - aF}, \quad \text{d'où} \quad \frac{P}{a} = \frac{F}{1 - \frac{\alpha_{-273}}{\alpha_F}}.$$

Dans le tableau suivant, la première colonne indique le métal pour lequel les formules de dilatation de la troisième colonne furent établies dans les limites de température précisées dans la deuxième colonne. La cinquième et la sixième colonne donnent les valeurs particulières et les moyennes pour les coefficients de dilatation à la température de fusion indiquée à la quatrième colonne. La septième et la huitième colonne sont consacrées aux valeurs particulières et aux moyennes des coefficients de dilatation au zéro absolu. Enfin, la dernière colonne donne, pour les moyennes, le rapport recherché.

TABLEAU II.

Coefficients de dilatation à la température de fusion et au zéro absolu.

Corps.	Temp.	$\alpha_t = \text{coeff. de dilat.} \times 10^6.$	F - 273°.	$\alpha_f.$	Moy. de $\alpha_f.$	α_{-273}	Moy. de α_{-273}	$\frac{\alpha_f}{\alpha_{-273}}$
Ag.	0-70	$1921 + 1,47(t - 40)$ (Fizeau, 1869)	960	3273		1461		
"	0-750	$1827 + 0,96t$ (Holborn et Day, 1901)		2749	3011	1565	1513	1,99
Al.	10-70	$2313 + 2,29(t - 40)$ (Fizeau, 1869)	657	3726		1596		
"	0-100	$2204,6 + 2,12t$ (Tutton, 1898)		3597		1626		
"	0-610	$2353,6 + 1,41t$ (Dittenberger, 1902)		3280	3534	1969	1730	2,04
Au.	10-70	$1443 + 0,83(t - 40)$ (Fizeau, 1869)	1065	2394	2394	1183	1183	1,94
Cd.	10-70	$3069 + 3,26(t - 40)$ (Fizeau, 1869)	320	3982	3982	2049	2049	1,94
Cu.	0-372	$1658 + 1,2t$ (Dulong et Petit, 1817)	1083	2958		1330		
"	0-1000	$1650 + 0,7t$ (Fizeau-Le Chatelier, 1889)		2408		1459		
"	-103 à 100	$1665 + 1,45t$ (Zakrzewski, 1890)		3235		1269		
"	0-625	$1670 + 0,81t$ (Dittenberger, 1902)		2547	2787	1449	1377	2,02
Ir.	20-1750	$669,7 + 0,232t$ (Holborn et Valentiner, 1907)	2203	1181	1181	606	606	1,95
K.	0-50	$8023 + 12t$ (Hagen, 1883)	62	8767	8767	4747	4747	1,85
Pd.	0-1000	$1167 + 0,437t$ (Holborn et Day, 1901)	1547	1841		1048		

TABLEAU II (suite).

Coefficients de dilatation à la température de fusion et au zéro absolu (suite).

Corps.	Temp.	$\alpha_t = \text{coeff. de dilat.} \times 10.$	F—273°.	$\alpha_F.$	Moy. de $\alpha_F.$	Moy. de $\alpha_{-273}.$	Moy. de $\alpha_{-273}.$	$\frac{\alpha_F}{\alpha_{-273}}$
»	16-100	1161, 2 + 0, 646t (Scheel, 1904)		2157	1999	985	1017	1,97
Pt.	0-313	868 + 0,32t (Dulong et Petit, 1817)	1750	1428		781		
»	0-100	851 + 0,70t (Matthiessen, 1867)		2076		660		
»	0-80	890, 1 + 0, 242t (Benoit, 1889)		1314		824		
»	0-1000	879 + 0,49t (Fizeau-Le Chatelier, 1889)		1755		745		
»	0-1000	886,8 + 0,2648t (Holborn et Day, 1901)		1350		815		
»	16-100	* 880, 6 + 0, 390t (Scheel, 1904)		1563	1581	774	767	2,06
Pb.	10-70	2924 + 2,39(t - 40) (Fizeau, 1869)	327	3593		2176		
»	0-100	2726 + 1,48t (Matthiessen, 1867)		3210	3401	2322	2349	1,51
Ni _a .	8-122	1248 + 1,48t (Tutton, 1900)	1459	3397		844		
»	0-325	1280 + 1,93t (Harrison, 1904)		4082	3740	753	798	4,7
Ni _β .	376-1000	1346 + 0,663t (Holborn et Day, 1901)	1452	2309	2309	1165	1165	1,98

Nous voyons que, pour un grand nombre de métaux du tableau II, la valeur de $\frac{\alpha_F}{\alpha_{-273}}$ se rapproche sensiblement de 2 et, par suite, la valeur tirée de l'expression (6) est voisine de

$$\frac{P}{a} = 2F.$$

Par contre, le rapport des deux coefficients de dilatation n'atteint pour le plomb que la valeur 1,5, d'où $P : a = 3F$.

Pour les métaux du groupe du fer (Fe, Co, Ni), les formules de dilatation dans le domaine du ferromagnétisme donnent, pour le rapport cherché, des valeurs sensiblement plus fortes, voisines de 5, d'où $P : a = 1,25F$. Par contre, après leurs

transformations magnétiques, ces métaux se rapprochent du premier groupe, ainsi qu'on le voit sur l'exemple du nickel β , devenu paramagnétique au-dessus de 370° .

Une place à part tiennent les métaux dont la dilatation diffère suivant les axes de leurs cristaux (Bi, Sb) et ceux dont le coefficient de dilatation passe par zéro et devient négatif, au-dessous d'une certaine température (As, In, Te, Tl).

La formule (5) prend donc la forme générale

$$(7) \quad W_T = - \text{const.} \log \left(1 - \frac{T}{KF} \right),$$

où nous pouvons mettre $K = 2$ pour le plus grand nombre des métaux, $K = 3$ pour le plomb et $K = 1,25$ pour les métaux du groupe du fer dans le domaine du ferromagnétisme.

Comparaison avec l'ancienne formule.

Dans mes recherches antérieures⁽¹⁾, déjà assez anciennes, j'avais établi pour la variation de l'espace libre entre les molécules la formule

$$(8) \quad W'_1 = \left(2 + \frac{T}{KF} \right) \frac{T}{K'F},$$

où K' prenait pour les trois groupes de métaux précédemment cités les valeurs respectives de 1, de 2 et de 0,25.

Cette expression avait été obtenue par voie de généralisation des formules empiriques. Elle avait donc l'avantage d'exprimer la dilatation par une fonction parabolique employée dans les formules empiriques, ce qui facilitait leur transposition d'abord et la comparaison ensuite.

Mais il m'avait été impossible de me représenter un jeu plausible de forces sous l'influence desquelles la dilatation aurait pu prendre l'allure parabolique. J'avais donc cru utile de reprendre cette question et d'établir le caractère de la fonction de dilatation en fixant d'avance un système hypothétique, mais admissible, de forces régissant la dilatation.

(1) BRONIEWSKI, *Journal de Chimie physique*, Genève, t. 4, 1906, p. 285; t. 5, 1907, p. 57, 609.

Malgré leur caractère différent, les deux fonctions prennent, dans l'intervalle qui nous intéresse, une allure semblable, ainsi que le montre la figure 1 où, sur l'axe des y , la température est rapportée à la température de fusion et, sur l'axe des x , l'espace libre est rapporté à celui atteint au début de la fusion.

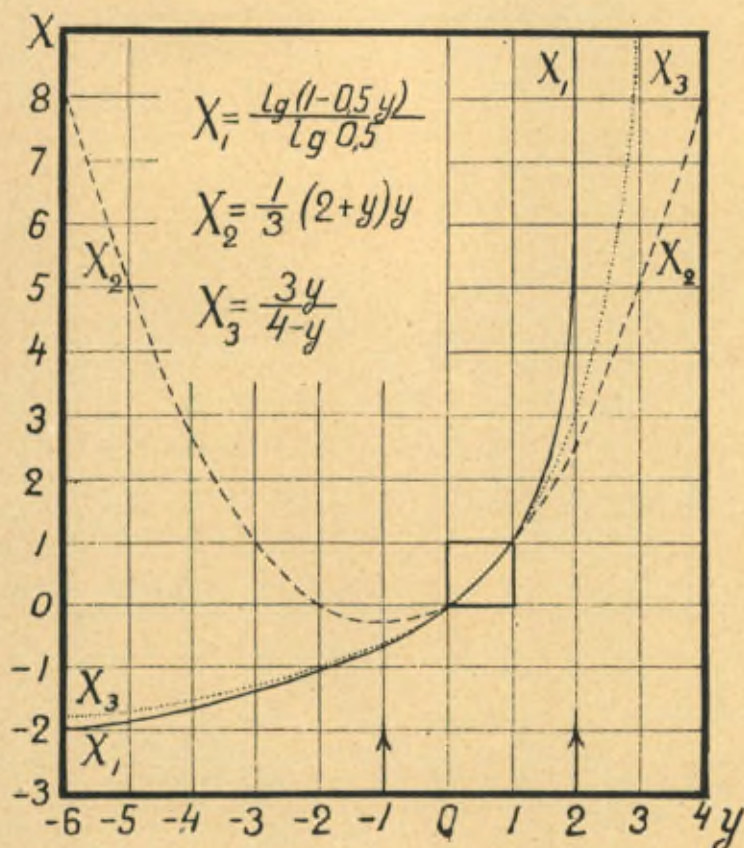


Fig. 1. — Courbes représentatives de l'espace libre entre les molécules (extrapolées).

Toutes les courbes de la figure 1 se rapportent au premier groupe de métaux. La courbe x_1 indique la fonction logarithmique, x_2 la fonction parabolique et x_3 se rapporte à une fonction hyperbolique, facile à calculer, mais moins précise que les précédentes. Nous voyons que dans l'intervalle intéressant, où les coordonnées

varient de zéro à un, c'est-à-dire du zéro absolu à la température de fusion, les trois courbes se rapprochent sensiblement. Cet intervalle, fortement grossi, est reproduit sur la figure 2, où l'on

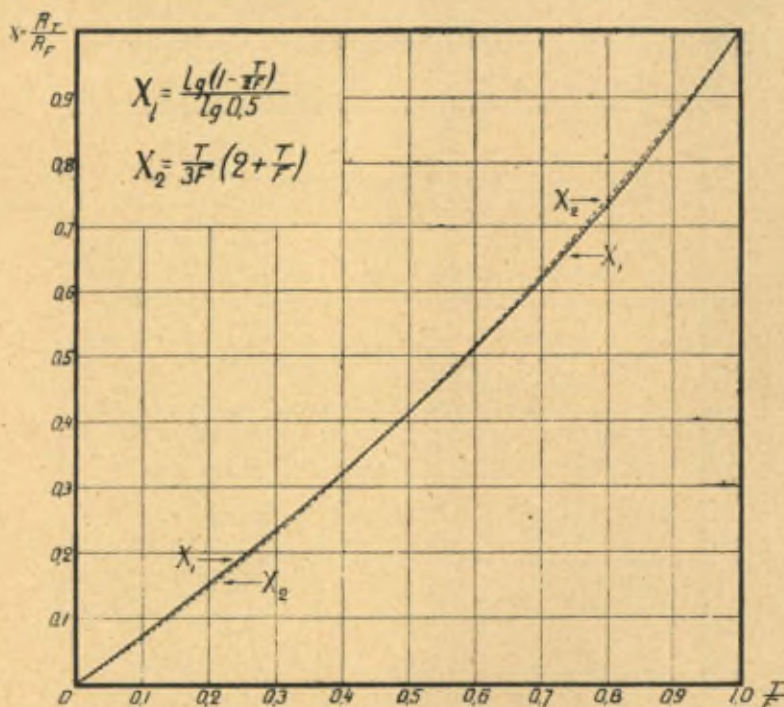


Fig. 2. — Courbes représentatives de l'espace libre entre les molécules, entre le zéro absolu et la température de fusion.

peut voir que les courbes x_1 et x_2 se coupent en trois points ($y = 0$; $y = 0,4564$; $y = 1$), sans jamais s'écarter de plus de 0,01.

Résistance électrique.

En admettant que la résistance électrique varie avec la température proportionnellement à l'espace libre entre les molécules, nous tirons de la formule (7), pour $K = 2$,

$$(9) \quad R_r = R_0 \frac{\log\left(1 - \frac{T}{2F}\right)}{\log\left(1 - \frac{273}{2F}\right)}$$

où R_t et R_0 représentent la résistance électrique aux températures absolues T et 273° , soit à t et 0° centigrade.

Le rapport des coefficients de température de la résistance γ_t et γ_0 aux températures t et 0 sera alors égal au rapport des coefficients de dilatation correspondants α_t et α_0 ,

$$(10) \quad \frac{\gamma_t}{\gamma_0} = \frac{\alpha_t}{\alpha_0} = \frac{2F - 273}{2F - T}.$$

Le coefficient de température moyen entre les température 0 et t sera exprimé par la formule

$$(11) \quad \gamma_{0-t} = \frac{\log(2F - 273) - \log(2F - T)}{\log 2F - \log(2F - 273)} \cdot \frac{1}{T - 273}.$$

Le tableau III donne les coefficients de température de la résistance moyenne entre 0 et $+100^\circ$ et entre 0 et -100° pour un certain nombre de métaux placés dans l'ordre de leurs températures de fusion. Pour les quatre métaux fondant au-dessous de 100° , le premier des coefficients de température se rapporte à 0 et $+25^\circ$. En regard des nombres calculés par la formule (11) sont placées les données expérimentales.

Aussi bien pour les valeurs calculées que pour celles qui ont été trouvées, on voit une diminution du coefficient de température à mesure que la température de fusion s'élève, sans que, pourtant, sa valeur descende au-dessous de $\frac{1}{273}$ pour les métaux purs.

De même, aussi bien pour les valeurs calculées que pour les valeurs trouvées, on voit le coefficient de température de la résistance croître avec la température.

Lorsque la valeur trouvée se montre inférieure à celle qui a été calculée, on peut toujours espérer la corriger en purifiant davantage le corps. Il n'en est plus ainsi lorsque la valeur trouvée se montre supérieure à la valeur calculée au delà des erreurs de mesure.

Particulièrement pour le coefficient de température entre 0 et -100° , on peut voir quelques cas de cette discordance : le lithium, le cuivre et le rhodium nous en donnent un exemple.

Mais, dans la grande majorité des cas, l'accord entre les valeurs trouvées et les valeurs calculées se montre très satisfaisant, surtout si l'on considère l'écart possible dû aux erreurs de mesure et aux impuretés des corps.

TABLEAU III.
Coefficients de température de la résistance.

Corps.	F — 273°.	Calculé.	De 0° à +100°.	Trouvé.
Cs...	28	0,0052 ⁽¹⁾	0,0048 ⁽¹⁾	(Guntz et Broniewski, 1909)
Rb...	38	0,0052 ⁽¹⁾	0,0052 ⁽¹⁾	"
K...	62	0,0050 ⁽¹⁾	0,0047 ⁽¹⁾	"
Na...	96	0,0048 ⁽¹⁾	0,0048 ⁽¹⁾	"
Li...	186	0,0048	0,0049	"
Su...	232	0,0046	0,0046	(Benoit, 1873)
Cd...	320	0,0044	0,0044	"
Zn...	418	0,0043	0,0043	"
Mg...	651	0,0041	0,0040	"
Al...	657	0,0041	0,0042	(Dewar et Fleming, 1892)
Ag...	960	0,0040	0,0040	(Benoit, 1873)
Au...	1065	0,0040	0,0040	(Matthiessen et v. Bose, 1862)
Cu...	1083	0,0040	0,0042	"
Pd...	1542	0,0039	0,0037	(Jaeger et Desselhorst, 1900)
Pt...	1750	0,0039	0,0039	(Holborn, 1901)
Rh...	1950	0,0038	0,0040	(Hackspill et Broniewski, 1911)
Ir...	2203	0,0038	0,0036	"
De 0° à —100°.				
Cs...	28	0,0044	0,0043	(Guntz et Broniewski, 1909)
Rb...	38	0,0044	0,0045	"
K...	62	0,0043	0,0042	"
Na...	96	0,0042	0,0043	"
Li...	186	0,0041	0,0047	"
Su...	232	0,0040	0,0042	(Cailletet et Bouty, 1885)
Cd...	320	0,0040	0,0040	(Dewar et Fleming, 1892)
Zn...	418	0,0039	0,0040	"
Mg...	651	0,0039	0,0039	(Cailletet et Bouty, 1885)
Al...	657	0,0039	0,0039	(Dewar et Fleming, 1892)
Ag...	960	0,0038	0,0039	(Cailletet et Bouty, 1885)
Au...	1065	0,0038	0,0038	(Dewar et Fleming, 1892)
Cu...	1083	0,0038	0,0041	"
Pd...	1542	0,0038	0,0038	"
Pt...	1750	0,0038	0,0040	(Holborn, 1901)
Rh...	1950	0,0037	0,0044	(Hackspill et Broniewski, 1911)
Ir...	2203	0,0037	0,0038	"

(¹) De 0° à +25°.

La variation de la résistance électrique avec la température, comparée aux données de la formule (9), se vérifie pour le cadmium l'argent et le mercure, de la façon indiquée par le tableau IV et représentée par la figure 3.

TABLEAU IV.

Variation de la résistance électrique du cadmium, de l'argent, du mercure et du plomb.

t .	R_t calc.	R'_t trouvé.	Auteur.	$\frac{R'_t - R_t}{0,01 R_0}$.
<i>Cadmium.</i>				
F = 593°; $R_0 = 1002,3$; $R_t = 8821,98 [3,0740847 - \log(913 - t)]$.				
182,2.....	1855,2	1836,7	D. et F. (1)	-1,8
148,7.....	1683,4	1673,1	"	-1,0
91,1.....	1405,1	1384,3	"	-2,1
52,0.....	1227,0	1213,6	"	-1,3
18,8.....	1082,0	1098,0	"	+1,6
12,8.....	1056,4	1052,9	"	-0,3
1,0.....	1006,5	1006,4	"	± 0
-44,3.....	820,8	828,6	"	+0,8
-78,0.....	688,2	694,5	"	+0,6
-183,0.....	302,4	297,2	"	-0,8
-201,2.....	239,3	222,6	K. et H. (2)	-1,7
-252,9.....	65,5	20,6	"	-4,5
-258,3.....	47,8	5,4	"	-4,2
-268,9.....	13,3	4,5	"	-0,9
<i>Argent.</i>				
F = 1234°; $R_0 = 1468$; $R_t = 28834,64 [3,3923452 - \log(2195 - t)]$.				
192,1.....	2614,9	2608,4	D. et F. (1)	-0,4
137,2.....	2276,3	2273,7	"	-0,2
98,2.....	2041,2	2062,2	"	+1,4
60,0.....	1815,0	1836,2	"	+1,4
18,3.....	1572,8	1588,1	"	+1,0
18,2.....	1572,3	1572,7	"	+0
17,25.....	1566,8	1570,6	"	+0,3
0,65.....	1471,6	1470,8	"	± 0

(1) DEWAR et FLEMING, *Phil. Mag.*, 5^e série, t. 36, 1893, p. 271.

(2) KAMERLINGH ONNES et HOLST, *Comm. Phys. Lab. Leiden*, n° 142, 1914.

TABLEAU IV (suite).

<i>Argent.</i>				$\frac{R'_t - R_t}{0,01 R_0}$
t .	R_t calc.	R'_t trouvé.	Auteur.	
- 78.....	1086,0	1021,3	D. et F. (1)	-4,4
-103,8.....	889,4	852,7	K. et C. (2)	-2,5
-139,9.....	694,3	635,4	"	-4,0
-183,0.....	465,3	389,7	D. et F. (1)	-5,1
-195,2.....	401,1	289,2	K. et C. (2)	-7,6
-204,7.....	354,3	228,0	"	-8,6
-252,9.....	102,4	13,1	"	-6,1
-259,2.....	70,2	10,1	"	-4,1

Mercure.

$$F = 234^{\circ}; \quad R_0 = R_{-50} = 2130; \quad R_t = 7577,91 [2,6702459 - \log(195 - t)].$$

- 50,3.....	2129	2127	D. et F. (2)	-0,1
- 55,1.....	2065	2063	"	-0,1
- 60,5.....	1995	2000	"	+0,2
- 64,4.....	1948	1937	"	-0,5
- 69,8.....	1877	1874	"	-0,1
- 75,4.....	1808	1810	"	+0,1
- 80,9.....	1742	1746	"	+0,2
- 86,6.....	1674	1683	"	+0,4
- 92,1.....	1611	1620	"	+0,4
- 98,4.....	1539	1556	"	+0,7
-102,7.....	1491	1506	"	+0,7
-111,1.....	1399	1417	"	+0,8
-116,1.....	1346	1367	"	+1,0
-121,0.....	1294	1316	"	+1,1
-124,3.....	1260	1278	"	+0,8
-134,4.....	1158	1177	"	+0,9
-140,5.....	1097	1120	"	+1,1
-147,5.....	1029	1057	"	+1,3
-154,4.....	963	987	"	+1,1
-157,4.....	935	962	"	+1,3
-161,7.....	895	912	"	+0,8
-170,2.....	817	810	"	-0,3
-177,6.....	751	760	"	+0,4

(1) DEWAR et FLEMING, *Phil. Mag.*, 5^e série, t. 36, 1893, p. 271.(2) KAMERLINGH ONNES et CLAY, *Comm. Phys. Lab. Leiden*, n° 99, 1907.(3) DEWAR et FLEMING, *Proc. Roy. Soc.*, t. 60, 1896-1897, p. 76.

TABLEAU IV (suite).

<i>Mercure</i>				$\frac{R_t - R_0}{0,01 R_0}$
t .	R_t calc.	R_t trouvé.	Auteur.	
-181,3.....	719	735	D. et F. (1)	+0,8
-182,8.....	708	716	"	+0,4
-183,3.....	701	697	"	-0,2
-197,9.....	577	582	K. et C. (2)	+0,3
-205,0.....	517	522	"	+0,2
-215,3.....	433	436	"	+0,1
-252,9.....	145	122	"	-1,1
-258,8.....	102	73	"	-1,3

Plomb.

$$F = 600^\circ, \quad R_0 = 2038; \quad R_t = 28530,03 [3,2552725 - \log(1527 - t)].$$

196,1.....	3715,4	3764,0	D. et F. (2)	+2,4
142,7.....	3253,5	3278,8	"	+1,2
90,45.....	2794,6	2797,1	"	+0,1
53,00.....	2475,7	2478,1	"	+0,1
18,65.....	2190,3	2195,9	"	+0,3
12,65.....	2141,1	2141,3	"	± 0
1,0.....	2046,1	2043,3	"	-0,1
-42,8.....	1695,5	1686,8	"	-0,4
-78,0.....	1420,7	1405,8	"	-0,7
103,6.....	1224,7	1213,6	K. et C. (2)	-0,5
183,0.....	635,5	602,9	D. et F. (2)	-0,6
-195,2.....	542,9	514,7	K. et C. (2)	-1,6
-204,5.....	480,7	443,1	"	-1,8
-216,6.....	394,5	349,1	"	-2,2
-252,8.....	139,8	61,8	"	-3,8
-255,1.....	123,8	47,2	"	-3,8
-258,7.....	98,8	26,7	"	-3,8

Pour le cadmium et le mercure, nous voyons une concordance tout à fait satisfaisante entre les données expérimentales et les valeurs calculées.

Par contre, pour l'argent au-dessous de -100° , la chute de la résistance électrique est plus forte que ne le prévoit la formule,

(1) DEWAR et FLEMING, *Proc. Roy. Soc.*, t. 60, 1896-1897, p. 76.

(2) KAMERLINGH ONNES et CLAY, *Comm. Phys. Lab. Leiden*, n° 99, 1907.

(3) DEWAR et FLEMING, *Phil. Mag.*, 5^e série, t. 36, 1893, p. 271.

et a été représentée par la partie pointillée de la courbe. Nous avons donc affaire ici au phénomène qui s'était déjà fait remarquer

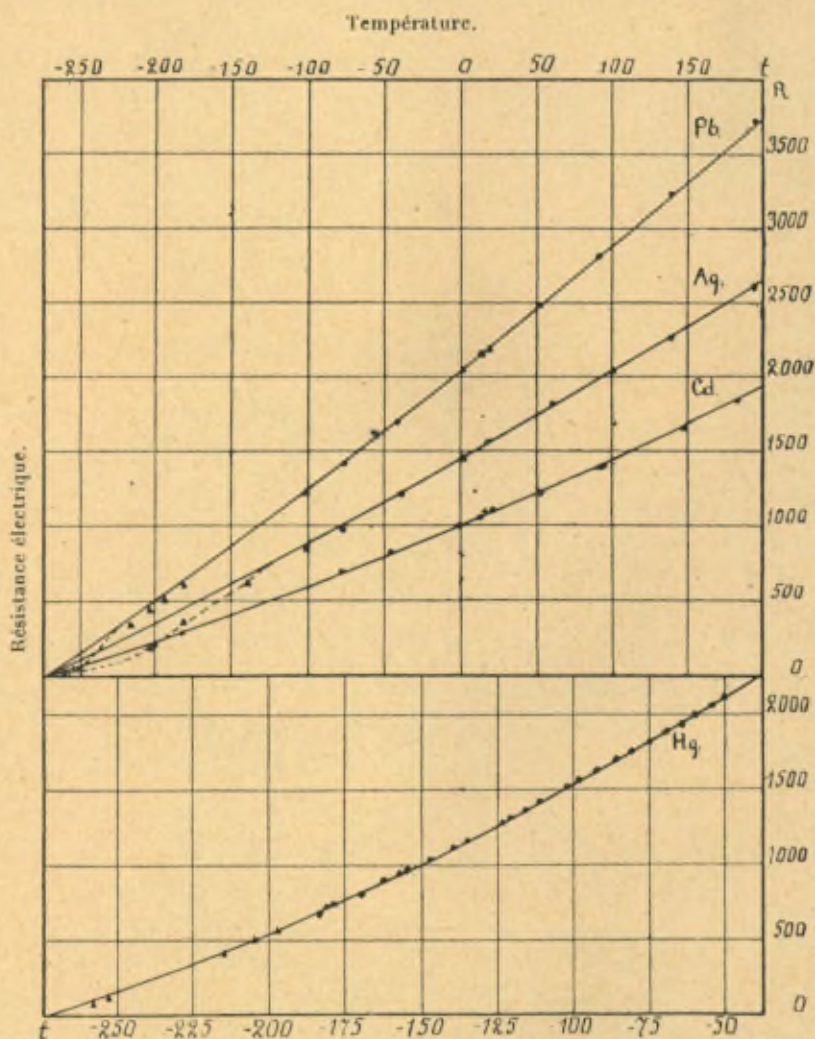


Fig. 3. — Variation de la résistance électrique du plomb, de l'argent, du cadmium et du mercure.

à basse température pour le coefficient de température du lithium, du cuivre et du rhodium. Dans un chapitre suivant, nous aurons

à revenir sur ce phénomène, pour essayer de donner son explication.

La variation du coefficient de dilatation du plomb est, comme nous le savons (tableau II), plus lente que celle des autres métaux. Il en est de même pour sa résistance électrique, qui s'exprime par la formule (9) en y faisant précéder la valeur de F du coefficient 3 relatif au plomb.

Le tableau IV donne les résultats des calculs et des mesures relatifs au plomb, reproduits sur la figure 3. L'accord se montre satisfaisant jusqu'à -220° environ, où se fait voir une chute rapide de la résistance électrique.

Pour les métaux du groupe du fer (Fe, Co, Ni), la variation de la dilatation à l'état ferromagnétique est plus rapide que pour les métaux précédemment considérés (tableau II). La variation de la résistance électrique l'est aussi et dépasse même les valeurs calculées suivant la formule (9) en y mettant le facteur 1,25 à côté de la valeur de F . Ainsi, l'ordre de grandeur pour les coefficients de température calculés entre 0 et $+100^{\circ}$ est de 0,004, alors qu'il est voisin de 0,006 pour les coefficients de température trouvés.

On pourrait expliquer ce fait en admettant que la molécule polyatomique de ces métaux à l'état α se dissocie entre certaines limites de température. L'espace intra-atomique se transforme ainsi en espace intramoléculaire, en faisant croître la résistance plus fortement que ne l'indique la dilatation. Cette hypothèse expliquerait aussi le fait que la contraction du fer au passage de la modification β en γ ne se retrouve pas sur la courbe de la résistance électrique.

La polyatomicité des métaux du groupe du fer à l'état α se trouve confirmée indirectement par le fait que ces métaux, dissous dans le mercure où ils paraissent monoatomiques, et séparés ensuite par distillation dans le vide, au-dessous de 250° , apparaissent dans un état métastable, qui se transforme en stable avec dégagement de chaleur. L'état d'agglomération normal ne paraît donc pas immédiatement atteint dans ces conditions (Guntz, 1896).

Enfin, les métaux classés au quatrième groupe (In, Bi, Tl, As, Sb), à dilatation complexe, ne suivent nullement, pour leur

résistance électrique, la formule qu'on pourrait déduire par cette dilatation. La variation de leur résistance électrique peut être exprimée par la formule (9) avec la même exactitude que pour les métaux du premier groupe.

Ainsi, on obtient pour le coefficient de température de la résistance entre 0 et $+100^{\circ}$ les nombres suivants :

	F=273.	γ_{0-100} calculé.	γ_{0-100} trouvé.
In..	176 ⁿ	0,0048	0,0047 (Ehrhard, 1884)
Bi..	268	0,0045	0,0045 (E. van Aubel, 1891)
Tl..	290	0,0045	0,0045 (Benoit, 1873)
As..	550	0,0042	0,0043 (Matthiessen et v. Bose, 1862)
Sb..	630	0,0041	0,0042 (Matthiessen et v. Bose, 1862)

On peut expliquer ce fait en admettant que les métaux du quatrième groupe sont polyatomiques et que la complexité de la dilatation est due au changement du volume entre les atomes formant la molécule, ce qui n'influence pas la résistance électrique, alors que la variation de l'espace libre entre les molécules suit la même loi que pour les métaux du premier groupe.

L'hypothèse de la polyatomicité de ces métaux est confirmée par l'étude de la densité de vapeur. Ainsi, vers 1600° , on trouve Tl^2 , As^2 et Sb^2 , alors que le bismuth donne des nombres intermédiaires entre Bi^1 et Bi^2 (Biltz et V. Meyer, 1889).

Composés définis des alliages.

Les composés définis des alliages se rapprochent des métaux sous beaucoup de rapports. Leurs propriétés physiques sont indépendantes des propriétés des métaux qui les composent et, de même que les métaux purs, ils peuvent former avec les constituants voisins des solutions solides ou des mélanges.

La variation de la résistance électrique se rapproche elle aussi, très souvent, de celle des métaux, comme le montre la figure 4 pour le cas du coefficient de température de la résistance de la combinaison $Al^2 Mg^3$.

Par contre, le deuxième composé, $Al Mg$, montre un coefficient de température de beaucoup plus faible, dépassant à peine le minimum du diagramme.

Il est assez difficile de décider actuellement si le faible coefficient de température est propre à certains composés définis,

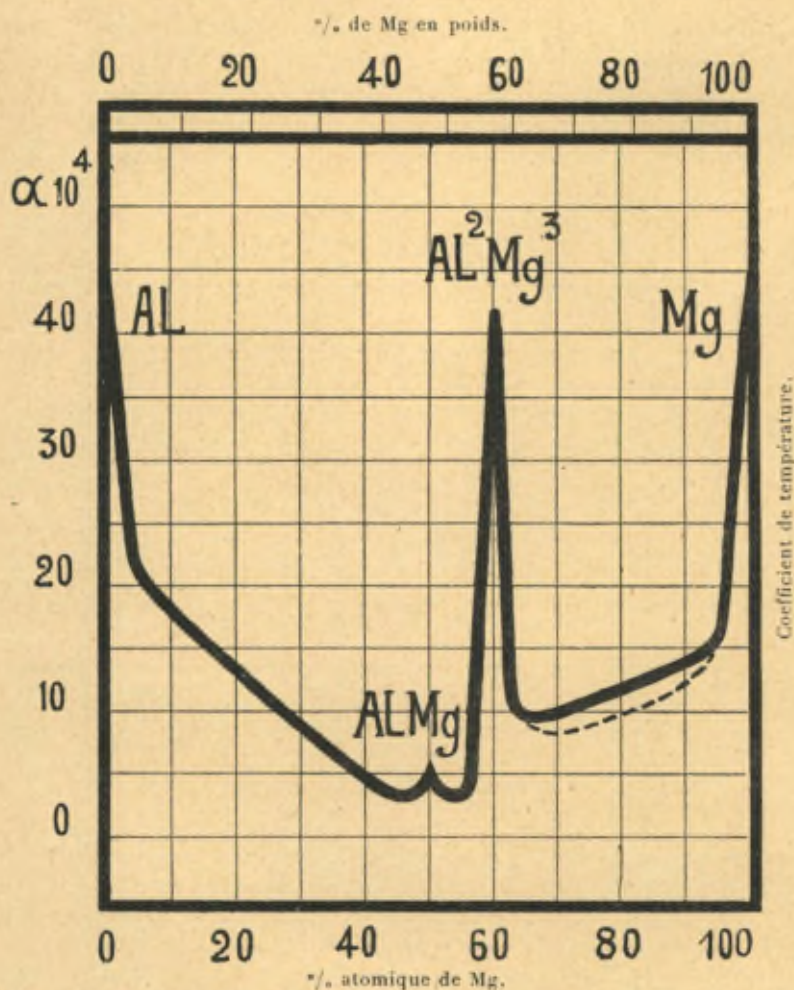


Fig. 5. — Coefficient de température de la résistance entre 0 et 100° des alliages aluminium-magnésium.

à propriétés différentes de celles des métaux, ou s'il n'est dû qu'à des impuretés.

Cette dernière hypothèse paraît assez plausible, étant donné que sur les composés définis agissent non seulement les impuretés

contenues dans les métaux constituants, mais que tout surplus d'un de ces métaux agit aussi comme impureté et peut abaisser

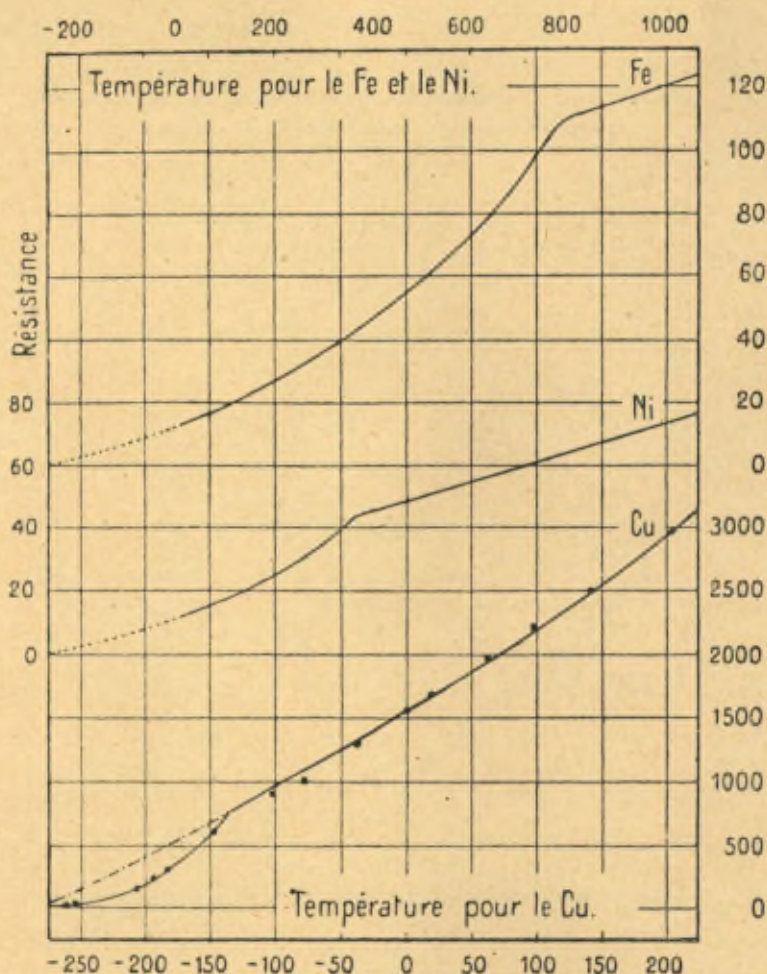


Fig. 5. — Variation de la résistance électrique du fer suivant Moriss (1897), du nickel suivant Le Chatelier (1890) et du cuivre suivant Dewar et Fleming (1893), Dewar (1901) et Wroblewski (1885).

d'une façon considérable la conductibilité électrique et le coefficient de température des combinaisons.

A basse température.

Nous avons vu que la résistance électrique d'un certain nombre de métaux, comme le cuivre, le lithium, le rhodium et l'argent, varie à basse température plus rapidement que ne le prévoit la formule établie.

De même, la résistance électrique des métaux ferromagnétiques varie jusqu'à leur point critique plus rapidement que ne le prévoit la formule qui leur est propre.

L'allure de ces deux phénomènes est assez semblable, comme le montre la figure 5, empruntée à mon ancienne étude sur ce sujet (*loc. cit.*, 1907).

L'analogie entre la courbe de la résistance électrique du cuivre et celle du fer s'accroît encore davantage lorsqu'on se rapporte

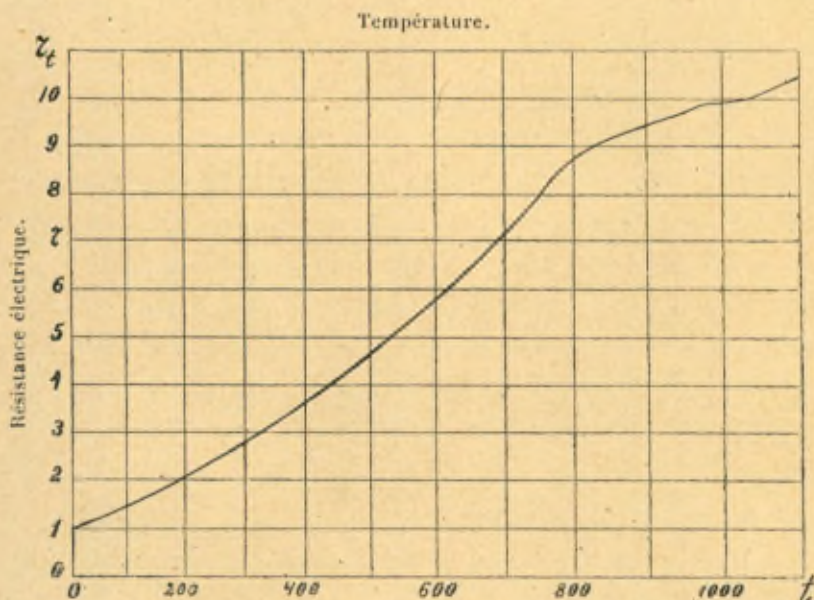


Fig. 6. — Variation de la résistance électrique du fer électrolytique (Broniewski 1913).

à une courbe plus précise, obtenue par enregistrement photographique pour du fer électrolytique.

Le changement d'allure γ apparaît moins brusquement, en s'étendant entre 770 et 930°. C'est entre ces températures qu'on admet la stabilité du fer β qui, suivant la théorie connue de M. Benedicks (1912), ne serait qu'une solution solide de deux modifications allotropiques distinctes, le fer α et le fer γ .

Si, comme résultat de la transformation allotropique, apparaît une solution solide, phase unique, le système est univariant et la transformation peut s'étendre dans un certain domaine de température. Ce n'est qu'à l'apparition de deux phases que la transformation doit nécessairement se faire à température constante, le système étant invariant.

Ainsi, il paraît possible d'admettre qu'un grand nombre de métaux subissent à basse température une transformation analogue à celle que le fer et le nickel subissent à température plus élevée. Cette transformation serait brusque ou progressive, suivant que les deux modifications allotropiques auraient la faculté de se dissoudre mutuellement ou en seraient dépourvues.

Cette hypothèse, suffisante pour expliquer le changement d'allure des courbes de la résistance électrique à basse température, fut reprise par M. Duclaux (1912) et par M. Benedicks (1913). Elle ne paraît pas être contredite par la variation d'autres propriétés physiques des métaux entre les mêmes limites de température.

Sous le rapport de la dilatation, les métaux du groupe du fer ne se comportent pas uniformément au passage par le point critique.

Au refroidissement, le fer subit une dilatation de 0,2 pour 100 environ au point critique, étant donné que la densité du fer γ est supérieure à celle du fer β . Lors d'une transformation partielle et progressive, le coefficient de dilatation subirait donc une diminution relative.

Par contre, le nickel paraît avoir la même densité dans les états α et β , de sorte qu'aucune discontinuité dans la dilatation n'est perceptible au point critique. Mais le coefficient de dilatation du nickel α étant supérieur à celui du β , comme nous l'avons vu, le passage par le point critique, au refroidissement, se manifesterait par une légère augmentation du coefficient de dilatation.

Les métaux dont la résistance électrique manifeste une dimi-

nution anormale à basse température montrent aussi une diminution anormale du coefficient de dilatation entre les mêmes limites (Ayres, 1905; Scheel, 1907). Comparée à la diminution normale du coefficient de dilatation au refroidissement, cette diminution anormale pourrait correspondre à une dilatation produite par une transformation partielle et progressive, se superposant à la contraction ordinaire au refroidissement. Cette dilatation hypothétique serait, jusqu'à la température de l'air liquide :

de 0,015 pour 100 pour l'Ag,	de 0,010 pour 100 pour le Pt,
de 0,055 " l'Al,	de 0,16 " Pd.

Il existe aussi une certaine analogie entre la chaleur spécifique du fer et celle des métaux en question.

Vers 650°, donc au-dessous du point critique du fer, sa chaleur spécifique atomique est voisine de 11. Elle ne dépasse pas de beaucoup la moitié de cette valeur à la température ordinaire (Weiss et Beck, 1908).

Pour le cuivre, la chaleur spécifique atomique, voisine de 6 à la température ordinaire, s'abaisse presque de moitié à la température de l'air liquide et continue à diminuer rapidement (Nernst, 1911).

Par contre, pour le plomb et le cadmium, qui ne manifestent pas d'anomalie dans la variation de la résistance électrique entre la température ordinaire et celle de l'air liquide, l'abaissement de la chaleur spécifique entre ces limites est de beaucoup plus faible que pour le cuivre, ne dépassant pas sensiblement une dizaine de pour-cents (Bahn, 1900). Ce n'est qu'au-dessous de 220°, où l'anomalie électrique du plomb apparaît, qu'on voit aussi sa chaleur spécifique diminuer rapidement (Keesom et Kamerlingh Onnes, 1914).

Les courbes du pouvoir thermo-électrique du fer montrent les points de transformation par des inflexions très nettes (Broniewski, 1913). Des points d'inflexion peuvent aussi être constatés sur les courbes du pouvoir thermo-électrique de certains métaux à basse température. Par exemple, vers —100° on remarque un point d'inflexion pour le platine, vers —150° pour l'aluminium et vers —180° pour le cuivre (Dewar et Fleming, 1895).

La diminution anormale de la résistance électrique dont nous

venons de nous occuper paraît tout à fait indépendante de la supraconductivité, pour laquelle l'explication la plus plausible semble avoir été donnée par M. Benedicks (1916).

Théories des électrons.

L'hypothèse, d'après laquelle le seul facteur faisant varier la résistance électrique avec la température est l'espace libre entre les molécules, ne paraît pas conciliable avec la théorie des électrons libres.

Il serait beaucoup plus facile d'imaginer un mécanisme expliquant cette proportionnalité en partant de la théorie des électrons attachés aux molécules par circulation autour d'elles.

Sir Oliver Lodge ⁽¹⁾ avait déjà imaginé vers 1902 un mécanisme correspondant de conductivité et il ne me paraît pas possible d'exprimer mieux cette idée qu'en citant ses comparaisons si frappantes :

» Les modes possibles de conduction ou de transmission de l'électricité sont au nombre de trois, que je puis appeler respectivement la méthode de l'oiseau de proie, du boulet et de la chaîne d'incendie.

» La méthode de l'oiseau de proie se rencontre dans les liquides : on la trouve en électrolyse . . .

» La méthode du boulet est celle qui est propre aux gaz, ainsi qu'il ressort de l'étude des rayons cathodiques . . .

» La méthode de la chaîne d'incendie correspond à la conduction dans les solides, où les atomes sont incapables de se déplacer et ne peuvent que se passer les électrons, pour ainsi dire, de la main à la main; ils s'inclinent un peu pour les recevoir dans une direction, puis dans la direction opposée pour les passer au voisin, produisant ainsi progressivement cet état particulier que nous nommons chaleur.

» On peut observer que ce mouvement, qui permet le déplacement des électrons, devient de moins en moins sensible à mesure que le corps est de moins en moins susceptible de la perturbation

⁽¹⁾ Conférence faite le 5 novembre 1902, à l'« Institution of Electrical Engineers ». Traduction française : *Sur les électrons*, Paris, 1902

irrégulière qui constitue la chaleur. Il se peut que ce soient l'expansion et la séparation des molécules, ou bien des chocs irréguliers et des perturbations qui s'opposent à la facilité de la conduction. »

Résumé.

1. La résistance spécifique des métaux paraît être une fonction de plusieurs facteurs, dont un seul varie avec la température. C'est l'espace libre entre les molécules, proportionnel à la résistance électrique.

2. Cette proportionnalité se vérifie sensiblement à la fusion d'un certain nombre de métaux.

3. La formule

$$W_T = R_T = - \text{const.} \log \left(1 - \frac{T}{KF} \right),$$

servant à exprimer la variation de l'espace libre entre les molécules (W_T) et la variation de la résistance électrique (R_T) avec la température fut établie en partant de certaines hypothèses sur l'action des forces intramoléculaires. La valeur de la constante K provient des formules empiriques de dilatation et il a été trouvé que pour un grand nombre de métaux $K = 2$. Pour le plomb, on a $K = 3$ et pour les métaux du groupe de fer, $K = 1,25$. Cette formule fut vérifiée pour quelques métaux.

4. Pour expliquer la variation de la résistance électrique de certains métaux, nous avons dû admettre leur polyatomicité, se manifestant soit par la dissociation et l'augmentation, de ce fait, de l'espace libre entre les molécules (Fe, Ni, Co), soit par la variation de l'espace libre entre les atomes formant la molécule (Bi, Sb, As, Tl, In).

5. Afin d'expliquer l'anomalie dans la variation de la résistance électrique d'un certain nombre de métaux à basse température, nous avons dû envisager l'hypothèse d'une transformation analogue à celle que les métaux du groupe du fer subissent à une température plus élevée.

DISCUSSION DE LA COMMUNICATION DE M. BRONIEWSKI.

M. ROSENHAIN. — Les relations entre la dilatation thermique et le coefficient de température de la résistance électrique, exprimées dans le rapport de M. Broniewski, sont très intéressantes, mais je ne suis pas d'accord avec l'interprétation que M. Broniewski en donne.

Le désaccord entre nos manières de voir provient principalement de ce que M. Broniewski pense qu'il est nécessaire d'admettre l'existence de molécules polyatomiques dans les métaux solides cristallins. Notre connaissance de la disposition des atomes dans les cristaux métalliques, fournie par l'analyse au moyen des rayons X, ne suggère pas l'idée de l'existence de molécules complexes dans ces solides, si elle ne nous conduit pas à rejeter cette idée complètement. Dans le cas particulier de métaux comme le bismuth, qui se contractent en fondant, les résultats de l'analyse par les rayons X fournissent une explication toute naturelle, sans qu'il soit nécessaire de recourir à l'hypothèse de molécules complexes. Dans les cristaux de ces métaux, les atomes ne sont pas disposés de la manière la plus compacte possible, et dans ces conditions il y a des chances que la densité du solide soit plus faible que celle du liquide. Par contre, pour la plupart des métaux cristallisant en un réseau cubique à faces centrées, ou ayant une structure hexagonale serrée, le solide, dans lequel les atomes sont étroitement entassés, sera plus dense que le liquide.

Une autre objection sérieuse à faire aux vues de M. Broniewski est qu'elles supposent l'existence de transformations allotropiques pour lesquelles il n'y a pas d'autre preuve. Si l'on abandonne l'hypothèse de molécules polyatomiques dans le cas du fer, par exemple, l'opinion défendue par M. Broniewski, que dans l'état β le fer est une solution solide de molécule α dans du fer γ , tombe. Cette opinion est d'ailleurs insoutenable, selon moi, pour plusieurs autres raisons encore. Mais les relations numériques déduites des données de M. Broniewski peuvent être expliquées d'autre façon. Le facteur que, dans la structure d'un métal, M. Broniewski

associe à la notion de distance intermoléculaire, peut, en réalité, être d'une nature différente, comme, par exemple, une irrégularité dans la situation de l'atome par rapport aux systèmes de points du réseau spatial régulier. Ainsi que je le montre dans mon propre rapport, une pareille irrégularité résulte à la fois de l'agitation thermique des atomes et de la présence d'atomes étrangers dans le réseau dans des solutions solides. Dans cet ordre d'idées on arrive à des résultats dans le genre de ceux indiqués par M. Broniewski, sans qu'il soit nécessaire de supposer qu'il existe des molécules polyatomiques.

J'ai, en somme, trois objections à présenter :

1° Dans le cas du bismuth, l'arrangement des atomes dans le réseau cristallin n'est pas aussi compact que possible et c'est probablement pour cette raison qu'il y a contraction dans la fusion;

2° Je ne crois pas à des solutions solides d'un état allotropique dans un autre; cela me paraît impossible et n'est pas démontré expérimentalement;

3° Je ne crois pas à une polyatomicité du nickel à basse température; il y a simplement un changement du réseau cristallin.

M. BRONIEWSKI répond point par point :

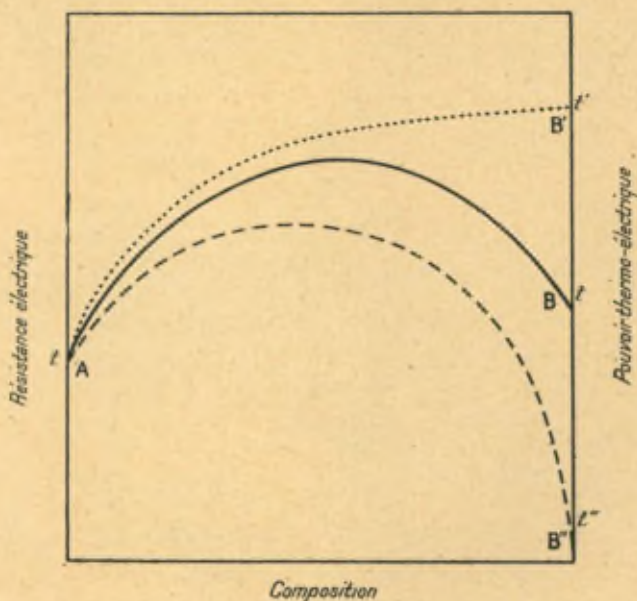
1° L'hypothèse de la dissociation paraît la plus simple pour expliquer une contraction à la fusion du bismuth, rendant sa densité plus grande qu'au zéro absolu, ce qui serait difficilement concevable si les molécules du bismuth étaient monoatomiques. L'hypothèse de la polyatomicité paraît d'autant plus plausible que dans sa vapeur le bismuth est polyatomique.

2° Il n'est pas plus difficile de concevoir une solution solide de deux modifications allotropiques du même métal qu'une solution solide de deux métaux. Dans les deux cas le réseau cristallin ne paraît pas varier graduellement, mais change à partir d'une certaine composition.

L'hypothèse que le fer β est une solution solide des modifications allotropiques α et γ ne semble contredite par aucun fait et facile, par contre, la compréhension de la variation de certaines

propriétés physiques du fer, comme la résistance électrique et le pouvoir thermo-électrique.

Ainsi le diagramme de la résistance électrique de deux constituants métalliques quelconques, formant des solutions solides continues, prendra la forme AB (fig. ci-jointe) si tous les alliages



sont à la température t . Mais si, le constituant A étant maintenu à la température t , on chauffe le constituant B à une température supérieure t' et les alliages à des températures intermédiaires, la courbe de la résistance électrique pourra prendre la forme AB'. C'est bien la forme qu'on trouve pour la résistance électrique du fer entre 720° et 930° , domaine supposé de la solution solide.

Pour le pouvoir thermo-électrique, le diagramme relatif aux solutions solides peut, de même, prendre la forme AB à la température t , mais l'échauffement du constituant B peut soit augmenter, soit abaisser son pouvoir thermo-électrique. On trouve, dans ce dernier cas, la forme AB' propre à la courbe du pouvoir thermo-électrique du fer dans le domaine β .

3^o Les phénomènes que manifeste le nickel à son point critique sont moins importants que ceux du fer; il n'y a pas, par exemple, de changement de densité. Une certaine réserve sur la portée de la transformation paraît donc opportune. Pourtant l'hypothèse proposée par M. Rosenhain ne diffère, au fond, pas tellement de celle que je propose, puisque toutes les deux admettent un changement dans l'agglomération des atomes du nickel à partir du point critique.

M. BAUER. — Ainsi que M. Weiss me l'a fait remarquer, les courbes de variation de la résistance en fonction de la température ont, pour les métaux ferromagnétiques (Ni et Fe notamment), une forme caractéristique tout à fait particulière ⁽¹⁾ : au-dessous du point de Curie il y a une courbure exceptionnelle (concavité tournée vers le haut), au point de Curie même il y a une discontinuité de la dérivée et au-dessus de ce point les courbes reprennent une allure normale. Il semble y avoir une relation nette entre l'aimantation spontanée et la conductibilité électrique, l'aimantation favorisant cette dernière.

D'après Cabrera le déficit de résistance serait à peu près proportionnel au carré de l'aimantation spontanée.

Peut-être ce phénomène, qui manifeste l'influence sur la conductibilité d'une orientation parallèle des atomes, est-il apparenté à la supraconductibilité.

M. BRONIEWSKI. — Dans mes expériences, je n'ai pas trouvé de discontinuité dans la dérivée de la courbe de la résistance électrique au point de Curie. Comment M. Weiss a-t-il fait ses mesures? N'ont-elles pas été influencées par des courants parasites d'ordre thermo-électriques? Ceux-ci sont très importants au voisinage des points critiques si l'on ne prend pas soin de les éliminer par un arrangement que j'ai eu l'occasion d'indiquer (*Thèse*, Paris, 1911). Par contre, au-dessus du point de Curie, si l'on opère par enregistrement photographique, on observe quelques points singuliers

⁽¹⁾ Voir, par exemple, les Tables de Landolt et, pour plus de précision, CABRERA et TORROJA (*Ann. Soc. esp. de Fís. y Quím.*, t. 11, 1913, séance du 6 octobre). — HONDA et OGURA (*Sc. Rep. of the Toh. imp. Univ.*, t. 3, 1914, p. 113).

qui peuvent échapper à l'attention sur les courbes construites par points.

L'influence de l'aimantation sur la résistance électrique ne me paraît pas probable. Les deux phénomènes varient plutôt simultanément sous l'action des mêmes causes. Mais nous ne disposons encore que de données trop peu précises pour nous prononcer sur ce point.

M. BAUER. — Les courbes de Cabrera et de Honda ont été obtenues par points.

M. KEESOM. — La courbe que nous a montrée M. Broniewski, courbe qu'il a déduite de sa formule et qui représente la façon dont la résistance électrique dépend de la température, a sa concavité tournée vers le haut. Or, les expériences ont montré que pour le platine et l'or, à des températures qui ne sont pas très basses, il y a une courbure, très légère il est vrai, qui présente la concavité vers le bas.

M. BRONIEWSKI. — Ce résultat pourrait être l'effet de traces d'impuretés. Le nickel aussi, purifié par voie chimique et réputé pur, montre dans sa courbe de résistance électrique une concavité vers le bas, et pourtant le nickel raffiné par l'électrolyse manifeste nettement une concavité tournée vers le haut, ainsi que Dewar et Fleming l'ont montré en 1893. Il est difficile de séparer le platine complètement des métaux du même groupe (Rh, Ir, Os, Ru) qui l'accompagnent. L'or se purifie facilement, mais c'est un des métaux les plus sensibles aux moindres traces d'impuretés et il semble difficile d'éviter toute souillure au contact du creuset, de la lingotière et de la filière.

M. KEESOM. — A Leyde nous avons opéré sur l'or le plus pur que nous ayons pu nous procurer.

M. LORENTZ. — Ce qui me paraît surtout intéressant, c'est la vérification de la relation entre le volume *entre les atomes* et la résistance électrique, en particulier le fait que les variations de résistance par la fusion sont parallèles aux variations de volume.

LA

CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES CRISTAUX

PAR M. A. JOFFÉ.

Les lois fondamentales et les méthodes de mesure de la conductibilité électrique des cristaux ont été établies, il y a 35 ans, par les recherches désormais classiques de Jacques et Pierre Curie. Dans mes recherches que j'ai commencées en collaboration avec W. C. Röntgen et continuées avec M. H. V. Kirpitschova (tous les deux morts depuis), ainsi que dans les travaux de mes collaborateurs actuels, c'est la méthode de Curie qui a été employée et les observations de Curie ont pu être confirmées.

La méthode consiste à disposer les électrodes sur la plaque découpée du cristal, d'une façon semblable à celle de l'électromètre absolu de Thomson (*fig. 1*). L'anneau de garde est mis en communication avec le sol T; quelque temps après avoir mis l'électrode K en communication avec une source de haute tension B, l'électrode M est réunie avec l'électromètre E. Si le courant est faible, c'est la vitesse de charge de l'électromètre qu'on mesure; si le courant est fort, on observe la différence des potentiels aux deux bouts de la résistance R. On peut mesurer ainsi des courants dans l'intervalle de 10^{-12} à 10^{-2} ampère, et les enregistrer pendant un temps de 10^{-2} secondes.

Quand la différence de potentiel est constante, le courant qui passe par le cristal diminue continuellement d'intensité; quand on fait ensuite communiquer K avec le sol, c'est un courant en sens inverse qui apparaît et qui transporte presque la même quantité d'électricité que le courant direct (jusqu'à 80 pour 100). Chaque variation dans la différence de potentiel agit comme si l'on superposait simplement au courant qui existait précédemment

un courant partiel, dû à la variation de potentiel produite. Les différents échantillons d'une même substance donnent des courants tout à fait différents.

Après chauffage, on observe le plus souvent une augmentation de la conductibilité, mais parfois aussi une diminution.

On a proposé un grand nombre d'explications pour rendre

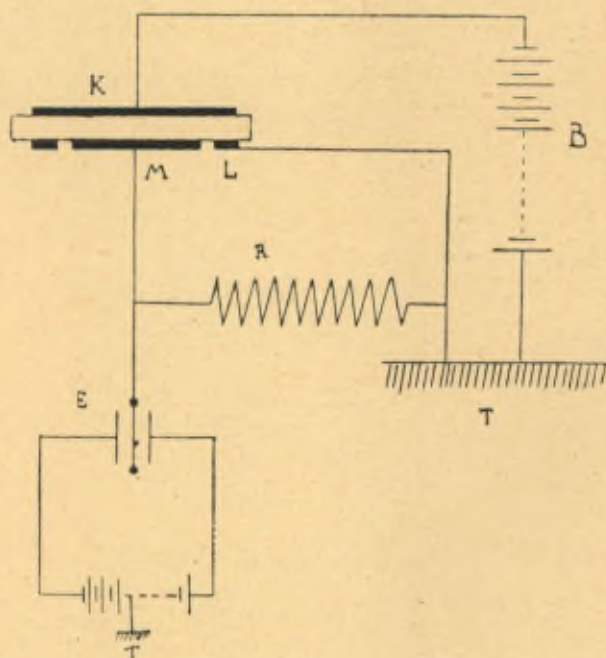


Fig. 1.

compte de la diminution continue et de la disparition du courant. La valeur élevée de la force électromotrice fait penser que nous avons affaire ici à un phénomène singulier, et dans le dernier résumé fait en 1918 par Schweidler, ces phénomènes sont encore considérés comme des anomalies électriques.

Je me propose d'exposer dans ce rapport les principaux résultats de nos recherches relatives à ces phénomènes, sans analyser les travaux intéressants de MM. Hevesy, Tubandt et Pohl.

nous avons pu observer un rapprochement très net du courant de saturation (A. Chapochnikoff).

LE COEFFICIENT THERMIQUE.

Quand la température s'élève, la conductibilité des cristaux étudiés croît rapidement. Pour un intervalle de température assez étendu la variation de la conductibilité σ en fonction de la température T satisfait à la relation

$$(3) \quad \text{Log } \sigma = \frac{A}{T} + B.$$

TABLEAU I.

V - P.	I.	$\frac{I}{V-P}$
99	53,8	0,543
89,8	48,5	0,542
75,2	40,4	0,540
66,0	35,6	0,541
55,5	30,1	0,542
49,0	26,3	0,538
42,7	23,2	0,541
31,7	17,1	0,541
25,0	13,4	0,538

P.	I.	$\frac{I}{P}$
-74,8	-40,3	0,541
-52,7	-28,5	0,542
-34,8	-18,8	0,540
-11,5	-6,2	0,539

V - P.	I.	$\frac{I}{V-P}$
81,7	43,4	0,533
40,2	22,0	0,543
7,0	3,8	0,543

P.	I.	$\frac{I}{P}$
-82	-44,5	0,542
-33,6	-18,3	0,543

Dans la figure 2, qui donne une représentation graphique de

LA LOI D'OHM.

En premier lieu, nous avons réussi à montrer qu'il s'agit ici de la production d'une force électromotrice de polarisation considérable, qui atteignait dans nos expériences la valeur de 10 000 V. Si l'on soustrait de la différence de potentiel appliquée V la force électromotrice de polarisation P , on trouve que le courant I satisfait toujours à la condition

$$(1) \quad \frac{V - P}{I} = R = \text{const.},$$

et le courant inverse à la condition

$$(1 a) \quad \frac{-P}{-I} = R,$$

ainsi qu'on le voit par le tableau I, obtenu pour un cristal de calcite à une température de 98° C.

Les variations du courant en fonction : 1° de la différence de potentiel dans l'intervalle de 1 $\frac{\text{volt}}{\text{cm}}$ à 10 000 $\frac{\text{volts}}{\text{cm}}$, 2° de l'épaisseur de la plaque et 3° de la surface de l'électrode M , correspondent, aux erreurs de l'expérience près (0,5 pour 100), à la loi d'Ohm.

L'invariabilité de la résistance R a été contrôlée aussi en ce sens, qu'à toute variation ΔI du courant I correspondait toujours une variation ΔV de la différence de potentiel V , satisfaisant à la relation

$$(2) \quad \frac{\Delta V}{\Delta I} = R = \text{const.}$$

La résistivité n'est pas une constante spécifique de la matière cristalline; elle est différente pour les différents échantillons et peut être altérée, non seulement par une variation de température ou par différents procédés d'ionisation, mais aussi par le courant même; cependant notre assertion, que les cristaux étudiés possèdent une résistance ohmique parfaitement déterminée et mesurable à l'aide des formules (1) et (2), reste vraie.

En prenant les gradients très grands (20 000-50 000 $\frac{\text{volts}}{\text{cm}}$)

tivement au spath d'Islande et à l'alun ammoniacal. Pour d'autres cristaux, on obtient des diagrammes semblables.

On remarquera que, pour tous les cristaux étudiés, l'inclinaison de ces droites est presque la même. On trouve qu'à 10 pour 100 près $\Lambda = -5.10^3$ ou, si l'on prend les logarithmes naturels, $a = -1,15.10^4$. Mais cela ne s'applique plus aux cristaux dont la conductibilité a été artificiellement augmentée. Le coefficient ordinaire de la variation de la résistance avec la température, c'est-à-dire $K = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT}$, est égal, d'après la formule (3), à

$$(3a) \quad K = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = \frac{a}{T^2}.$$

Pour $T = 300^\circ$, on trouve $K = -0,12$.

Pour expliquer l'effet de la polarisation dans les cristaux, il était, avant tout, nécessaire de connaître la distribution des potentiels dans le cristal polarisé dans les deux cas, savoir quand le courant passe par le cristal et quand les deux électrodes sont mises en communication en court circuit. Il a été trouvé qu'il faut distinguer deux sortes de polarisation essentiellement différentes; dans certains cristaux, dont le représentant est le quartz, les perturbations dans le champ s'étendent jusqu'à une grande distance des électrodes, tandis que pour d'autres cristaux, que nous allons représenter par la calcite, la polarisation n'apparaît que dans une couche très mince dans le voisinage immédiat de l'électrode. D'autres effets, qui accompagnent le passage du courant par le cristal, sont également différents pour ces deux groupes de cristaux, que nous allons considérer séparément. Nous ajouterons encore une troisième catégorie de cristaux, où il y a une conductibilité électronique; elle est représentée par le sel gemme irradié.

PREMIER GROUPE (QUARTZ).

La polarisation. — On fait passer le courant électrique par une plaque de quartz dans le sens de l'axe optique. En différents points de la plaque, dans des sections transversales par rapport au courant, on place des électrodes, dont chacune est mise en communication avec un électromètre. Ces électromètres, préala-

blement chargés, mesurent le potentiel dans les sections transversales, sans déformer le champ électrique. La figure 3 représente, à la température de 200° C., le champ dans le cristal au premier instant (ligne droite) et après une attente de 10 minutes (ligne courbe).

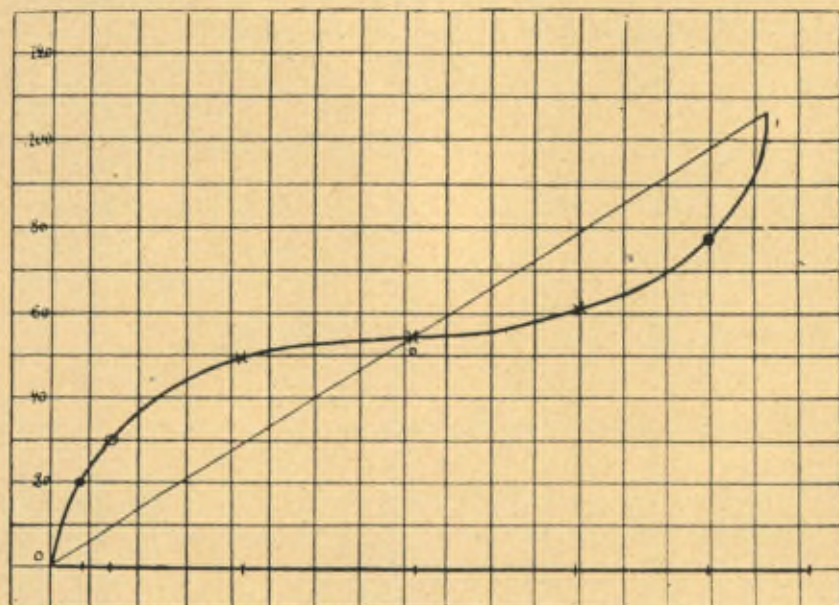


Fig. 3.

La conductibilité d'un quartz ainsi polarisé est sensiblement plus petite dans le voisinage des électrodes que dans la partie intermédiaire.

La dissociation. — Il y a ici une analogie parfaite avec le passage d'un courant à travers un gaz. Nous supposons que dans le quartz nous avons affaire aussi à deux sortes d'ions de signes opposés et ayant des mobilités un peu différentes. La dissociation thermique et la recombinaison des ions se compensent mutuellement. Le courant agit de telle sorte que les ions d'un certain signe s'accumulent au voisinage des électrodes, en donnant lieu à des charges spatiales. Ces ions ne sont pas en état de se recombinaison et ils restent comme ions supplémentaires. Si, par un changement du

sens du courant, ces ions commencent à se mouvoir à travers le cristal dans un sens inverse, il y a un plus grand nombre d'ions qui participent au courant et la conductibilité devient plus grande. Lorsque la distribution de ces ions supplémentaires s'est faite dans toute la section du cristal, mais avant qu'ils aient eu le temps de se recombinaer, la conductibilité doit avoir augmenté. Ces deux conclusions se vérifient, en effet, comme on le voit par le tableau II et la figure 4. Dans le tableau II, qui est semblable au tableau I, on voit les résultats de la mesure de la polarisation et du courant, à une température élevée, pendant le passage du courant direct et du courant inverse par le quartz. La dernière colonne donne la conductibilité; celle-ci augmente chaque fois qu'on change le sens du courant et elle augmente d'autant plus que la durée du courant précédent était plus longue.

TABLEAU II.

V - P.	I.	$\frac{I}{V-P}$
68	43	0,63
51	35	0,68
36	24	0,67
22	14	0,64
15	9,3	0,62
11	7,4	0,67
10,2	6,5	0,64
P.	I.	$\frac{I}{P}$
-47	-46	0,98
-38	-32	0,85
-24	-19	0,80
-15	-10,8	0,72
V - P.	I.	$\frac{I}{V-P}$
62	49,5	0,80
44,4	34,0	0,76
38	25,0	0,66
24,5	16,0	0,65
14,5	8,8	0,61
P.	I.	$\frac{I}{P}$
-45	-38	0,85
-31	-24	0,78

La figure 4 montre comment varie, en fonction du temps, le courant dans une plaque de quartz à laquelle on applique alternativement 100 volts et 0 volt.

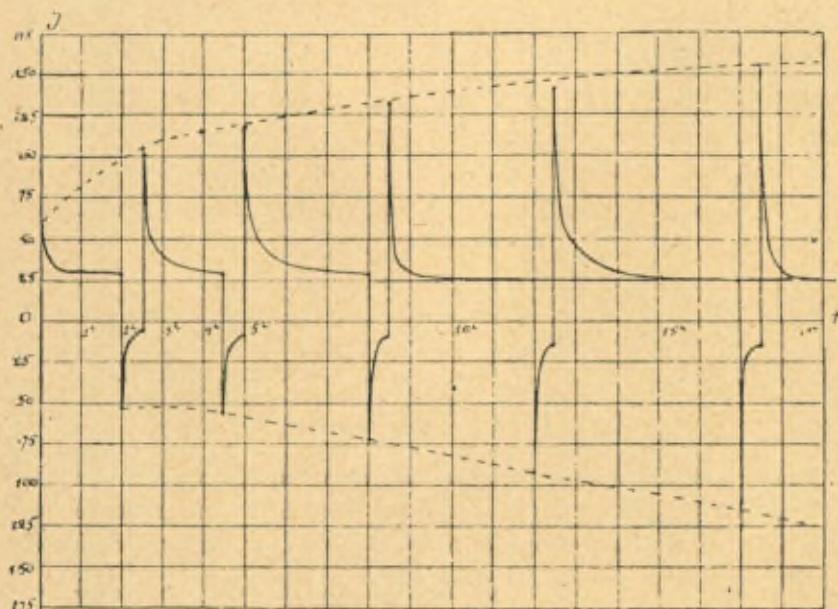


Fig. 4.

Comme mesure de la conductibilité on prend, pour chaque changement de potentiel de 100 volts, la valeur de la variation subite du courant d'après la formule (2). Cette conductibilité augmente de 55 à 170 en quelques heures.

Si l'on met la plaque en communication avec le sol, la conductibilité ainsi augmentée diminue peu à peu (comme le montre la courbe de la figure 5) pendant 10 jours.

Le phénomène décrit fait penser qu'en général la conductibilité augmentée par une cause quelconque, par une élévation de température passagère, par exemple, ne disparaît pas ensuite subitement. En effet, lorsqu'on a chauffé le quartz jusqu'à la température de 100°, on observe qu'à la température ordinaire sa conductibilité est devenue deux ou trois fois plus grande : ensuite, le quartz retourne à l'état initial avec la même vitesse qu'auparavant. Un refroidissement jusqu'à la température de

cette variation, l'axe des abscisses représente les valeurs de $\frac{1}{T}$ et l'axe des ordonnées celles de $\log \sigma$. Les droites I, II et III repré-

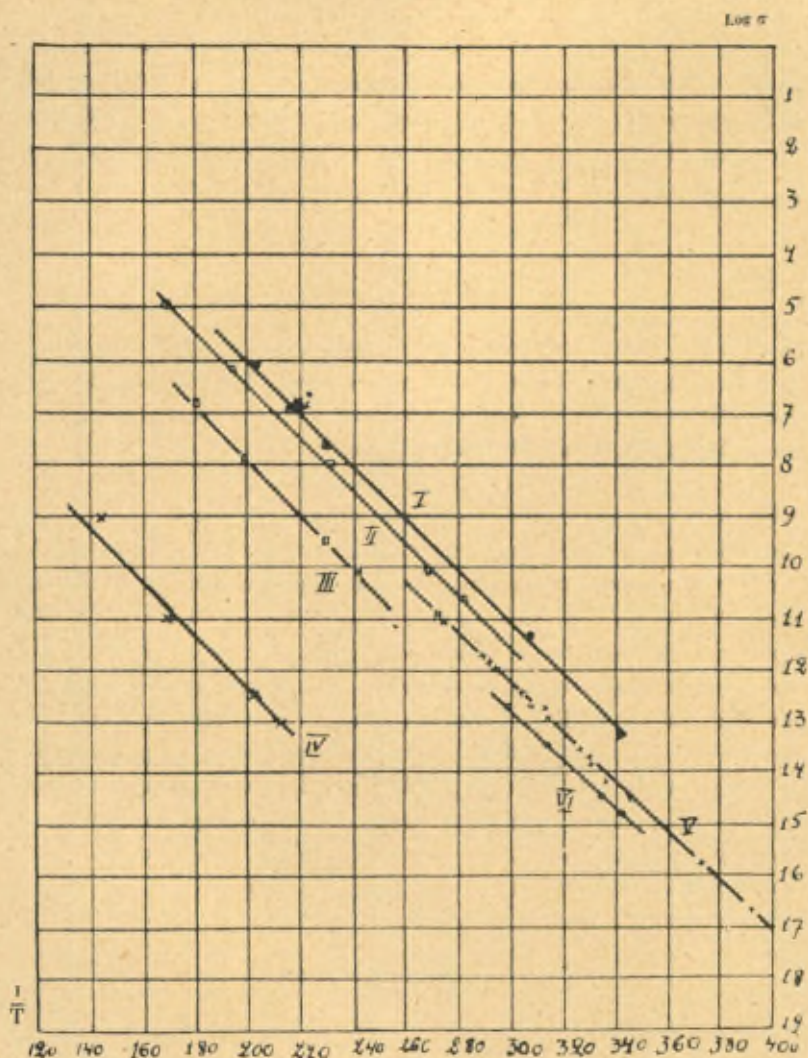


Fig. 2.

sentent le courant dans le quartz parallèle à l'axe; la droite IV le courant normal à l'axe; les droites V et VI se rapportent respec-

— 22° C. pendant 24 heures n'a pas laissé de traces appréciables quand on est revenu à la température ordinaire. Ayant mesuré

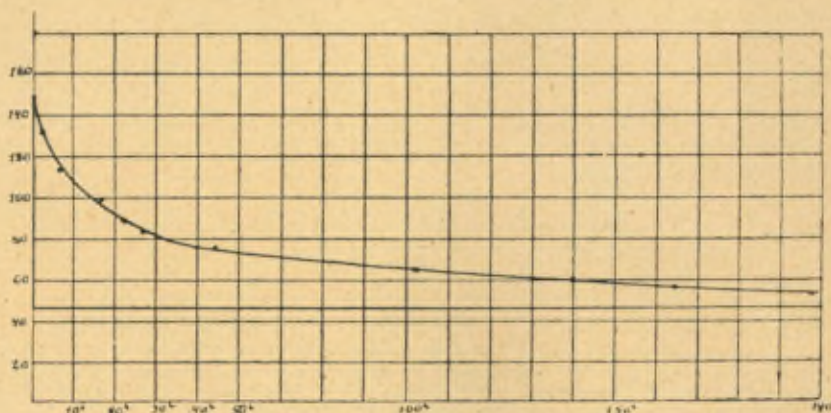


Fig. 5.

la conductibilité du quartz, devenue stationnaire, d'abord à 100° C. (σ_1), ensuite à 0° C. (σ_0) et mesurant encore la conductibilité du quartz subitement refroidi de 100° C. à 0° C. (σ'), il est permis de supposer que $\alpha = \frac{\sigma' - \sigma_0}{\sigma_0}$ donne la vraie valeur de la dissociation et que $\gamma = \frac{\sigma_1 - \sigma'}{\sigma'}$ représente la variation relative de la mobilité.

On peut représenter σ , α et γ avec une approximation suffisante par la formule

$$(4) \quad \text{Log } f = \frac{\Lambda}{T} + B.$$

La constante Λ a, pour ces trois quantités, les valeurs suivantes :

pour σ	$\Lambda = -5,10^3$
» α	$\Lambda = -2,10^3$
» γ	$\Lambda = -3,10^3$

On voit ainsi que la mobilité dans le quartz augmente avec la température plus rapidement que l'état de la dissociation; et conformément à cela, on obtient, en effet, pour le coefficient thermique de conductibilité du quartz dont la conductibilité

est artificiellement augmentée, une valeur de a approximativement égale à $-0,6.10^4$ au lieu de $-1,1.10^4$.

La rapidité avec laquelle disparaît l'excès de la conductibilité augmente, quand la température s'élève, dans la même mesure que la mobilité η . C'est pourquoi les cristaux dont la conductibilité est augmentée perdent, après être chauffés, un excès de conductibilité et deviennent moins bons conducteurs.

Dans les cas où la conductibilité du cristal provient de la présence dans le cristal d'une substance étrangère, on peut, en faisant passer un fort courant par le cristal, à une température élevée, faciliter l'expulsion de cette substance. Après avoir prolongé ce passage du courant à une température élevée pendant un temps suffisamment long, on réussit, en enlevant les parties du cristal qui se trouvaient dans le voisinage immédiat des électrodes, à obtenir une conductibilité fixe, fortement diminuée (jusqu'à 50 fois plus petite).

Quand la température est très élevée ($T > 800^\circ \text{C.}$), la conductibilité propre du quartz devient si grande que les substances étrangères n'ont plus d'importance.

Les ions qui forment les couches polarisantes disparaissent non seulement par la voie de la recombinaison, mais aussi par la diffusion. Ce phénomène devient plus rapide par l'élévation de la température. A toute température, il s'établit finalement un certain régime d'équilibre. Dans ce régime du courant résiduel, le nombre d'ions que le courant apporte aux couches polarisantes, est contre-balançé par celui du courant de la diffusion et celui qui représente les ions passant aux électrodes. Par ces deux effets, une plaque polarisée, qu'on laisse isolée, perd peu à peu sa polarisation initiale. Quand la température s'élève, le courant résiduel et la rapidité avec laquelle la polarisation disparaît augmentent et la valeur maximum de la polarisation ne surpasse pas quelques volts. La conductibilité propre et la dissociation dans les couches polarisantes sont si considérables, que le gradient de la polarisation et la densité cubique des charges électriques ne sont pas en état d'augmenter sensiblement. Nous avons alors une analogie parfaite avec un électrolyte fluide.

Le nombre des ions et la mobilité. — Ainsi, malgré la multipli-

cités des phénomènes qu'on observe dans le quartz, ils s'expliquent tous par les propriétés bien connues de la dissociation et de la mobilité. A ce point de vue, tous ces phénomènes peuvent être bien prévus et confirmés.

Le phénomène de l'augmentation de la conductibilité, produite par le retour des ions accumulés dans les couches polarisantes, permet de calculer le nombre de ces ions dans le cristal. La conductibilité devenant, par le retour des ions, à peu près 4 fois plus grande, on peut supposer que le nombre des ions normaux est 3 fois plus petit que le nombre qui détermine la charge spatiale. Nous avons obtenu ainsi, pour une plaque de quartz (quartz V), $2 \cdot 10^9$ ions dans 1 cm^3 , tandis que le nombre total des ions dans un réseau cristallin est de $2,7 \cdot 10^{22}$ par centimètre cube. Le degré de dissociation D devient égal à $7 \cdot 10^{-14}$ à 18° C . Expriment D par la formule (4) et prenant pour A la valeur $A = -2 \cdot 10^3$, on obtient

$$\text{Log } D = -\frac{2 \cdot 10^3}{T} - 6,2.$$

Ceci donne :

$$\begin{array}{ll} \text{pour } 18^\circ \text{ C} \dots\dots\dots & D = 7 \cdot 10^{-14} \\ \text{» } 200^\circ \text{ C} \dots\dots\dots & D = 4 \cdot 10^{-11} \end{array}$$

A une température de -150° C , $D = 10^{-22}$, ce qui veut dire qu'à cette température on ne trouve dans 1 cm^3 qu'un seul ion libre.

On obtient pour la somme des mobilités ($u + v$) :

$$\text{Log}(u + v) = -\frac{3 \cdot 10^3}{T} + 3,$$

ce qui donne :

$$\begin{array}{ll} \text{pour } T = 17^\circ \text{ C} \dots\dots\dots & u + v = 4 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \\ \text{» } T = 200^\circ \text{ C} \dots\dots\dots & u + v = 4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \end{array}$$

Pour le rapport $\frac{u_+}{v_-}$ on obtient, en utilisant les mesures de distribution du potentiel analogues à celles de la figure 3, en moyenne 0,8 à peu près.

La connaissance de D , u et v permet de calculer et de prévoir

quantitativement tous les phénomènes dans le quartz. Ainsi, par exemple, on peut calculer qu'à une température de 19° C. il faut 5 minutes pour qu'en présence d'une différence de potentiel de 100 volts, les ions se trouvent distribués dans tout le cristal. L'expérience donne que, dans un laps de temps de 5 minutes et avec une différence de potentiel moyenne de 60 volts, la conductibilité arrive à atteindre les 80 pour 100 de sa valeur définitive; et au bout de 30 secondes, avec une différence de potentiel de 100 volts, elle atteint les 12 pour 100, ce qui concorde bien avec les nombres calculés. La vitesse d'augmentation de la charge spatiale de la polarisation à 19° et 80° C. a été trouvée être en concordance satisfaisante avec le calcul.

Enfin, le courant de saturation, qui a été observé dans le quartz par A. A. Chapochnikoff, se trouve aussi en bonne concordance qualitative et quantitative avec les nombres donnés. Le courant étant fermé, le nombre des ions est partout le même au premier moment, leurs vitesses sont proportionnelles au champ et la loi d'Ohm se vérifie à n'importe quelle différence de potentiel. Les courants mesurés 0,5 après l'application de la différence de potentiel, montrent qu'il existe déjà à $10\,000 \frac{\text{volts}}{\text{cm}}$ une déviation appréciable de la loi d'Ohm. Il suffit de $20\,000 \frac{\text{volts}}{\text{cm}}$ pour voir en 3 secondes une saturation presque complète. Le courant n'augmente plus quand le champ électrique monte jusqu'à $50\,000 \frac{\text{volts}}{\text{cm}}$. Les chemins parcourus par les ions pendant 3 secondes sont égaux à

$$3,2 \cdot 10^4 \cdot 4 \cdot 10^{-7} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm} = 0^{\text{mm}}, 25.$$

Ils sont du même ordre que l'épaisseur de la plaque, ce qui est nécessaire pour que le courant puisse écarter les ions de l'équilibre thermique et pour que le courant de saturation puisse s'établir.

Mais, en réalité, à cause de la polarisation qui apparaît, le champ devient plus faible et les chemins parcourus sont sensiblement plus petits.

Les différences dans la conductibilité qu'on obtient pour les différents spécimens de quartz ne permettent pas de considérer ces nombres comme de vraies constantes pour le quartz; cepen-

dant, il paraît que pour l'ordre de grandeur les nombres obtenus sont exacts.

L'influence des rayons ionisants. — Les rayons X, les rayons α , β et γ du radium et la lumière ultraviolette augmentent la dissociation du quartz et sa conductibilité.

La conductibilité commence à augmenter avec une vitesse qui est proportionnelle à l'intensité des rayons; puis, elle augmente de plus en plus lentement jusqu'à ce qu'un état d'équilibre se soit établi. Après l'éclairage, la conductibilité diminue suivant la loi établie pour le quartz avec une dissociation élevée.

Des spécimens différents possèdent par rapport aux rayons une sensibilité très différente; l'action de la lumière dépend de son absorption dans le quartz. Le quartz qui a été éclairé pendant longtemps devient moins sensible à une nouvelle action de la lumière.

DEUXIÈME GROUPE DE CRISTAUX (CALCITE).

La mesure de la distribution des potentiels dans la calcite nous donne un tableau tout différent de celui de la figure 3. La figure 6 montre que dans ce cas la distribution de potentiel reste toujours rigoureusement rectiligne, et cela aussi bien pour le courant inverse que pour le courant direct. Une variation brusque du potentiel ne se produit que dans le voisinage immédiat de l'électrode, du côté qui sert de cathode. Si c'est le courant de polarisation qui passe, la polarisation dans le voisinage de l'électrode qui servait de cathode disparaît, et elle apparaît du côté de l'électrode opposée. On obtient deux variations brusques de potentiel dans le voisinage des deux électrodes opposées quand les deux électrodes sont mises en communication avec le sol, les parties médianes de la plaque gardant un potentiel positif élevé, ce que j'ai contrôlé par l'expérience.

Si, du côté de la cathode d'une plaque de calcite polarisée, on enlève par polissage une couche de 1^{μ} à $1^{\mu},5$ d'épaisseur, la polarisation disparaît complètement. On ne change rien si l'on enlève une couche du côté de l'anode.

La couche polarisante. — Dans cette couche, qui est de l'épaisseur de 10^{-4} cm, j'ai observé des forces électromotrices qui

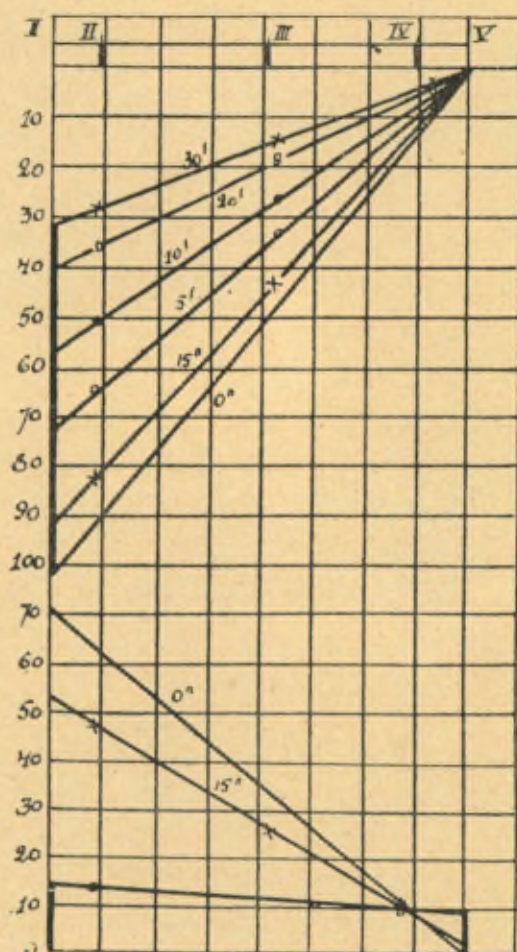


Fig. 6.

dépassent 8000 volts et je ne suis pas encore arrivé à un maximum. On a, dans cette couche, un champ électrique de 10^8 volts : cm, une force mécanique de 1000 kg : cm^2 et une énergie de 10^6 ergs : cm^2 ; cela fait 10^{10} ergs : cm^3 ou 200 cal : cm^3 . Un calcul plus exact donne des valeurs encore plus grandes.

Quelle est la cause de ce phénomène, si différent de celui observé

dans le quartz ? L'explication est donnée par la supposition que, dans le cas de la calcite, nous n'avons que des ions négatifs, qui ont une très petite mobilité, tandis que les ions positifs restent à leurs places.

En effet, si on laisse entrer des ions négatifs quelconques du côté cathodique, la polarisation n'apparaît pas. Si l'on essaie de laisser passer des ions positifs, on n'a aucun changement; cela ne réussit pas.

Pour calculer l'épaisseur de la couche polarisante ou la force électromotrice, nous supposons qu'une partie α des ions négatifs du réseau cristallin soit enlevée par le courant à la couche cathodique. Si n est la valence de ces ions, e leur charge unique, d la dimension d'une cellule du réseau, nous aurons dans une couche d'épaisseur x une charge totale

$$(5) \quad Q = \alpha \frac{ne}{d^3} x.$$

La polarisation produite par cette charge distribuée dans la couche x est

$$(6) \quad P = 2\pi\epsilon\alpha \frac{ne}{d^3} x^2,$$

ϵ étant la constante diélectrique de la calcite.

On a donc

$$(7) \quad \frac{P}{Q} = 2\pi\epsilon\alpha x;$$

exprimant P en volts et Q dans le système électrostatique

$$(7a) \quad \frac{P}{Q} \cong 1500x.$$

L'épaisseur x donnée par cette relation devient plus grande à mesure que la vitesse des ions négatifs augmente, soit par l'élévation de la température, soit par l'accroissement de la différence de potentiel. Pour 100 volts et 18° C., on a, par exemple, $x = 3.10^{-5}$ cm; pour 500 volts et 100° C., $x = 8.10^{-5}$.

Pour α , on obtient par ce calcul

$$10^{-2} > \alpha > 10^{-4},$$

et pour D à 18° C.

$$D < 10^{-12}.$$

La dissociation. — On voit qu'à la température ordinaire une partie considérable des ions peut être enlevée, ce qui nous fait penser que la dissociation de la calcite est très grande, même à une température très éloignée de la température de fusion (1400°C.) ou de la transformation en calcite β (900°C.). On peut supposer que cette dissociation n'augmente plus avec la température.

Cette dernière supposition est confirmée par l'absence d'une augmentation de la conductibilité de la calcite après un chauffage temporaire, ou après un passage du courant électrique, comme cela a été observé dans le quartz.

Le coefficient thermique de la conductibilité est dû à l'augmentation de la mobilité seule, sans que le degré de la dissociation soit changé. C'est pourquoi ce coefficient thermique est le même pour la calcite ionisée et pour la calcite normale.

La diffusion. — La polarisation, une fois produite, ne reste pas constante; elle diminue par voie de diffusion avec une vitesse d'autant plus grande que la température est plus élevée. Cette diffusion est indépendante du champ électrique; elle existe aussi pendant le passage du courant, ce qui a pour conséquence un courant résiduel, qui devient bien considérable aux températures élevées. C'est aussi la cause du fait, que le rapport $\frac{P}{Q}$ diminue avec la durée du courant. La courbe P en fonction de Q tend à devenir horizontale avec le temps, en particulier aux températures élevées. Le commencement de la courbe est suffisamment rectiligne pour pouvoir calculer l'épaisseur x .

Les observations décrites me font croire que dans la calcite nous n'avons affaire qu'au seul mouvement des ions négatifs CO_3^{--} , peut-être même aux ions O^{--} , ayant une mobilité fort petite. Le degré de la dissociation est grand, ce qui est peut-être en rapport avec le fait que chimiquement Ca CO_3 se dissocie facilement en Ca O et CO_2 . Les ions O^{--} sont faciles à déplacer de leur position dans le réseau cristallin et ils prennent part au passage du courant.

L'influence des rayons. — L'action des radiations sur la calcite se fait encore sentir après qu'on a cessé d'éclairer le cristal. Le cristal reste encore phosphorescent pendant dix jours et pendant

cette période sa conductibilité augmente. Après avoir atteint un maximum, la conductibilité décroît lentement et cette décroissance dure plusieurs années. Aux températures élevées, ces phénomènes se passent plus rapidement. Ainsi, à la température de 70° C., l'augmentation de la conductibilité se fait en une demi-heure. Ici, l'augmentation de la vitesse avec la température est presque égale à l'augmentation de la conductibilité. Cette coïncidence est d'accord avec la supposition que, dans la calcite, l'augmentation de la conductibilité avec la température provient d'une augmentation de la mobilité et non de celle de la dissociation. Le coefficient thermique du spath dont la conductibilité est augmentée est presque le même que celui du spath normal.

TROISIÈME GROUPE DE CRISTAUX (SEL GEMME).

L'influence des rayons. — En étudiant l'influence des rayons X sur le sel gemme, j'ai remarqué que le courant varie considérablement et que cette variation coïncide avec le changement de l'éclairage causé par des nuages passant sur le soleil. J'ai pu constater que la conductibilité du sel gemme préparé d'avance par les rayons de Röntgen ou du radium est augmentée par la lumière visible dans le rapport de 1 : 10⁷. Le sel gemme ainsi préparé est en même temps coloré. La coloration et la sensibilité à la lumière disparaissent très lentement. Les échantillons qui ont été préparés en 1912 sont encore bien sensibles et jaunes.

La conductibilité σ est proportionnelle à l'intensité de la lumière I et au coefficient d'absorption K et semble indépendante de la longueur d'onde λ , de sorte que le rapport $\frac{\sigma}{KI}$ reste constant entre $\lambda = 700$ et $\lambda = 400 \mu\mu$, tandis que σ varie de 10^{-13} pour $\lambda = 700$ jusqu'à 10^{-12} pour $\lambda = 436 \mu\mu$.

Dans l'état sensible, on voit, à l'aide d'un ultramicroscope, des grains de sodium colloïdal et le sel gemme possède des propriétés photo-électriques bien prononcées. Il est donc bien probable que la conductibilité pendant l'éclairage est due aux électrons photo-électriques intérieurs, émis par les grains de sodium.

La conductibilité électronique. — L'hypothèse d'un mouvement

des électrons dans un cristal hétéropolaire comme le sel gemme, la sylvine, la fluorine, qui sont tous analogues, est peu probable; mais on peut s'assurer qu'une fois que les électrons ont passé à l'intérieur du cristal, par un éclairage d'une partie intérieure ou par le bombardement avec des rayons cathodiques de grande vitesse, ils peuvent passer à travers le cristal tout entier. Un indice bien certain d'une conductibilité électronique est l'existence de l'effet Hall. En effet, P. Lukirsky a réussi à observer une déviation du courant électrique dans le sel gemme par un champ magnétique, de même sens et de même grandeur qu'on pourrait le prévoir pour les électrons négatifs.

Il est aussi bien remarquable que le coefficient thermique de la conductibilité n'a pas la valeur observée dans tous les cristaux électrolytiques : presque 0,12; dans le sel gemme éclairé, il est $< 0,007$.

Le soufre cristallin offre un cas analogue; mais il suffit d'un éclairage par la lumière sans l'action préalable de rayons ionisants.

Les électrons qui sont libres dans l'intérieur du cristal ne peuvent passer à travers sa surface, même si les électrodes métalliques sont à l'état incandescent, donnant des thermo-électrons. C'est pourquoi le cristal reste isolant entre les électrodes métalliques.

LES CRISTAUX PURS.

Les grandes différences dans les qualités individuelles des cristaux indiquent clairement la grande importance qu'ont les impuretés accidentelles qui se mélangent aux cristaux. On n'a pas réussi à éliminer complètement ces impuretés par le courant électrique. Par une cristallisation fractionnée, j'ai réussi, en collaboration avec M. V. Kirpitchova, à obtenir des cristaux électriquement purs avec une conductibilité rigoureusement constante. La cristallisation devait être faite dans un jet de liquide. Nous avons évité l'évaporation de la solution en plaçant dans le thermostat un récipient avec de l'eau. On plaçait chaque cristal dans une solution non complètement saturée et on l'examinait dans un faisceau de rayons concentré. On ne prenait que les morceaux cristallins irréprochables, qu'on dissolvait pour la cristallisation suivante et a. d. s. Après une troisième cristalli-

sation on obtenait déjà des nombres qui ne variaient plus. Pour éliminer les erreurs qui provenaient de la mesure des dimensions des cristaux employés, de la capacité et des potentiels, on comparait le courant qui charge l'électromètre avec la quantité d'électricité produite sur l'électromètre par influence, quand on appliquait au cristal la même différence de potentiel. Soient A l'augmentation de potentiel de l'électromètre pendant le temps t , V la différence de potentiel employée, C la capacité, s la section transversale et d l'épaisseur de la plaque; nous obtenons pour la conductibilité σ :

$$(8) \quad \sigma = \frac{A}{t} \frac{C}{V} \frac{d}{s}.$$

Soit, ensuite, a l'augmentation du potentiel, obtenue par le chargement par influence, et soit enfin ε la constante diélectrique. On a

$$(9) \quad a = \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{V}{C} \frac{s}{d},$$

d'où il résulte que

$$(10) \quad \sigma = \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{1}{t} \frac{A}{a}.$$

L'erreur d'observation la plus importante se trouve dans la charge qui apparaît par influence dans la partie annulaire entre l'électrode M et l'anneau de garde L (fig. 1). Cette charge passe ensuite peu à peu à l'électrode et altère les résultats. Pendant la première minute, l'augmentation des indications peut atteindre jusqu'à 100 unités égales à 10^{-16} . Mais le calcul montre qu'au bout de deux minutes cette erreur est déjà moins de 2 de ces unités. D'où il résulte qu'il faut prendre comme mesure de la conductibilité le courant passant 2 minutes après le moment d'application du champ électrique.

Le tableau suivant (III) donne les résultats des mesures faites sur l'alun d'ammonium, dont les spécimens employés ont été obtenus d'un produit « purissimum ». Les résultats donnés correspondent aux quatre cristallisations successives. La dernière des colonnes mérite une attention toute particulière.

TABLEAU III.

 $\sigma \cdot 10^{16}$ « *Purissimum* ».

N°.	10°-15°.	1°-1°15°.	2°-2°15°.
1.	8000	4600	4200
2.	1300	800	700
3.	4200	3000	2700
A.	36000	5000	4800

Première cristallisation.

2.	138	43,6	38
4.	306	156	120
7.	132	27	26
8.	225	126	100
18.	284	200	138
19.	170	48	30
20.	222	90	72
21.	204	102	60

Troisième cristallisation.

1.	55	27	21,0
2.	48	22,5	20,6
3.	90	24,6	21,8
4.	50	27,6	21,6
6.	96	31	21,8
7.	120	25	22,8
8.	108	25	23,2
(9).	(960)	(660)	(480)
10.	66	22,8	22

Quatrième cristallisation.

1.	32	23	22,8
2.	—	23	21,6
3.	—	24	20,4
4.	—	23	23,8
A.	—	—	21,6
B.	—	—	21,0
C.	—	—	21,3

Pour 15 cristaux des cristallisations III et IV, les déviations de la valeur moyenne ne dépassent pas 5 pour 100, ce qui, à la température ordinaire, est dans les limites des erreurs possibles.

Pour s'assurer que les différences qui subsistaient encore entre différents cristaux ne correspondaient pas à une différence réelle, nous avons choisi parmi les cristaux de la troisième cristallisation deux spécimens n° 2 et n° 10, fort différents l'un de l'autre; ils furent mesurés à une température plus élevée avec une erreur d'observation ne surpassant pas 1 pour 100.

Les résultats sont communiqués dans le tableau IV. Dans la dernière colonne se trouvent les valeurs calculées d'après la formule (3).

TABLEAU IV.

T° C.	N° 2.	N° 10.	Calculé.
17.....	20,6	22,2	20
26.....	51	49	51
45.....	455	455	455
63.....	2900	2950	2900

Il y a encore un autre moyen de juger de la pureté des cristaux obtenus; c'est avec une grande lenteur que le courant diminuait dans ces cristaux purs. Au bout de 24 heures, son intensité n'était que de 10 pour 100 plus petite que la valeur au bout de 2 minutes, tandis que dans les cristaux ordinaires l'intensité devient plusieurs fois plus petite. Quand le cristal a été soumis à l'action du radium, sa conductibilité est devenue trois fois plus grande. Il fallait 20 heures pour que le courant, en diminuant, reprit sa valeur normale.

Dans la suite, nous avons essayé d'introduire artificiellement des impuretés dans les cristaux en ajoutant à l'eau de petites quantités de Na Cl, Li NO³ et de (NH⁴)² SO⁴. Mais, ni par l'analyse spectrale, ni par la mesure de la conductibilité électrique, nous n'avons pu observer le passage des impuretés dans le cristal. Na Cl et surtout H² SO⁴, pris en grandes quantités, augmentaient considérablement la conductibilité et l'on obtenait toutes les apparences des cristaux contenant des impuretés.

Quand on ajoutait à l'eau de l'alun de potassium isomorphe avec l'alun d'ammonium, l'influence de l'impureté était très forte. On prépara des solutions saturées, dans lesquelles les aluns d'ammonium constituaient

0,1, 25, 50, 75 et 100 pour 100

de la substance dissoute. Le courant initial devenait alors des dizaines et des centaines de fois plus fort, mais ensuite il revenait à la valeur initiale et d'autant plus rapidement qu'il y avait moins d'impuretés.

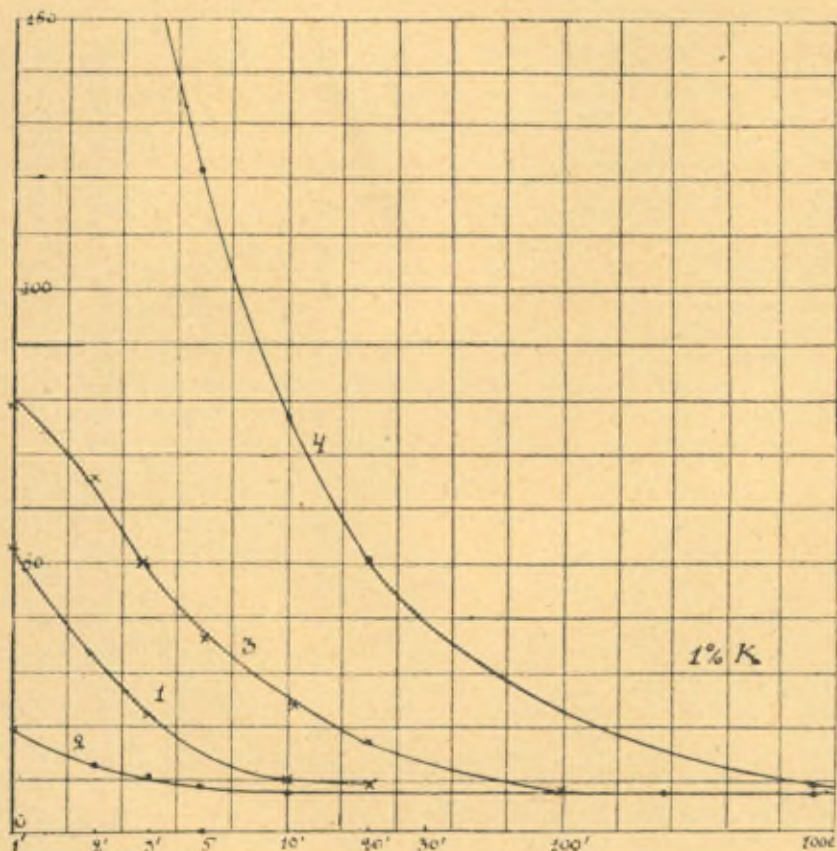


Fig. 7.

Dans la figure 7, on voit une série de courbes qui représentent le courant pour l'alun d'ammonium contenant comme impuretés 1 pour 100 d'alun de potassium; on a porté en abscisses les logarithmes du temps t .

La diminution du courant ne peut être produite par l'élimination des impuretés, puisqu'en 24 heures le courant ne transporte que 10^{-11} gr de la substance. Elle est plutôt produite par la sup-

pression des ions superflus formés par la présence des impuretés dans le cristal.

Les nombres des tableaux III et IV se rapportent à la troisième et à la quatrième cristallisation; on peut les considérer comme représentant la conductibilité de l'alun d'ammonium pur. En ce qui concerne les cristaux contenant de l'eau de cristallisation, on a encore étudié le sulfate de cuivre et l'alun de potassium. Les deux substances ont une conductibilité un peu plus faible que celle de l'alun d'ammonium. A 17° C., on a trouvé pour le sulfate de cuivre $\sigma = 15,10^{-16}$ et pour l'alun de potassium $\sigma = 12,10^{-16}$. En ce qui concerne les cristaux sans eau de cristallisation, on a étudié Na NO_3 , K NO_3 et Ag NO_3 . Et, dans ce cas aussi, on a réussi à obtenir par cristallisation successive des nombres constants.

La possibilité d'avoir des cristaux électriquement purs permet de trancher la question de l'influence de la direction cristallographique sur la conductibilité. Les quatre premières plaques ont été découpées dans des cristaux de la quatrième cristallisation, l'une suivant la direction [100], les trois autres suivant la direction [111]. Leur conductibilité est la même. F. Braun avait trouvé que pour le sel gemme les cristaux ont dans le sens [111] une conductibilité 1,5 fois plus grande que dans le sens [100]. Mais en réalité, aux températures élevées, quand les impuretés ne se font plus sentir, la conductibilité de Na Cl est rigoureusement la même dans les deux directions.

L'ÉLECTROLYSE DES CRISTAUX.

En 1888 déjà, Warburg a montré qu'on peut observer le passage des ions de Li et de Na à travers le quartz dans le sens de son axe. Warburg attribua ce phénomène à la présence dans le quartz d'une petite quantité de $\text{Na}^2 \text{Si O}^3$, laquelle substance devait produire dans le quartz un courant électrolytique. En effet, en faisant passer par le quartz pendant un temps assez long un courant et en enlevant ensuite les parties du quartz qui se trouvaient dans le voisinage des électrodes, j'obtenais du quartz pur, dont la conductibilité était devenue 50 fois plus faible.

En ce qui concerne les cristaux d'alun de potassium, contenant une petite quantité d'alun d'ammonium, j'ai réussi à montrer qu'à une température de 75° C., et après une électrolyse prolongée, les parties du cristal adjacentes à la cathode sont devenues riches en ions de NH_4^+ . Ceci prouve une participation prépondérante des impuretés au courant, même dans le cas où ces impuretés sont isomorphes. L'eau de cristallisation, au contraire, ne participe pas au courant et ne fait que diminuer la conductibilité.

Dans les cristaux hétéropolaires purs, nous avons pu constater avec la plus grande certitude le mouvement des ions du réseau cristallin même. Ainsi, en faisant passer entre deux électrodes en platine un courant par un cristal « électriquement pur » de NaNO_3 , nous avons observé à la cathode une réaction clairement alcaline, qui n'existait pas à l'anode. Dans un cristal de AgNO_3 , à une température un peu moins élevée que celle de la fusion, le courant dépose sur la cathode de l'argent métallique, dont la conductibilité est grande, en couche mince et de couleur noire. Aux températures élevées, quand la conductibilité propre devient prépondérante par rapport à celle qui est due aux impuretés accidentelles, en faisant passer par le sel gemme, entre des électrodes en plomb fondu, un courant, nous avons réussi (P. I. Loukirsky et Chtchoukareff) à déceler dans la cathode du Na et dans l'anode du Cl en quantités appréciables et conformément à la loi de Faraday.

On peut faire passer par le cristal des ions étrangers, provenant des électrodes. Dans certains cas, ces ions étrangers, en passant par le cristal et en se déposant sur l'électrode opposée, ne produisent pas d'altérations visibles dans le cristal; ainsi, par exemple, le passage des ions Li^+ et Na^+ par le NaNO_3 et des ions NO_3^- par CaCO_3 . Dans d'autres cas, le passage des ions est accompagné d'une formation de canaux ou de couches intermédiaires, dans lesquels le réseau cristallin est détruit, comme, par exemple, dans le cas du passage de Cu par le NaNO_3 et le AgNO_3 et du Pb par le Na Cl.

Le passage des ions peut être décelé par leur apparition sur l'électrode opposée. Ainsi, dans le mercure qui servait de cathode pour un cristal de NaNO_3 , on trouva du Li, quand l'électrode opposée était faite du mélange fondu de LiNO_3 et de NaNO_3 .

Une autre preuve de l'existence dans le cristal des ions étrangers est la variation de la conductibilité : une augmentation du courant, quand ce sont les ions de Li, Zn, et NO^3 et une diminution pour les ions de K et Bi. La variation du courant se fait peu à peu et pendant un temps qui est nécessaire pour que les ions nouveaux remplissent tout le cristal (suivant la température ce temps varie de 1 à 100 minutes). La conductibilité devient deux ou trois fois plus forte ou plus petite et ne varie plus avec le temps. Si l'on change le sens du courant, elle revient à sa valeur initiale dans le même temps.

Enfin, l'entrée des ions dans le cristal se fait sentir par la disparition de la polarisation. Ainsi, un cristal de Ca CO_3 montrait une forte polarisation à la cathode, quand on se servait de Pt comme cathode et du sel fondu Na NO_3 comme anode. Mais on n'observait aucune polarisation quand on prenait pour cathode Na NO_3 . Dans ce dernier cas, le courant devenait trois fois plus fort en 20 minutes, tandis qu'il restait parfaitement constant quand on se servait de Pt comme cathode.

Pendant le passage des ions à travers le Na Cl , nous n'avons pas pu déceler des ions dans le cristal même, quoiqu'une quantité de 0^{mg} , 01 dans 1^{cm^2} fût déjà bien constatable. Le calcul montre que pendant le temps que le courant n'a pas encore varié et les ions n'ont pas pu, par conséquent, atteindre l'électrode opposée, la quantité de la substance qui a pu entrer dans le cristal est $< 0^{\text{mg}}$, 001. Mais, dans la suite, pour un courant stationnaire, c'est seulement cette quantité qui se trouvait dans le cristal; les autres ions passent sur l'électrode, où l'on peut les déceler. Le degré de dissociation, que nous avons calculé pour le quartz, est assez grand aux températures ordinaires et dépasse 10^{-3} . Il existe des raisons pour croire que dans le Na Cl la dissociation est aussi considérable aux températures voisines de celle de la fusion.

En calculant, par la vitesse du passage des ions de Li et de K à travers le cristal, la mobilité des ions de Na et de Cl, on peut déduire le degré de dissociation de l'intensité du courant. Ainsi, à 700° , les ions passent à raison de 1^{cm} en 5 minutes; quand le gradient est de $10 \frac{\text{volts}}{\text{cm}}$, le courant devient égal à 10^{-4} amp. De là,

on peut calculer que le nombre d'ions libres dans r^{cm} est égal à $3 \cdot 10^{19}$; ce qui fait presque la millièrme partie de tous les ions du réseau. Si, les électrodes étant en plomb, tous les ions libres de Na étaient remplacés par du plomb, la quantité de cette substance serait de 10^{mg} , tandis qu'en réalité elle était $\ll 0^{mg}$, 001. Ainsi, nous arrivons à la conclusion que dans les cristaux purs c'est seulement une partie du courant qui est due aux ions de l'électrode entrant dans le cristal, le reste du courant étant transporté par les ions du réseau cristallin même. Le fait que les ions de l'une des électrodes arrivent quand même jusqu'à l'électrode opposée, montre qu'entrés dans le cristal ces ions se dissocient plus souvent que les ions du réseau fondamental du cristal pur, comme nous l'avons vu pour les cristaux mixtes.

Le haut degré de dissociation des cristaux et en particulier du cristal Na Cl à une température voisine de celle de la fusion se confirme aussi par les mesures que j'avais faites pour déterminer la limite de l'élasticité de ces cristaux. Quand on s'approche de la température de la fusion, la limite de l'élasticité des cristaux hétéropolaires (et des métaux) devient nulle et, d'après ce que je crois, cela indique une plus grande facilité de déplacement à l'intérieur du cristal pour des groupes entiers, ce qui à son tour fait supposer la possibilité d'une forte dissociation. Si l'on suppose qu'à la température de fusion le degré de dissociation devient de quelques dixièmes, et si l'on calcule la mobilité en se servant de la valeur du courant, on obtient pour la valeur de la mobilité un nombre qui concorde bien avec la vitesse du passage des ions étrangers. Si l'on fait cette supposition, la variation subite de la conductibilité pendant la fusion doit être due, non pas à un changement dans le degré de dissociation, mais seulement à une variation subite de la mobilité.

La plus grande difficulté dans les expériences sur le passage des ions à travers les cristaux consiste à trouver des conditions convenables pour le passage des ions de l'électrode au cristal. Ainsi je ne pus jamais réussir à faire passer des électrons dans le cristal, même quand les électrodes étaient incandescentes, tandis que les électrons qu'on obtient à un endroit quelconque à l'intérieur du cristal (par exemple par l'action de la lumière ou des rayons cathodiques) passent librement à travers tout le

cristal. Il faut noter que c'est cette qualité seule qui fait que les cristaux sont des isolants, car autrement les cristaux placés entre des électrodes métalliques auraient une conductibilité métallique. On ne réussit pas non plus à faire entrer dans le cristal les ions d'une solution aqueuse, même dans les cas où la surface du cristal est attaquée par la solution (c'est, par exemple, le cas pour une solution de H Cl agissant sur un cristal de Ca CO_3). La cause en est probablement dans la complexité des ions des solutions, qui sont incapables de passer par l'étroit réseau cristallin. Aussi, ne suis-je pas arrivé à observer avec assez de certitude le passage des ions des électrodes solides.

Mais, dans d'autres cas, on réussit à faire entrer les ions provenant des métaux liquides (fondus ou amalgamés) et des sels fondus. On a employé les métaux Zn, Cd, Al, Sn, Pb, Bi; comme sels on a pris les chlorures, les nitrates, les nitrites des différents métaux. Quand les cristaux se dissolvaient dans le sel fondu, c'est un mélange liquide du cristal étudié et d'un sel convenablement choisi qu'on employait. Pour que le sel fondu ne mouillât pas la surface du cristal, ce qui aurait modifié complètement les résultats, on versait l'électrode fondue dans un trou profond percé dans l'intérieur du cristal et dont les bords avaient une température sensiblement plus basse que celle de la fusion du mélange du sel et du cristal. Un autre procédé consistait à mettre le cristal, ayant une température plus basse que celle de la fusion du mélange, dans le sel, qu'on maintenait fondu à l'aide d'un petit fourneau électrique supplémentaire, chauffant une seule des électrodes. Ces moyens prévenaient suffisamment l'apparition d'une couche liquide sur le cristal. Pour éviter l'oxydation, les métaux furent fondus soit dans le vide, soit dans l'hydrogène pur.

Les expériences décrites ci-dessus ne permettent pas encore de répondre à la question de savoir si nous avons affaire à des ions libres ou si c'est un remplacement graduel des ions du réseau par des ions étrangers entrant dans le cristal qui a lieu. Dans le premier cas, il serait nécessaire de supposer qu'il existe entre les atomes des espaces libres, qui sont en état de s'élargir pendant le passage d'un ion étranger. Dans l'autre cas, nous devrions nous représenter à l'intérieur du cristal des filaments isolés, formés

des ions étrangers, le long desquels les ions passeraient d'une électrode à l'autre en se remplaçant mutuellement.

Quand le passage du courant se fait avec destruction du cristal, ou, quand entre les électrodes il se forme de petits ponts métalliques, nous avons sans doute affaire à cette seconde sorte de passage du courant. Mais je crois que là où les ions en passant ne détruisent pas le cristal, ils passent entre les ions du réseau.

LE MÉCANISME DE LA CONDUCTIBILITÉ.

La dissociation. — Je me suis servi de l'idée d'une dissociation finie dans un cristal et il me semble, en effet, que cette idée est utile. Quoique j'aie étudié des cristaux hétéropolaires qui sont formés d'ions, cependant la plupart des ions étant liés par des forces élastiques ne prennent pas part au passage du courant. Il n'y en a que quelques-uns qui sont éloignés par leur mouvement thermique de la cellule primitive et qui peuvent être emportés par une force électrique extérieure moindre. Cette idée est nécessaire pour expliquer la loi d'Ohm, qui se vérifie si rigoureusement dans les cristaux, et l'augmentation de la conductibilité que j'ai observée dans le quartz après un chauffage temporaire. La dissociation est d'autant plus facile que l'énergie des ions est plus petite. C'est pourquoi les ions étrangers au réseau sont dissociés davantage; les endroits qui ont déjà perdu quelques ions ou qui sont mal formés, deviennent fort dissociés et peuvent être détruits par un passage prolongé du courant, de sorte qu'on peut les voir au microscope.

Par élévation de la température, la dissociation augmente rapidement pour arriver à une valeur de quelques dixièmes à la température de fusion. Les réseaux hétéropolaires (comme ceux de la calcite, du sel gemme, du nitrate de sodium) semblent être dissociés plus que les réseaux moléculaires ou homopolaires. Pour la même raison, la mobilité des ions dissociés est plus petite dans les cristaux hétéropolaires que dans les autres.

Le passage des ions étrangers à travers le cristal est difficile, et surtout pour les électrons. Mais si les électrons se trouvent déjà à l'intérieur du cristal, ils deviennent capables de se mouvoir dans le cristal et de former un courant.

La mobilité. — Il y a deux possibilités pour le mécanisme du mouvement des ions dans le cristal; par la voie d'un remplacement des ions analogues du réseau en formant des fils d'ions étrangers venant des électrodes, ou bien par un passage des ions entre les ions du réseau; on peut aussi supposer un cas intermédiaire. En tout cas, la mobilité a une valeur finie. Elle est très petite dans la calcite et augmente rapidement vers les températures élevées, et devient de la même grandeur que dans les fluides. Dans le quartz, la mobilité est plus grande, mais elle augmente moins vite. Pour la calcite à température ordinaire, la mobilité des ions positifs est négligeable par rapport à celle des ions négatifs, qui est d'ailleurs aussi très petite: de l'ordre de 10^{-13} . Il est probable qu'aux températures très élevées, les ions positifs acquièrent une mobilité mesurable.

Les phénomènes de la diffusion et du rétablissement de l'état d'équilibre thermique après un changement quelconque (ionisation, élévation de la température, courant électrique) sont liés par une analogie profonde à la mobilité des ions.

TABLEAU V.

	Quartz à 18° C.	Calcite à 18° C.	Sel gemme éclairé à 18° C.
Conductibilité.....	10^{-18}	10^{-17}	$10^{-19} - 10^{-12}$
Coefficient thermique.....	0,12	0,11	
Coefficient thermique pour le cristal ionisé.....	0,07	0,11	<0,007
Influence d'un chauffage tempo- raire sur la conductibilité....	augmentation	inaltérée	
Dissociation.....	10^{-12}	10^{-4}	$D = dKI$
Coefficient thermique.....	0,04	0	0
Mobilité } μ_+	$2 \cdot 10^{-7}$	0	0
} μ_-	$2,5 \cdot 10^{-7}$	10^{-12}	?
Coefficient thermique.....	0,07	0,11	<0,007
Vitesse du rétablissement de l'équilibre.....	5 jours	5 années	>20 années
Coefficient thermique.....	0,07	0,11	

D'après les valeurs numériques du degré de la dissociation, de la mobilité et de la diffusion, on a dans les cristaux des cas analogues à un gaz comprimé (quartz aux températures ordi-

naires), à un électrolyte liquide (quartz aux températures élevées), à un gaz raréfié (calcite) et au métal (sel gemme éclairé, soufre).

Le tableau ci-contre montre les propriétés des trois groupes différents. Il me semble qu'elles sont suffisamment expliquées par le mécanisme décrit ci-dessus.

Si l'on veut comparer la conductibilité des cristaux diélectriques avec celle des métaux, il faut dire que chaque fois qu'on a une dissociation augmentant avec la température d'après la loi de Gibbs, la conductibilité augmente très vite (de 20 000 fois quand on va de 20 à 100° C.), tandis que les métaux et le sel gemme éclairé avec une dissociation indépendante de la température ont un coefficient thermique négatif ou très petit. Il vaut mieux, alors, supposer un nombre constant d'électrons, provenant d'une dissociation complète du métal.

Le réseau d'un cristal diélectrique est toujours formé d'éléments fermés et séparés (des ions dans les cristaux hétéropolaires, des molécules ou des atomes avec des orbites périphériques symétriques), tandis que les atomes d'un métal avec leurs électrons de valence très éloignés se touchent mutuellement ou se pénètrent, de sorte que tout le métal a un champ électrique continu, dans lequel les électrons se meuvent dans des orbites quantifiées, sans être liés à un noyau donné. Le courant électrique peut être regardé de ce point de vue comme un effet Stark sur les électrons quantifiés du métal.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. JOFFÉ.

M. LANGEVIN. — Êtes-vous certain qu'il y a des ions mobiles des deux signes, et non des électrons ? Avec des électrons seuls on peut avoir la même distribution des potentiels.

M. JOFFÉ. — Il y a certainement électrolyse; on a reçu des ions aux deux électrodes, du silicium d'un côté, de l'oxygène de l'autre.

M. RUTHERFORD. — D'après votre formule, la mobilité des ions varie avec la température au point qu'à de hautes températures les vitesses seraient énormes. Il semble impossible d'admettre de pareilles vitesses des ions dans un solide.

M. JOFFÉ. — Les vitesses deviendraient, en effet très grandes, mais je n'oserais prétendre qu'elles sont réelles. Les valeurs à 300° et 400° ont été trouvées par extrapolation.

M. RICHARDSON. — Comment avez-vous mesuré la mobilité ?

M. JOFFÉ. — Je l'ai déduite des mesures du temps de retour des ions dans le cristal, de la conductibilité et de la dissociation.

M. ROSENHAIN. — Y a-t-il des différences de transparence dans les couches des cristaux où se trouvent les ions ?

M. JOFFÉ. — Non, mais il faut remarquer que, comme je l'ai indiqué dans mon rapport, le nombre des ions libres est excessivement petit par rapport au nombre des atomes.

M. LINDEMANN. — La petite valeur de A dans la formule de dissociation de M. Joffé, qui correspond à 0,1 volt environ, semble indiquer que ce sont des ions plutôt que des électrons qui se forment.

M. SCHRÖDINGER. — Demande quelques renseignements sur les lignes dans les figures qui représentent la distribution du potentiel.

M. JOFFÉ. — Dans le cas de la calcite, jusqu'à un gradient de $2000 \frac{\text{volts}}{\text{cm}}$, les lignes sont droites à tous les instants (fig. 6), c'est-à-dire qu'à chaque moment on retrouve la loi d'Ohm, mais pour un gradient plus élevé encore, cette loi cesse d'être vraie.

M. ROSENHAIN. — N'avez-vous pas fait d'expériences sur la silice fondue ?

M. JOFFÉ. — Oui, il y a électrolyse, avec production d'oxygène et de silicium.

M. ROSENHAIN. — Trouve-t-on les mêmes lois que dans l'électrolyse ?

M. JOFFÉ. — Je n'ai pas étudié cette question.

M. BRAGG. — Appelle l'attention sur l'égalité de la pente des lignes qu'on trouve dans la figure 2. Cette égalité montre, dans les cristaux très différents dont il s'agit, une grande analogie au point de vue de la manière dont la conductibilité change avec la température. Cela fait penser à un mécanisme qui est le même dans tous les cas, et qui pourrait être une conduction par électrons, l'électrolyse étant un phénomène secondaire.

M. LINDEMANN. — Fait observer qu'il y a des cas analogues. Par exemple, le coefficient de température de la viscosité des liquides est sensiblement le même pour tous.

M. HEVESY. — Si l'on compare les coefficients de température de Na Cl et de Ag Cl, on trouve de grandes différences. Celui de Na Cl est beaucoup plus petit que celui de Ag Cl. A très basse température, les résistances sont infinies; au point de fusion, la résistance du Na Cl est encore de 10 000 ohms, celle de Ag Cl n'est que de 10 ohms. Dans l'état liquide, elle est d'environ 1 ohm pour tous deux.

La relation des conductivités à l'état liquide et solide au point de fusion est fonction de l'affinité électrique des ions, du caractère hétéropolaire du cristal. Un extrême est le Cs I, composé très hétéropolaire; le rapport est ici de 10 000 à 20 000; il est très difficile de troubler le cristal contenant ce composé. L'autre extrême est le Ag I (ou le Ag₂ S) (ici le rapport est < 1), composés très peu hétéropolaires dont l'état normal des ions, et par conséquent aussi la structure normale des cristaux, sont très facilement troublés par élévation de température.

M. JOFFÉ. — Répondant à une question de M. Langevin, entre dans quelques détails sur l'état de choses qui existe à la cathode. Dans le cas de la calcite, la couche extérieure du cristal a acquis une charge positive, des ions négatifs s'étant éloignés vers l'anode, ce qui constitue le courant dans le cristal. D'autre part, des électrons amenés par le fil conducteur se sont accumulés sur la face de l'électrode métallique qui est en contact avec le cristal. Ces électrons constituent, avec l'excès d'ions positifs dans la couche extérieure du cristal, la double couche qui détermine la chute du potentiel. Entre les parties positive et négative de la double couche, il y a une force électrique qui peut s'élever à $2.10^8 \frac{\text{volts}}{\text{cm}}$. La tension de Maxwell correspondante est de plusieurs milliers de kilogrammes par centimètre carré. Bien entendu, pour que cet état subsiste, il faut que les électrons n'entrent pas dans le cristal.

M. LANGEVIN. — Ainsi, alors que des ions NO³, par exemple, peuvent entrer dans le cristal, les électrons ne le pourraient pas.

M. JOFFÉ. — Cette difficulté des électrons à entrer dans le métal est très curieuse. C'est précisément parce que le corps est isolant que les électrons ne peuvent pas entrer.

M. DEBYE. — Le champ superficiel est insuffisant pour faire sortir les électrons du métal.

M. LANGEVIN. — Pourtant ce champ de $2.10^8 \frac{\text{volts}}{\text{cm}}$ produirait

déjà des différences de potentiel de 4 volts sur des distances atomiques.

M^{me} CURIE. — Même avec une plaque métallique à 800°, les électrons n'entrent pas dans le cristal.

M. BAUER. — A l'anode les ions négatifs perdent leur charge. Est-ce qu'il y a un dégagement gazeux à l'anode ?

M. JOFFÉ. — Je crois qu'il y en a un; il semble que de l'oxygène est dégagé, mais je n'en suis pas encore sûr.

M. BRAGG. — Entre dans quelques détails sur la structure des cristaux étudiés par M. Joffé, en particulier du quartz. On ne peut pas dire qu'il y ait des ions, et pas de molécules non plus. Il y a plutôt des chaînes ininterrompues.

M. BAUER. — Qu'est-ce que M. Joffé entend par degré d'ionisation ? Quelle image s'en forme-t-il ?

M. JOFFÉ. — Je crois que les ions du système cristallin ne sont pas dissociés du tout. Ces ions du réseau sont à une place d'équilibre, où ils sont maintenus par des forces élastiques. Ce sont des positions d'équilibre stable, autour desquelles des oscillations sont possibles. Mais je crois que l'agitation thermique est si grande, qu'elle détache certains de ces ions, qui passent dans les cellules voisines où la plus petite force électrique les met en mouvement.

M. BAUER. — Je ne conçois pas comment ils peuvent passer à travers les cellules voisines sans tout déranger.

M. JOFFÉ. — Je pense que la mobilité est assez grande pour que la particule puisse aller à travers tout le cristal. L'ion arraché ne peut trouver une place d'équilibre; il trouble l'état du cristal, mais peut se promener jusqu'à ce qu'il ait trouvé une place de repos.

M^{me} CURIE. — Faut-il un travail déterminé pour faire entrer les électrons dans le cristal, de sorte qu'à partir d'une certaine vitesse ils pourraient entrer et se mouvoir dans le corps ? Des électrons de faible vitesse seront-ils réfléchis ?

M. JOFFÉ. — Je pense que des électrons lents sont d'abord arrêtés et forment une charge superficielle. C'est seulement lorsque cette dernière aura atteint une certaine densité qu'il pourra y avoir réflexion.

M^{me} CURIE. — Si des ions radioactifs pouvaient entrer dans un cristal, on pourrait les suivre facilement. Mais ces ions sont très gros et rompraient la structure cristalline.

M. SCHRÖDINGER. — D'après les conclusions que M. Joffé tire de ses expériences, la conductibilité électrique de la calcite devient à peu près 1500 fois plus grande lorsqu'on chauffe de 0° à 100° C. et cet effet est dû presque uniquement à une augmentation correspondante de la mobilité des ions, dont le nombre reste à peu près invariable.

D'autre part, la conductibilité du quartz, elle aussi, change à peu près dans le même rapport; l'effet est dû, dans ce dernier cas, à deux causes différentes, qui coopèrent, savoir un changement de mobilité d'environ 50 fois et un changement du nombre, c'est-à-dire de la dissociation, d'environ 30 fois par rapport aux valeurs correspondantes à 0° C. Il semble assez curieux que par deux mécanismes aussi différents des changements totaux de conductibilité soient produits qui sont, en tous cas, tout à fait du même ordre de grandeur ou même numériquement identiques. Est-ce que cet accord des ordres de grandeur ne serait que l'effet du hasard ?

M. JOFFÉ. — Cette concordance est due, en effet, au hasard.

M. JOFFÉ termine par quelques considérations sur les différentes manières dont la conduction de l'électricité peut avoir lieu, en insistant sur le caractère particulier de la conductibilité métallique.

Dans un métal, un électron peut suivre une orbite quantifiée dans laquelle il passe tout une série de noyaux, le mouvement étant déterminé par les champs électriques dans lesquels il se trouve successivement. Ainsi, on peut rapprocher le problème de la conductibilité métallique de celui de l'effet Stark.

NOUVELLES EXPÉRIENCES

AVEC

LES SUPRACONDUCTEURS

PAR M. KAMERLINGH ONNES

1. Degré d'invariabilité des courants dans les supraconducteurs.

— a. Depuis le dernier Conseil Solvay on a fait au laboratoire de Leyde quelques expériences dont les résultats peuvent contribuer à préciser et à augmenter nos connaissances sur la supraconductivité. Il a été démontré en premier lieu que la limite supérieure pour la résistivité microrésiduelle, quoiqu'elle fût déjà extrêmement petite, pouvait être reculée à une valeur plus petite encore. Dans mon rapport au troisième Conseil Solvay (voir la figure du paragraphe 1 de ce rapport) j'avais donné pour cette limite, pour le plomb, la fraction $0,5 \cdot 10^{-10}$ de la valeur de la résistivité à 0° C. Cette valeur limite avait été obtenue par des mesures de différence de potentiel aux bornes d'un fil parcouru par un courant très fort. Il y avait cependant déjà deux indications que cette limite était encore trop élevée.

D'abord le coefficient d'extinction d'un courant persistant dans une bobine de plomb avait été calculé comme si la résistance microrésiduelle était une résistance ordinaire correspondant à la limite donnée. Il avait été trouvé une valeur environ deux fois plus grande que celle qui résultait de l'observation.

Une indication plus marquante encore avait été déduite par M. Langevin de l'expérience, surprenante à première vue, où une bobine à circuit ouvert montrait un courant persistant. J'avais expliqué ce fait en remarquant que le courant prend son chemin le long de tous les tours de la bobine sur la partie de la surface du fil tournée vers l'extérieur de la bobine, pour revenir

par la partie de la surface tournée vers l'intérieur. M. Langevin a calculé le temps qu'il fallait au courant pour pénétrer à une certaine profondeur dans le conducteur comme s'il s'agissait d'un cas de résistance ordinaire. Il est arrivé à la conclusion que cette pénétration aurait dû être plus grande que le diamètre du fil. La résistivité microrésiduelle doit donc rester notablement au-dessous de la limite dont nous avons parlé plus haut.

b. Il était donc bien désirable de faire des déterminations du *degré d'invariabilité des courants persistants*, plus précises que celles que nous avons faites autrefois. Mais, pour pouvoir attaquer ce problème, il a d'abord fallu développer la classe de méthodes expérimentales indiquée au paragraphe 4 du précédent rapport.

Cela à son tour demandait, comme nous le verrons, un progrès nouveau dans l'emploi de l'outillage destiné aux expériences avec l'hélium liquide, outillage qui avait été refait et perfectionné en vue de tels progrès en 1919. Il en était de même des recherches qui ont fait connaître la supraconductibilité et qui n'étaient pas possibles avant que nous eussions réussi à faire passer l'hélium liquide du liquéfacteur dans un cryostat dans lequel on pouvait plonger des appareils de mesure.

Quant aux méthodes de mesure que nous avons en vue, elles font usage des courants persistants qu'on peut établir dans les supraconducteurs à l'aide de changements appropriés d'un champ magnétique, et consistent dans la détermination des forces pondéromotrices produites par l'action électrodynamique de ces courants entre eux, ou bien par l'action d'un champ sur ces courants. Pour les problèmes qui nous occupent dans ce paragraphe et le suivant, la mesure des forces électrodynamiques semblait la plus indiquée. En effet, si l'on fait usage d'un courant persistant dans un conducteur fixe, on dispose d'un champ qui, toutes les autres circonstances restant les mêmes, ne varie que dans les limites de la précision avec laquelle on pourra mettre à l'épreuve l'invariabilité du courant persistant.

Dans les expériences suivantes un anneau circulaire en plomb, rendu supraconducteur, est suspendu (voir *fig. 1 et 2*) au moyen d'une tige, de sorte qu'il peut tourner autour d'un axe vertical dans un autre anneau circulaire, concentrique et coplanaire, fixe, également en plomb, rendu supraconducteur. La tige est portée

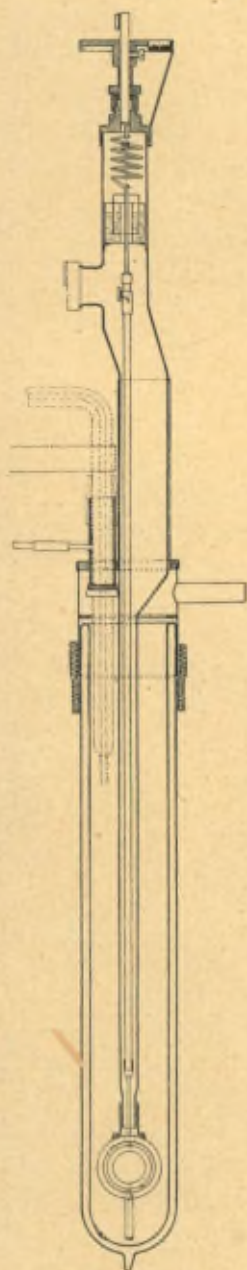


Fig. 1.

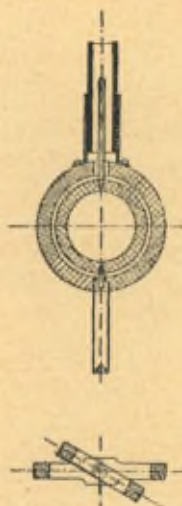


Fig. 2.



Fig. 3.

par un ressort de torsion et est munie en haut d'un amortisseur à palettes plongé dans l'huile. On établit des courants persistants dans les deux circuits, qui, le processus terminé, se trouvent en équilibre dans la position coplanaire. On tourne ensuite la tête de torsion de façon que le plan de l'anneau suspendu fasse un angle de, disons, 30° avec l'anneau fixe (*fig. 2*).

On mesure l'action électrodynamique des deux circuits par l'angle de torsion du ressort et l'on constate une variation éventuelle par une lecture au miroir. C'est avec cet appareil plongé dans un cryostat, de sorte qu'on pouvait rendre les anneaux supraconducteurs en les refroidissant à l'hélium liquide, que M. Tuyn et l'auteur ont constaté l'invariabilité de ces forces dans les limites d'erreur que permettent la précision des mesures de variation des angles, d'un côté, et le temps pendant lequel on pouvait poursuivre l'expérience, de l'autre.

Comme il a été dit plus haut, il n'aurait pas été possible d'arriver dans nos mesures à une précision supérieure à celle de mes premières expériences, sans le progrès fait depuis dans l'emploi de l'hélium liquide, auxiliaire indispensable pour étudier l'état supraconducteur. En effet, la précision obtenue ne peut être atteinte que dans un local où l'appareil peut être placé sur un support à l'abri des trépidations. En outre, il est désirable que les changements de température dans cette salle ne soient que petits, e. a. pour n'avoir que des corrections très faibles pour le changement de l'élasticité du ressort avec la température. Jusqu'à ces expériences-ci nous n'avions fait usage de l'hélium liquide que dans un cryostat relié à l'appareil de liquéfaction lui-même. Et l'endroit où celui-ci se trouve ne répondait pas aux exigences que nous venons de formuler. Il était donc nécessaire de réaliser la possibilité de faire des expériences avec l'hélium liquide dans d'autres locaux d'un laboratoire que celui où il est produit, réalisation posée en programme à la fin de mon discours Nobel de 1913. Pour les expériences présentes le problème a été résolu en enfermant l'appareil d'expérimentation dans un cryostat transportable, qu'on peut remplir d'hélium liquide en siphonnant le gaz liquéfié du cryostat relié au liquéfacteur dans le cryostat transportable à l'aide d'un siphon, faisant partie du cryostat fixe et dont la moitié extérieure peut, par une sorte d'écluse, entrer

dans le cryostat transportable et en être retirée après. Lorsque le cryostat contenant l'appareil pour les recherches dont nous nous occupons à présent, après avoir été rempli d'hélium liquide, fut détaché et transporté dans la cave où les observations seraient faites, je vis, grâce à l'appui intelligent et dévoué du chef du service technique du laboratoire, M. G. J. Flim, commencer la réalisation de mon rêve de Stockholm.

Le cryostat transporté, l'étude des supraconducteurs d'après la méthode nouvelle pouvait commencer. Tout étant préparé dans la cave pour l'observation du courant persistant dont il s'agit, et l'hélium qui s'évapore étant recueilli d'une manière convenable, on procéda à l'établissement de ce courant. Comme le métal refroidi dans l'hélium se trouve dans l'état supraconducteur, il faut tirer parti d'un artifice que l'existence du champ seuil permet d'appliquer. On commence l'expérience avec un champ plus intense que le champ seuil et on le diminue graduellement. A partir du moment où l'on atteint la valeur du champ seuil la distribution des lignes de force à l'intérieur des anneaux ne varie plus, les surfaces des anneaux se couvrent chacune de la distribution de courant nécessaire à cet effet et qui continue à croître jusqu'à ce que le champ soit totalement éteint et l'électro enlevé. On tourne alors le ressort de torsion de l'angle voulu, ce qui induit de nouveau un courant. Au commencement le courant varie encore un peu, ce qui, du reste, avait été aussi le cas après l'extinction du champ. Nous n'entrerons pas dans les détails de cette première période de l'expérience. Elle est régie par la loi qui détermine le retour de la résistance en fonction du champ à une température donnée (voir § 3 et en particulier les figures 4). Après quelque 20 minutes, l'état stationnaire est atteint et la période d'observation dont nous nous occupons commence. Elle est continuée aussi longtemps que les anneaux restent suffisamment immergés dans l'hélium liquide. Dans notre expérience c'était le cas pendant 6 heures. On n'a pu, pendant tout ce temps, constater que de très petites variations dans les positions des miroirs, variations qui laisseraient conclure tout au plus à une augmentation du couple, et il semble qu'il faille en déduire que les courants restaient invariables dans la limite de la précision des expériences. Du reste, comme l'expé-

rience était un premier essai et qu'elle n'a pas encore été répétée avec de nouvelles précautions, ce qui fait que la précision obtenue est bien au-dessous de celle qu'on pourra atteindre, ce résultat ne peut être donné que sous toutes réserves au sujet de la limite de la précision atteinte. L'étude de cette limite n'est pas encore terminée, mais provisoirement celle-ci peut être posée à $\frac{1}{1750}$, de sorte que, le couple étant proportionnel au produit des intensités des courants, on peut conclure à une variation de leur intensité *moindre que* $\frac{1}{21000}$ *par heure*.

b. La discussion de l'expérience n'est pas encore assez avancée pour donner un résultat numérique pour la limite de la *résistance microrésiduelle*, mais on peut arriver à une estimation provisoire en admettant que le temps d'extinction est moindre que ne serait celui de l'anneau extérieur seul, s'il avait une self de valeur double de celle qu'il a en réalité. On trouve ainsi que la résistance du plomb dans l'état supraconducteur ne peut pas être supérieure à 10^{-12} de sa valeur à 0° C., c'est-à-dire que la limite de la résistivité microrésiduelle est reculée à une valeur *plus de dix fois plus petite* que celle que j'avais indiquée antérieurement.

2. *Invariabilité de la distribution des courants dans les supraconducteurs soumis à des forces pondéromotrices.* — a. Un second point qui est bien mis en évidence par une nouvelle expérience, est que les électrons dans les supraconducteurs, libres de se mouvoir dans leurs trajectoires sans aucune résistance, sont guidés dans ces trajectoires comme s'ils glissaient dans leurs *filaments tubulaires fixes dans les supraconducteurs*. Cette expérience, dans laquelle M. Tuyn a bien voulu collaborer encore avec l'auteur, est tout à fait analogue à celle du paragraphe 1.

Au lieu de l'anneau central on a suspendu (voir *fig. 3*) une *boule creuse de plomb* (on aurait pu prendre tout aussi bien une couche mince étendue sur une boule de verre) et l'on a produit, comme dans l'expérience précédente, à l'aide d'un champ perpendiculaire au plan de l'anneau fixe, une distribution de courants persistants sur la surface de la sphère symétrique autour d'un axe dans la sphère perpendiculaire dans l'état d'équilibre au plan de l'anneau. En tournant la sphère autour de la verticale à l'aide du ressort de torsion, on aboutit à une distribution autour d'un

axe qui fait un angle avec la normale au plan de l'anneau. On examine au miroir son invariabilité. Pendant tout le temps que l'expérience a duré on n'a pu constater aucun changement dans le couple dans les limites de précision de l'expérience. Cette précision est plus grande que dans l'expérience précédente. La tige du ressort passant par une boîte à étoupe et pouvant donc tourner par relâchement de cette étoupe, un miroir était fixé en haut du ressort pour permettre une correction. Les variations des angles étaient mesurées comme au paragraphe 1 sur une échelle placée à 350^{cm} du miroir. Le couple qui maintenait la boule creuse dans cette position était $\frac{1}{3}$ seulement de celui qui agissait dans le cas précédent. La durée de l'expérience était un peu plus longue.

Avec toutes les réserves nécessaires, parce que l'expérience n'a été faite qu'une seule fois, on peut conclure à une invariabilité des courants au $\frac{1}{20000}$ par heure près (nous ne donnons pas une valeur plus élevée pour la précision, parce que les effets de relaxation n'ont pas encore été suffisamment étudiés). De la même manière qu'au paragraphe 1 il s'ensuit que la limite supérieure de la résistivité microrésiduelle serait reculée peut-être à une valeur 10 ou 100 fois moindre que celle que j'avais indiquée au Conseil précédent. La couche de courants ne glisse pas de la plus petite quantité sur la surface de la sphère.

Cela est bien conforme à l'image des filaments fixes dans le supraconducteur, donné dans le rapport au Conseil précédent, et le couple manifesté dans l'expérience actuelle fait bien sauter aux yeux que les électrons sont guidés dans leurs trajectoires. Comme les courants persistants sont l'image des courants d'Ampère, cette expérience figure le changement adiabatique d'un état stationnaire de Bohr.

M. Lorentz, que j'ai consulté sur quelques difficultés théoriques dans l'explication de l'expérience, a bien voulu me communiquer qu'elle rentre dans un cas plus général qu'il a discuté (1). Il en a déduit que c'est par d'autres forces que par celles exercées par des charges ordinaires qu'il faut expliquer les actions qui guident les électrons dans leurs filaments.

b. On avait déjà trouvé que, lorsqu'une lame circulaire de plomb

(1) Voir la discussion du rapport de M. Lorentz.

refroidi dans l'hélium liquide, parcourue par un courant et munie d'électrodes secondaires, et douée de résistance ordinaire grâce à un champ au-dessus de la valeur seuil, redevenait supraconductrice par une diminution appropriée du champ, la différence de potentiel aux électrodes servant à mesurer l'effet Hall, qui s'était manifestée auparavant, disparaissait. Les électrons sont guidés au delà de ces électrodes par les filaments, qui se cristallisent aussitôt que l'état supraconducteur s'établit. L'explication de M. Lorentz des forces exercées par les filaments s'applique aussi à ce cas.

c. On se demande tout naturellement si le phénomène de Hall n'est pas intimement lié aux phénomènes qui accompagnent le transport d'un électron d'un atome à un autre, lorsque ce transport ne se fait plus comme dans les filaments supraconducteurs, mais comme il se fait à une *rupture* dans le filament, une même condition étant nécessaire pour l'existence du phénomène de Hall et de ses congénères, e. a. l'augmentation de la résistance ordinaire dans le champ, d'un côté, et du champ seuil donnant la résistance ordinaire ainsi que du phénomène de la résistance ordinaire elle-même, d'un autre côté.

3. *Équivalence du champ seuil et de la température.* — a. C'est à la connaissance des lois de l'apparition de la résistance ordinaire à un certain champ seuil, fonction de la température, que se rapporte le troisième des progrès que nous pouvons signaler. L'idée vague d'une certaine équivalence de la température et du champ, que j'avais avancée dans la question 8 du paragraphe 6 du rapport au précédent Conseil Solvay, était devenue une hypothèse de travail dans la forme

$$H_T = H_0 - c_{HT} T.$$

Si cette formule est exacte, le point de discontinuité d'un corps est déterminé par le champ qui détruit la supraconductivité au zéro absolu, et c_{HT} serait le même pour tous les corps. Elle peut être contrôlée par des données plus précises pour le plomb, l'indium et l'étain, obtenues par des mesures de M. Tuyn. Remarquons d'abord que la résistance ne passe pas d'une manière tout à fait brusque de la valeur zéro à celle qu'elle a aux champs

élevés, mais qu'à chaque champ correspond une certaine résistance entre deux limites. Cette résistance passe de la valeur zéro (au champ seuil inférieur) à la valeur de la résistance qu'on obtient en extrapolant la courbe des résistances dans le champ dans le domaine des résistances ordinaires jusqu'à ce qu'elle rencontre la courbe des résistances dans la région de transition (voir *fig. 4*, pour l'étain). Il est à observer de nouveau que le mot

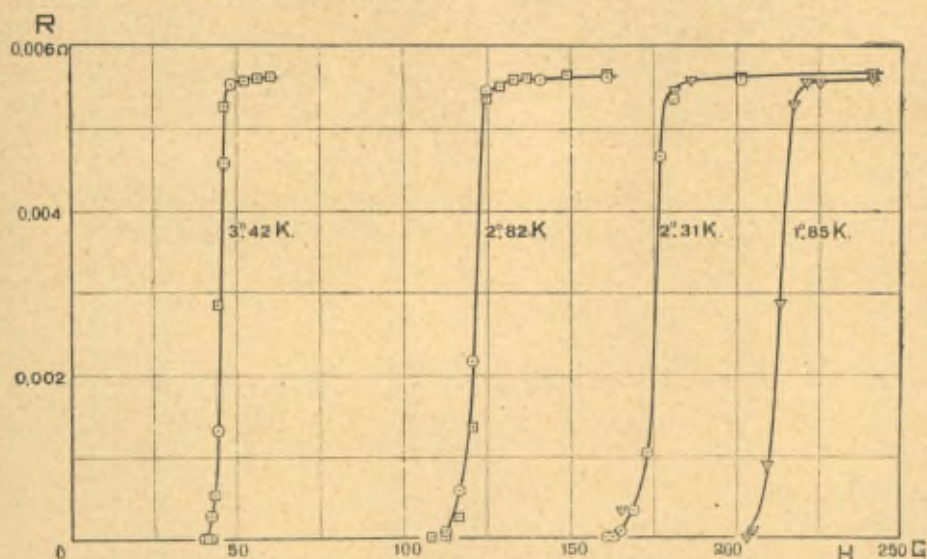


Fig. 4.

«résistance» n'est qu'une expression abrégée pour différence de potentiel, etc.

Nous définirons plus précisément comme champ seuil pour une certaine température le champ dans lequel la résistance monte à la moitié de ce qu'elle devient pour le champ seuil supérieur. Les mesures montrent en effet que le champ seuil est, en première approximation, une fonction linéaire ⁽¹⁾ de la température, dont la constante ne diffère que peu pour les diverses substances. En formulant le résultat ainsi nous faisons abstraction d'une

(¹) Voyez cependant un prochain travail de MM. TUYN et KAMERLINGH ONNES, d'après lequel une formule du deuxième degré représente mieux les données.

petite courbure et des différences entre les effets du champ transversal et du champ longitudinal.

La figure 5 résume les données plus précises.

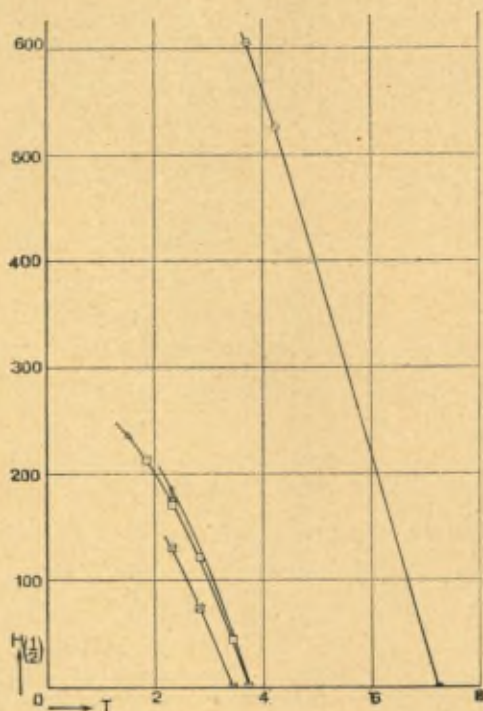


Fig. 5.

⊠	<i>Sn</i> - 1922 - <i>A</i>	Champ transversal.
⊞	<i>Sn</i> - 1922 - <i>A</i> (bande)	" "
Δ	<i>Sn</i> - 1922 - <i>I</i> (fil.)	" "
+	<i>Sn</i> - 1922 - <i>V</i> (fil.)	" longitudinal.
×	<i>Sn</i> - 1923 - <i>I</i> (fil.)	" "
⊙	<i>Pb</i> - 1923 - <i>I</i>	" transversal.

$H(\frac{1}{2})$ champ pour lequel la résistance a augmenté jusqu'à la moitié.

A moins qu'en descendant à des températures plus basses encore que celles qui ont été atteintes il n'y ait de nouvelles surprises, et faisant abstraction de ce qui a été observé quant à l'influence du champ dans le cas d'un échantillon de cadmium (voir § 5), il semble qu'on est autorisé à considérer c_{HT} comme une constante plus générale, dont la théorie des quanta donnera

l'explication, et la valeur H_0 comme une constante particulière à chaque corps, liée intimement à la structure des corps en particulier. L'explication par la théorie des quanta du champ seuil au zéro absolu semble très simplifiée, parce que dans ce cas d'absence du mouvement calorifique, il ne s'agit que de l'équilibre entre des groupes de trajectoires déterminées elles-mêmes tout à fait par la théorie des quanta.

4. *Lorsque le plomb devient supraconducteur le réseau cristallin ne change pas.* — M. Langevin a émis au premier Conseil Solvay l'idée qu'au point de discontinuité il y aurait passage du corps supraconducteur à une autre phase. On n'a pas encore fait d'observations qui la confirment. M. Bridgman y est revenu. Pour examiner s'il y a un effet thermique, M. Dana de Harvard et l'auteur ont projeté une expérience avec un réservoir de thermomètre en étain contenant de l'hélium dont la pression indique la température. Nous nous proposons de refroidir le réservoir à une température plus basse que le point de discontinuité et de le laisser se réchauffer, de sorte qu'on pourrait voir si à la température de discontinuité quelque particularité se présente dans la courbe d'échauffement. Des essais préliminaires ont déjà été faits, mais un dispositif satisfaisant n'a pas encore été obtenu.

Au lieu d'une transition de phase j'ai toujours parlé d'une *cristallisation électromagnétique*. Il s'agirait ici d'un réarrangement des trajectoires électroniques et l'idée était qu'elle se fait *sans que les noyaux des atomes se déplacent*. Les électrons trouveraient par ce réarrangement l'occasion de voir s'ouvrir à quelques-uns d'entre eux les trajectoires stationnaires macroscopiques qui caractérisent la supraconductivité. Ils nous offriraient la solution d'un problème de la théorie des quanta. Les noyaux resteraient simplement en place.

Il y aurait moins de raison de faire cette hypothèse s'il s'agissait, au point de discontinuité, principalement d'une transition de phase ordinaire, c'est-à-dire de telle nature que les noyaux prennent une autre constellation.

M. Keesom et l'auteur ont pensé que l'analyse du plomb au moyen des rayons Röntgen par la méthode de Debye-Scherrer,

rendue possible maintenant que nous disposons d'hélium liquide transportable, pourrait trancher cette question.

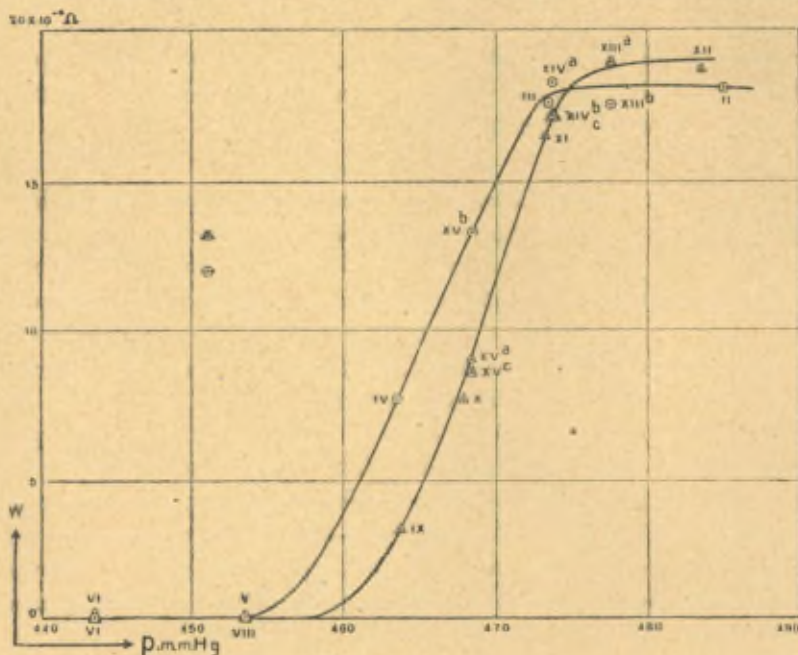


Fig. 6.

M. Keesom a réussi à obtenir un Röntgenogramme qui montre que (pour la plus grande partie du moins) le plomb conserve à la température de l'hélium liquide l'état cristallin qu'il a à la température de l'hydrogène liquide, lequel est en outre le même que celui à la température ordinaire.

5. *Effet d'un allongement élastique. Questions diverses.* — a L'influence de la déformation élastique a été étudiée sur un fil d'étain par M. Sizoo et l'auteur; ils ont trouvé le résultat surprenant que la température de discontinuité est élevée par traction.

La figure 6 montre comment la résistance augmente avec la traction. Dans l'expérience en question le fil avait un diamètre

de $0^{\text{mm}}, 3$ et était chargé de $2^{\text{kg}}, 5$ par millimètre carré. Les abscisses de la figure donnent la température en millimètres de pression de la vapeur d'hélium. 10^{mm} correspondent à une différence de température de $0^{\circ}, 05$. On a déterminé la résistance du fil sans charge et avec charge à des températures voisines du point de discontinuité. On voit les courbes se croiser ⁽¹⁾.

b. Nous avons démontré par la méthode du fil que la soudure étain-plomb n'a qu'une résistance insignifiante. Elle restait au-dessous de la limite de ce qui pouvait être déterminé alors, prenant en considération la précision de nos mesures. M. Einstein [voir Gedenkboek ⁽²⁾, p. 435] s'en est laissé ébranler un peu dans son idée que des circuits supraconducteurs ne peuvent pas être constitués par des atomes différents.

Maintenons que nous disposons d'une méthode pour mesurer ces petites résistances avec une précision bien plus grande, il était du plus haut intérêt de reprendre l'expérience. M. Tuyn et l'auteur l'ont faite avec un anneau (voir fig. 7) composé de 24 secteurs d'étain et de plomb alternatifs. Chaque secteur était formé d'une mince bande de métal couvrant la surface cylindrique de l'anneau.

Les secteurs avaient été soudés ensemble en prenant soin que le milieu de chacun d'eux fût tenu bien froid, afin d'éviter toute diffusion du plomb dans l'étain. L'ensemble était porté par un anneau d'ivoire. La forme de bandes avait été choisie pour réduire autant que possible le nombre des lignes de force interceptées par l'anneau lui-même: Le courant fut établi avec un champ perpendiculaire au plan de l'anneau, puis celui-ci fut tourné d'un angle de 30° . Nous avons pensé que nous trouverions un courant

⁽¹⁾ Il se peut cependant que l'augmentation de la résistance dans le domaine de la conductivité ordinaire, augmentation qui d'ailleurs dépasse à peine la précision des mesures, doit être attribuée à de petites cassures qui se produisent dans le fil sous l'influence de la traction.

Des mesures concernant l'influence d'une pression uniforme sur la supraconductivité, faites depuis la publication du présent travail et qui seront publiées prochainement, ont montré que la température de discontinuité est abaissée par la pression, mais nous n'avons pas encore trouvé jusqu'ici un changement de résistance dans le domaine de la conductivité ordinaire.

⁽²⁾ Het Natuurk. Laboratorium der R. U. te Leiden i. d. j. 1904-1922. Gedenkboek aangeb. aan H. Kamerlingh Onnes, enz. Leiden, E. J. Jdo, 1922.

qui s'éteindrait au bout d'un certain temps. Mais l'expérience a montré que des courants continuaient à circuler dans l'anneau et, lorsque l'expérience fut répétée avec l'anneau coupé, celui-ci montra le même moment magnétique.



Fig. 7.

L'expérience n'est encore qu'à l'état d'ébauche. Autrement on serait déjà porté à conclure que les 24 points de contact entre les secteurs ont une résistance trop grande pour être mesurée par cette méthode, parce que le courant qui est induit dans le circuit complet de l'anneau à côté des courants persistants qui sont induits dans les secteurs individuels, s'éteint trop vite. L'idée d'Einstein serait alors vérifiée, mais ce ne peut être qu'à titre d'expérience en cours d'étude et pour neutraliser l'impression qu'aurait pu laisser le résultat de l'expérience mentionnée par lui, que nous en avons donné la description.

c. L'idée que l'état supraconducteur s'établirait d'une manière pour ainsi dire instantanée a été le point de départ de recherches faites en collaboration avec MM. Breit et Tuyn, dans lesquelles fut mesurée la résistance d'un fil d'étain placé dans un champ alternatif; ces expériences furent faites de telle manière que pendant une partie de l'oscillation le fil était au-dessous et dans

l'autre partie au-dessus de la température de discontinuité pour un champ continu, choisi de telle sorte qu'à la température du conducteur il était, dans ce champ, à sa température de discontinuité.

La discussion de ces expériences n'est pas encore terminée; elle rendra probablement nécessaire de nouvelles déterminations. En attendant M. Breit a élaboré les questions en rapport avec la pénétration des couches supraconductrices dans le conducteur ⁽¹⁾.

6. *Les corps supraconducteurs forment-ils une classe spéciale de corps?* — a. Il semble de plus en plus que les corps supraconducteurs forment une classe spéciale de corps caractérisée par la possibilité de formation, sous certaines conditions, d'un alignement spécial des atomes, comme c'est le cas pour les corps ferromagnétiques. La question de savoir s'il y a d'autres substances supraconductrices que celles qui étaient connues lors du Conseil précédent n'a été résolue tout à fait par l'affirmative que pour l'*Indium*, qui tient entre les corps une place toute proche de l'étain. Le point de discontinuité a été trouvé par M. Tuyn et l'auteur à 3°, 41 K. Il est donc situé plus bas que celui de l'étain de la même manière que celui de l'élément correspondant Tl est au-dessous de celui de Pb, dans l'autre rangée de corps supraconducteurs, Hg, Tl, Pb. (Au sujet du fait qu'en ce qui concerne le point de discontinuité Tl est au-dessous de Hg et de Pb, voir § 7). Dans la figure 8 nous reproduisons une figure antérieure, dans laquelle on a introduit l'In. La figure montre bien la grandeur énorme de la discontinuité dans le cas des échantillons sur lesquels nous avons opéré (comparer § 2, b, β , du rapport au Conseil précédent et Communication 167 a sur l'indium).

b. Pour ce qui regarde les autres métaux, j'ai constaté avec M. Woltjer que le Na et le K fondus dans un capillaire de verre, et avec M. Tuyn que l'Al étiré en fil ne deviennent pas supraconducteurs lorsqu'on les refroidit jusqu'à 1°, 5 K. Si l'on ajoute ces

⁽¹⁾ *Proceedings Amsterdam*, t. 26, 1923, p. 529.

résultats à ceux obtenus précédemment, on conclut qu'il faut déjà une raison spéciale de penser qu'un métal peut devenir supraconducteur pour en entreprendre l'examen. De telles raisons peuvent être : la certitude d'avoir un métal de haute pureté, l'état cristallin *e. a.* Nous nous sommes (*voir* § 7) servis du tableau de

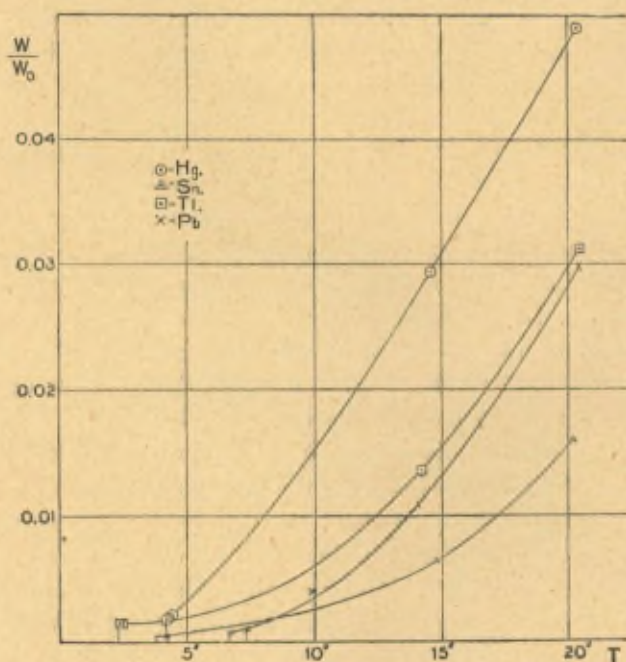


Fig. 8.

Mendelejeff. En remontant dans les colonnes du Hg, du Tl et du Pb on arrive au Cd et, en passant par l'In et le Sn, au Ga et au Ge. C'est à ces corps que M. Tuyn et moi nous nous sommes adressés d'abord. Pour le gallium nous étions encore sous l'impression de la remarque d'Einstein, que les métaux à point de fusion très bas ne contiennent les impuretés que dans des complexes séparés du métal lui-même.

c. Nous devons le Ga à l'obligeance de M. F.-M. Jaeger de Groningue, le Ge à celle de M. D. Coster de Haarlem, qui l'avait

reçu de M. Dennis de Massachusetts. Pour l'investigation de ces métaux rares et précieux, nous avons pu faire usage de la méthode des courants persistants. Un anneau de *Gallium* très mince fut obtenu en coulant le métal dans un moule en bois. Il était suspendu dans l'hélium liquide à un ressort bien plus faible que celui dont nous avons fait usage dans les expériences du paragraphe 1. L'anneau extérieur en plomb avait été enlevé, parce qu'on pouvait craindre qu'il ne donnât par son courant persistant un champ au-dessus du champ seuil éventuel du gallium. Comme il ne s'agissait pas d'une expérience comme celle du paragraphe 1, où l'anneau extérieur avait l'effet précieux de fournir un champ pratiquement invariable, on pouvait se borner à établir le courant persistant par l'approche d'un aimant convenable, qui donnait un champ sous 45° avec le plan de l'anneau. On mesura alors le couple exercé sur l'anneau pendant qu'on laissait diminuer le champ. On ne trouva pas de déviation persistante. Mais nous avons eu l'impression que la résistance était devenue très petite, ce qui sera examiné par de nouvelles expériences.

d. Quant au *Germanium*, il fut examiné par une autre méthode d'application des courants persistants, spécialement appropriée à l'examen des cristaux. Les cristaux étaient enfermés dans un petit tube de verre suspendu horizontalement à un ressort de torsion, de manière à pouvoir tourner autour d'un axe vertical. Si la supraconductivité avait donné lieu, dans le champ, à du pseudo-diamagnétisme, on aurait pu mesurer la somme des couples des différents cristaux par la torsion. On n'a trouvé qu'une faible aimantation paramagnétique et nous n'avons pas obtenu de supraconductivité.

e. Reste le *Cadmium*. Les mesures ont été faites suivant la méthode des différences de potentiel aux bornes d'un fil parcouru par un courant. Avec le métal pur de Kahlbaum obtenu en 1919, nous n'avons pas pu trouver de supraconductivité. Avec le métal pur qui nous avait été fourni par Kahlbaum à une occasion antérieure, nous avons trouvé que la résistivité *diminuait d'une façon continue* au-dessous de 4° K., pour disparaître totalement à 3° K. Comme on observe ce phénomène avec des fils lorsqu'on emploie des courants de mesure trop forts, les expériences ont été poursuivies avec des courants différents et dans des champs différents.

L'allure avait une grande ressemblance avec ce qu'on obtiendrait si un fil extrêmement mince de plomb parcourait le fil de cadmium et si la sensibilité de la résistance pour le champ était anormalement grande. On a constaté alors que ce fil avait été tiré par une ouverture par laquelle était passé auparavant un fil de plomb, et l'on a pensé à une infection de la surface par le plomb. Mais un nouvel échantillon de la même matière, tiré par une ouverture fraîche, se comporta de la même manière que celui qui avait montré les phénomènes curieux que nous venons de mentionner. La même chose fut observée lorsqu'on fabriqua une lame de la même matière en la passant au laminoir. On n'a pas encore pu trouver de trace d'impureté par voie chimique. D'autres moyens de recherche sont envisagés. Il resterait l'explication qu'à côté de la modification ordinaire il y a une modification à cristaux supraconducteurs distribués entre les cristaux ordinaires, hypothèse qui acquiert une certaine valeur par l'observation de M. Bridgman, que par pression on obtient le cadmium dans un autre état. L'influence de la température sur la pression d'équilibre, trouvée par M. Bridgman, permet de supposer que près du zéro absolu l'autre état pourrait exister sous pression atmosphérique. Pour le moment nous n'avons pas encore de certitude au sujet du caractère du cadmium.

Notons que si l'Au, le Cd (à l'exception toujours de ce Cd très spécial que nous avons eu en mains et qui devient supraconducteur d'une manière spéciale) et le Ga ne deviennent pas supraconducteurs, ils s'approchent cependant beaucoup de cet état. Pour l'or il est prouvé que sa résistance est extrêmement sensible aux impuretés, ce qui est à rapprocher du fait que la formation de cristaux mixtes peut jouer un rôle dans ceci. Cette formation de cristaux mixtes doit contribuer à augmenter le nombre des centres de distorsion dans le réseau, qui peuvent être produits par une même quantité d'impuretés.

j. L'influence du traitement des métaux, si intimement liée à la question des modifications à réseau cristallin différent, suggère la question de savoir quelles sont les propriétés de ces cristaux dans les différentes directions. Les *monocristaux* qu'on a réussi à préparer dans ces derniers temps s'offrent naturellement pour l'expérience, et la méthode des courants persistants semble

tout à fait appropriée pour cette investigation. On peut même travailler alors avec un agrégat de morceaux monocristallins qu'on a orientés dans une même direction.

g. Tout ceci est à l'état de préparation, de même que l'examen des *couches minces* pour lequel M. Sizoo a bien voulu coopérer avec l'auteur. On pourrait peut être obtenir des métaux de grande pureté dans cet état. Sous ce rapport nous rappelons ce que nous avons dit au paragraphe 1 au sujet d'une boule de verre couverte d'une mince couche de métal. Pour le moment les couches supraconductrices n'ont encore été le sujet que de recherches faites par la méthode ordinaire. En accord avec ce qui est bien connu, on a trouvé que la résistance des couches très minces change avec le temps par coalescence et conglomération, de sorte que l'épaisseur des couches avec lesquelles nous avons travaillé a été choisie à 0,5 micron. Pour celles-ci le *point de discontinuité* est de 0°, 2 C. *plus bas* que pour les fils. Le champ seuil est à peu près le même que celui pour les fils et le courant seuil ne diffère pas fortement de celui qu'on trouverait pour un même courant dans un fil de même section circulaire.

h. Une autre question à laquelle on est conduit aussitôt qu'on se demande la cause de l'influence des impuretés, dont nous avons parlé plus haut, est celle des *cristaux mixtes*.

Il semble même qu'elle peut conduire à connaître l'influence d'atomes étrangers introduits dans le réseau cristallin. Comme nous disposons du plomb et de l'étain comme supraconducteurs, il se posa naturellement la question de savoir quelle serait la température de discontinuité pour des alliages de ces deux corps. Nous n'avons pas tardé à attaquer cette question. La grande difficulté était d'obtenir des objets d'une homogénéité suffisante jusque dans les parties très petites. Jusqu'ici nous n'avons pas encore réussi à obtenir des conducteurs formés d'alliages de plomb et d'étain, qui ne devenaient pas supraconducteurs aussitôt qu'on descendait au-dessous de la température de discontinuité du plomb.

7. *La structure des supraconducteurs.* — a. L'idée que les supraconducteurs forment une classe spéciale parmi les corps, tout comme les métaux ferromagnétiques, est appuyée par des con-

clusions qu'on peut tirer de l'inspection des tableaux bien connus représentant les propriétés physiques en fonction du nombre atomique. Prenons d'abord le tableau des poids atomiques lui-même (Tableau I), où nous avons marqué les supraconducteurs en caractères gras, les métaux qu'on trouve sur le point de le devenir en italiques. On voit bien que les supraconducteurs se rangent en des groupes dont les limites se rétrécissent pour les nombres atomiques inférieurs; la fin se trouve près du gallium.

TABLEAU 4.

	30 Zn 65.37	31 Ga 69.9	32 Ge 72.5	
		39 Y 88.7	40 Zr 90.6	
	48 Cd 112.40	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 120.9
	56 Ba 137.37			73 Ta 181.5
79 Au 179.2	80 Hg 200.6	81 Tl 204.0	82 Pb 207.20	83 Bi 209.02
	88 Ra 226.0	89 Ac (226)	90 Th 232.15	

La figure des volumes atomiques (*fig. 9*) nous fait voir qu'il y a à l'endroit occupé par les supraconducteurs une petite fluctuation dans la courbe, un petit renflement en avant de la montagne qui le suit, bien prononcé et bien spécial, et remarquable parce qu'il se répète pour se perdre près du Ga dans une colline séparée. On retrouve cette fluctuation dans les tableaux des réciproques des points de fusion et des compressibilités (voir *Fig. 10*).

J'ai pensé qu'une particularité analogue devrait se mani-

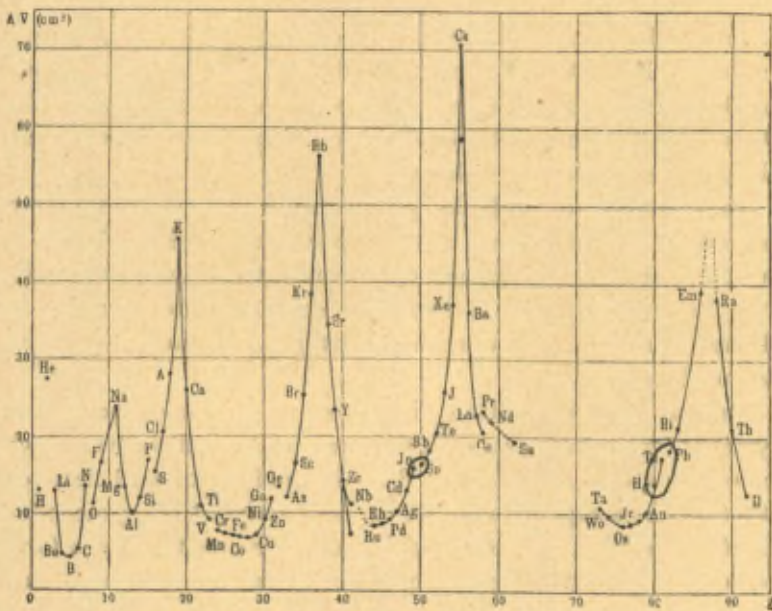


Fig. 9.

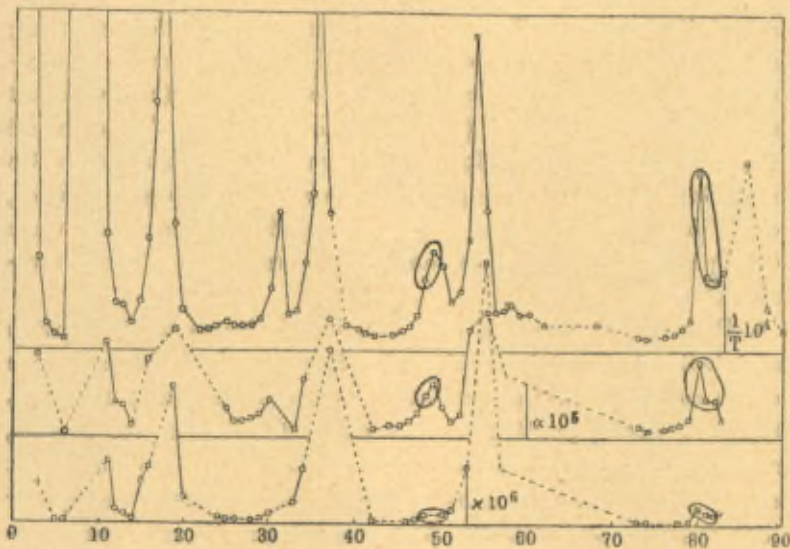


Fig. 10.

fester d'une manière bien plus nette dans les données sur la structure de l'atome. La consultation du tableau qui, dans le travail de MM. Bohr et Coster, traduit le résultat de la théorie de Bohr relativement à cette structure, a confirmé cette idée. Dans notre Tableau analogue (Tableau II) quelques données supplémentaires ont été introduites.

On y trouve soulignés les groupements qui éveillent l'espoir de trouver de nouveaux cas de supraconductivité, d'après ce que l'on sait des groupements qui donnent la supraconductivité. Pour les éléments dont la supraconductivité a été observée, les chiffres sont gras. Les données incertaines sont marquées entre parenthèses.

On voit dans ce tableau l'influence du développement de la symétrie sphérique des couches constitutives d'électrons avec le nombre atomique croissant; il semble qu'il faut les 18 électrons, et même les 18 supportés par les 32, pour arriver à la supraconductivité. Le nombre des électrons de valence ne peut pas être élevé, de manière qu'ils ne se gênent pas mutuellement: le Bi ne devient pas supraconducteur. L'atome doit se trouver, quant à sa formation, dans le commencement du développement d'une nouvelle couche; il faut qu'il y ait au moins deux électrons de valence; un seul électron ne suffit pas pour donner l'harmonie nécessaire; l'or ne devient pas supraconducteur; il ne reste que les groupements (2), (2,1), (2,2). Avec le (2,3) c'est fini. Le (2,1) donnant moins de chances que le (2,2), comme le montre l'In comparé à Sn et le Tl comparé à Hg, on donnerait plus de chances au Ge qu'au Ga; c'est peut-être le grand nombre des électrons de valence, dont l'influence n'est pas assez contrebalancée par l'avantage donné par le nombre pair, qui empêche la transition à l'état supraconducteur.

b. Pour mieux juger de tout ceci j'ai désiré avoir des dessins sur échelle, donnant les orbites des électrons de valence comme ils seraient dans l'état gazeux et dessinés dans le réseau cristallin. D'un autre côté, je désirais non moins disposer de ces dessins, en même temps que des données (s'il y en avait) sur le mouvement des électrons de valence dans le cristal, pour m'aider à me figurer d'une manière plus détaillée le transport des électrons des courants dans leurs trajectoires guidées par les filaments supracon-

TABLEAU II.

$\frac{n^A}{N}$	1	2, 2 ₂	3, 3 ₂ 3 ₂	4, 4 ₂ 4 ₃ 4 ₄	5, 5 ₂ 5 ₃ 5 ₄ 5 ₅	6, 6 ₂
.....
10 Ne....	2	4 4				
11 Na....	2	4 4	1			
12 Mg....	2	4 4	2			
13 Al....	2	4 4	2 1			
.....
18 A....	2	4 4	4 4			
19 K....	2	4 4	4 4	1		
20 Ca....	2	4 4	4 4	2		
21 Sc....	2	4 4	4 4 1	(3)		
.....
29 Cu....	2	4 4	6 6 6	1		
30 Zn....	2	4 4	6 6 6	2		
31 Ga....	2	4 4	6 6 6	2 1		
32 Ge....	2	4 4	6 6 6	2 (2)		
.....
36 Kr....	2	4 4	6 6 6	4 4		
37 Rb....	2	4 4	6 6 6	4 4	1	
38 Sr....	2	4 4	6 6 6	4 4	2	
.....
47 Ag....	2	4 4	6 6 6	6 6 6	1	
48 Cd....	2	4 4	6 6 6	6 6 6	2	
49 In....	2	4 4	6 6 6	6 6 6	2 1	
50 Sn....	2	4 4	6 6 6	6 6 6	2 2	
51 Sb....	2	4 4	6 6 6	6 6 6	2 (3)	
.....
54 X....	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4	
55 Cs....	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4	1
56 Ba....	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4	2
.....
79 Au....	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	1
80 Hg....	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	2
81 Tl....	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	2 1
82 Pb....	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	2 2
83 Bi....	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	2 (3)
.....

ducteurs, dont j'ai parlé dans le rapport au Conseil précédent. J'avais accepté l'idée d'Einstein que les électrons qui sont en jeu dans la conduction par un métal solide ont des vitesses de même ordre que celles des électrons de valence dans les atomes libres, ce qu'on peut appuyer par les considérations suivantes :

Lorsqu'un métal passe de l'état de vapeur à l'état liquide, la conductivité métallique doit être engendrée d'une manière continue, phénomène qu'il serait hautement intéressant de suivre expérimentalement. Le passage discontinu, par le point de fusion, au métal cristallisé n'apporte pas de changement fondamental dans la conductibilité.

Dans la rencontre d'un atome positif avec un atome neutre de la vapeur on aura déjà l'image de ce qui arrive dans le passage des électrons parmi les atomes dans l'état solide. Les ruptures de trajectoires stationnaires, comme nous supposons qu'elles peuvent avoir lieu lorsque la supraconductibilité est détruite et qu'il y a transport d'énergie à un degré de liberté calorifique, auront lieu d'une manière analogue dans ce cas plus simple.

Retournant aux mouvements des électrons conducteurs dans leurs trajectoires guidées, je m'étais figuré qu'ils cheminent dans leurs filaments en entrant et en sortant des atomes, y exécutant peut-être des mouvements en rosette dans des plans qui eux-mêmes effectuent une précession. La cristallisation des trajectoires électroniques au point de discontinuité unirait les atomes d'un filament dans un ensemble où seraient réalisées les conditions permettant qu'un électron sortant d'un des atomes passe à un atome voisin sans quitter une trajectoire de Bohr, parce qu'il y arriverait juste à temps et dans les conditions nécessaires pour poursuivre son chemin dans une pareille trajectoire. On comprend ainsi que le champ, en faisant tourner les trajectoires avec une vitesse autre que la vitesse normale, détruit l'harmonie des mouvements; il y aura une rupture du filament et le processus qui fait alors passer l'électron de l'atome qui le contient au suivant donne la résistance. L'agitation calorifique, en pénétrant dans le filament, y produira une rupture d'une manière analogue.

c. Des dessins comme ceux dont j'ai parlé plus haut me semblaient très désirables à ce point de vue aussi. Je me suis adressé

à M. Kramers, de Copenhague, qui a bien voulu venir discuter ces idées avec moi, et c'est à sa bienveillance que je dois les dessins ci-joints (fig. 11 à 16). Les trois premiers, qui se rapportent à l'indium, le baryum et l'or, donnent une idée approximative de la position relative de deux atomes qui se trouvent à la distance la plus courte dans le réseau. Au bas de chaque dessin on a donné en outre une esquisse du réseau du métal. Pour ce qui concerne la structure électronique de l'atome on a indiqué d'une manière schématique la forme des orbites électroniques qui, selon Bohr, constituent les diverses couches dans l'intérieur de l'atome. La théorie des quanta ne nous apprend rien concernant les électrons qui se meuvent principalement à l'intérieur de la couche complétée de 18 ou de 8 électrons et qui prennent part au mécanisme de la conduction du courant électrique, mais elle nous fournit des données concernant les orbites de ces électrons dans l'atome libre. De chacune de ces orbites, qu'on peut décrire comme un mouvement en rosette (voir plus haut), un seul pétale a été dessiné en ligne pointillée et caractérisé de la manière en usage dans la théorie des quanta.

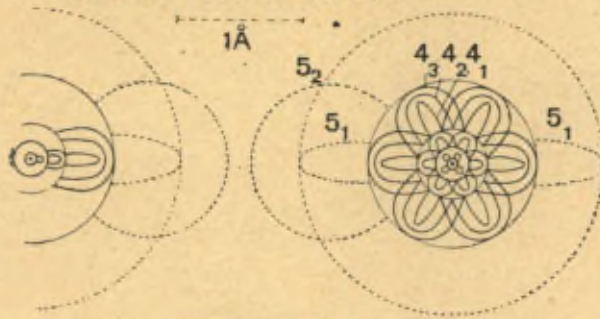
Les figures 14, 15 et 16 donnent, d'une manière analogue, une revue complète de la position relative des atomes voisins et de la grandeur approximative des couches électroniques pour tous les métaux où un petit nombre d'électrons de valence se meuvent autour d'une couche complète de 18 électrons. Entre eux se trouvent tous les métaux supraconducteurs. Pour les corps dont le réseau du cristal n'est pas encore déterminé (Tl, Ga, As) on a estimé la distance entre les atomes par une comparaison avec le réseau d'un corps homologue.

Le cercle en trait plein représente partout la sphère qui contient toutes les orbites du groupe complet de 18 électrons. Les arcs circulaires en pointillé représentent la limite de la région à l'intérieur de laquelle se meut, dans l'atome libre, l'électron ou les électrons pour lesquels le nombre de quanta azimutal (le nombre k dans le symbole n_k qui, dans la théorie, désigne les orbites) est égal à 1. A gauche on a ajouté le nombre des électrons de valence qui se meuvent dans les orbites du type désigné. (Un nombre entre parenthèses désigne une incertitude de la théorie.)

d. Ce que ces figures mettent particulièrement en lumière,

Indium 49

1	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5
₁	₁	₂	₁	₂	₃	₁	₂	₃	₁	₂
2	4	4	6	6	6	6	6	6	2	1

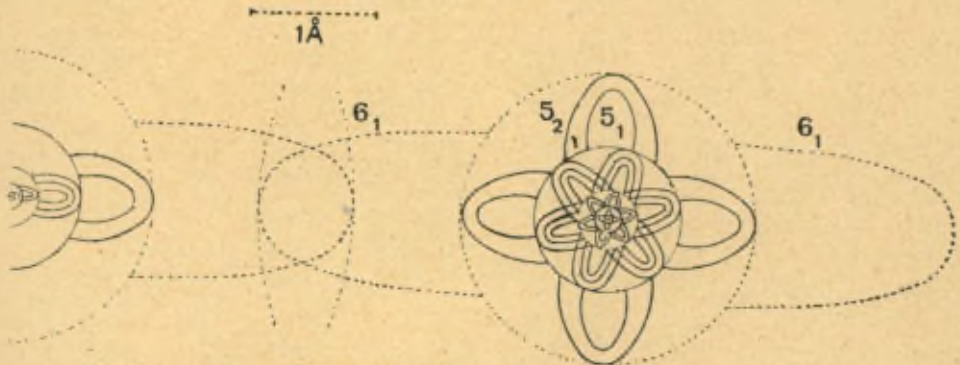


$\bar{1}\bar{A}$

Fig. 11.

Ba 56

1	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5	6
₁	₁	₂	₁	₂	₃	₁	₂	₃	₁	₂	₁
2	4	4	6	6	6	6	6	6	4	4	2

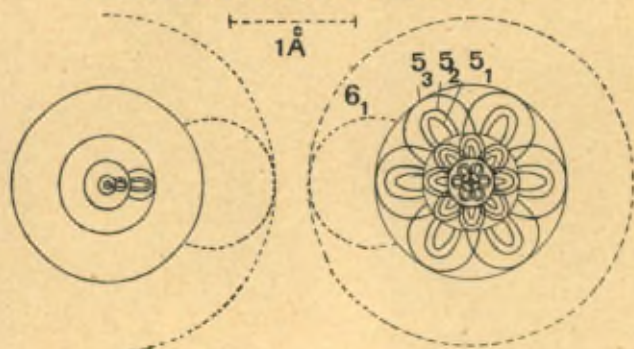


$\bar{1}\bar{A}$

Fig. 12.

Au 79

1 ₁	2 ₁	2 ₂	3 ₁	3 ₂	3 ₃	4 ₁	4 ₂	4 ₃	4 ₄	5 ₁	5 ₂	5 ₃	6 ₁
2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	6	6	6	1



1 Å

Fig. 13.

1 Å

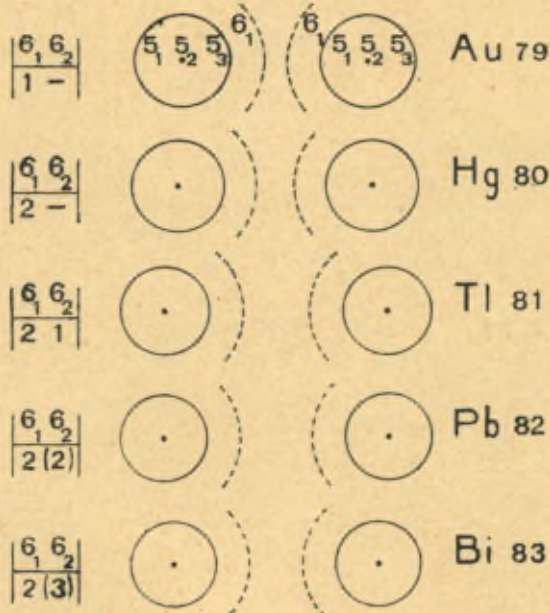


Fig. 14.

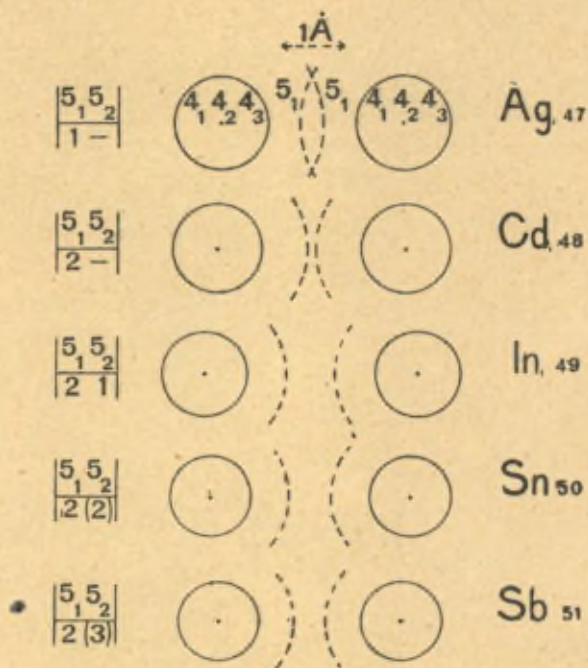


Fig. 15.

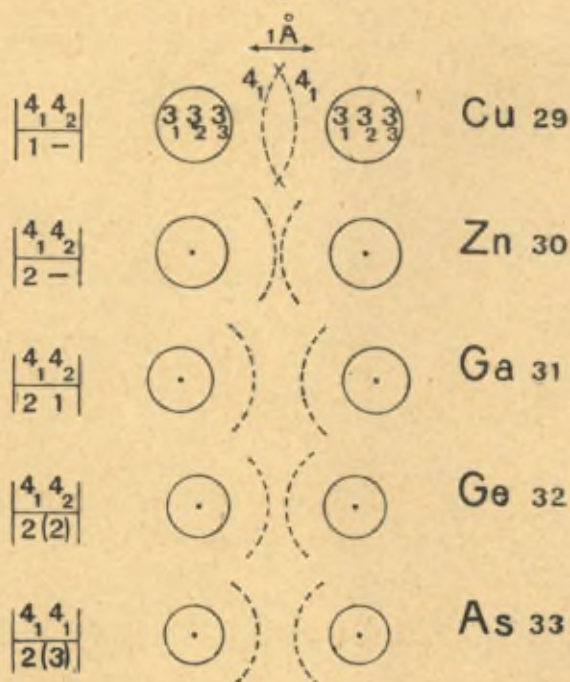


Fig. 16.

c'est la distance relativement grande qui sépare les atomes dans le cas des supraconducteurs. Très remarquable est la diminution considérable de cette distance lorsqu'on passe du Pb au Bi. L'espace libre est moindre dans la série Ag-Sb que dans la série Au-Bi. On comprend de cette manière que pour Cd les circonstances sont beaucoup moins favorables pour la supraconductivité.

Pour les éléments Cu-As la place libre est encore plus petite que pour les éléments de la série Ag-Sb. Dans la série Cu-Ge on ne donnerait une chance qu'au Ga. Le dessin exclut pour ainsi dire le Ge. Dans cet ordre d'idées on ne donnerait aucune chance au Ba (1).

On voit que ces considérations prennent du relief lorsqu'on les rapproche du résultat (voir § 5 a) que l'allongement d'un fil conducteur est favorable au développement de la supraconductivité.

(1) En consultant les dessins, il faut tenir compte aussi des forces dans le réseau, comme M. Kramers l'a fait en élaborant ces dessins. Je lui dois la note suivante :

Tableau des forces qui tiennent les atomes en équilibre dans le réseau cristallin.

$\text{Cu} \frac{315}{63,6}$ <div style="border: 1px solid black; width: 40px; height: 20px; margin: 5px auto; text-align: center; line-height: 20px;">2510</div>	$\text{Zn} \frac{235}{65,4}$ <div style="border: 1px solid black; width: 40px; height: 20px; margin: 5px auto; text-align: center; line-height: 20px;">1900</div>				
$\text{Ag} \frac{212}{108}$ <div style="border: 1px solid black; width: 40px; height: 20px; margin: 5px auto; text-align: center; line-height: 20px;">2200</div>	$\text{Cd} \frac{168}{112,4}$ <div style="border: 1px solid black; width: 40px; height: 20px; margin: 5px auto; text-align: center; line-height: 20px;">1780</div>		$\text{Sn} \frac{(185)}{118,7}$ <div style="border: 1px solid black; width: 40px; height: 20px; margin: 5px auto; text-align: center; line-height: 20px;">(2010)</div>		
$\text{Au} \frac{166}{197}$ <div style="border: 1px solid black; width: 40px; height: 20px; margin: 5px auto; text-align: center; line-height: 20px;">2330</div>	$\text{Hg} \frac{97}{200,6}$ <div style="border: 1px solid black; width: 40px; height: 20px; margin: 5px auto; text-align: center; line-height: 20px;">1370</div>	$\text{Tl} \frac{96}{204}$ <div style="border: 1px solid black; width: 40px; height: 20px; margin: 5px auto; text-align: center; line-height: 20px;">1370</div>	$\text{Pb} \frac{83}{207,2}$ <div style="border: 1px solid black; width: 40px; height: 20px; margin: 5px auto; text-align: center; line-height: 20px;">1265</div>	$\text{Bi} \frac{114}{209}$ <div style="border: 1px solid black; width: 40px; height: 20px; margin: 5px auto; text-align: center; line-height: 20px;">1600</div>	

Explication du symbole : Élément $\frac{A}{B}$

[C]

A représente la température critique θ de Debye, qui est liée à la fréquence

L'espace libre étant augmenté, la probabilité que les électrons peuvent trouver un chemin de mouvement stationnaire plus long et sans ruptures est augmentée aussi; l'amplitude des oscillations calorifiques peut devenir plus grande, sans donner

infrarouge ν des atomes dans le réseau par la relation

$$\theta = \frac{h\nu}{k} \quad [h = \text{const. de Planck}] \\ [k = \text{const. de Boltzmann}].$$

B représente le poids atomique.

C est égal à $A\sqrt{B}$, et est donc proportionnel au carré de la force agissant sur un atome qui a subi un déplacement donné.

Remarquez les petites valeurs de C pour des supraconducteurs dans les éléments de la troisième série.

Les valeurs de A sont empruntées à un article de Schrödinger (*Physikalische Zeitschrift*, t. 20, 1919) sur l'énergie calorifique des solides. La valeur pour l'étain (Sn) est incertaine; elle est déduite uniquement des constantes d'élasticité pour l'étain blanc.

Les données relatives aux réseaux cristallins sont prises au livre de Ewald. Pour les métaux suivants il y avait des incertitudes.

Hg. Nous avons préféré les données américaines, qui diffèrent de celles d'Aminoff.

Sn. Nous avons pris les données pour l'étain blanc, quoique l'étain gris soit plus stable à des températures basses.

Tl, Ge. Les réseaux ne sont pas encore déterminés. Nous avons supposé qu'ils sont conformes au réseau de l'indium (tétragonal, presque cubique, à faces centrées).

Ba. Le réseau n'est pas encore déterminé. Nous l'avons supposé conforme à celui de Ca (cubique, à faces centrées).

Quant à la grandeur et la forme des orbites électroniques, nous avons pris la théorie de Bohr pour base (voir la troisième des « Trois Conférences » de Bohr, « Three essays », Cambridge, « Drei Aufsätze », Vieweg, ainsi que l'article dans les *Annalen der Physik*, 1923, Heinrich Kaiser Festschrift). Dans certains cas il a même été possible de calculer les orbites des électrons de valence avec une approximation assez grande. Pour les couches complètes la théorie permet une détermination plus ou moins exacte. Là où il y avait quelque incertitude, des analogies dans la théorie des spectres et des données physico-chimiques sur la grandeur des ions ont pu servir de guide (comparez par exemple un résumé de K. Herzfeld sur la grandeur des atomes dans le *Jahrbuch für Radioaktivität und Elektronik* de 1922, et un article de H. Grimm dans le *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. 98, 1924, p. 353. Voyez surtout le tableau à la page 390 de cet article).

lieu à une rupture autrement qu'à des distances macroscopiques. Si l'espace libre ne permet pas cette solution, l'aspect des choses change complètement. Dans ce cas une distance plus grande entre les atomes peut avoir un effet contraire; elle peut s'opposer à ce que plusieurs atomes se réunissent et de cette manière elle peut nuire à la conductibilité. Les ruptures sont en général plus nombreuses ou plus intenses lorsque le degré de distorsion du champ entre les atomes augmente, soit par le mouvement calorifique, soit par l'influence d'un champ magnétique ou bien par l'intrusion d'autres atomes comme impuretés dans le réseau.

e. Dans les études qui se présentent et qui comportent du reste tout un programme de travail expérimental aux très basses températures, on pourra se servir de dessins analogues à ceux que nous venons de donner. On y figurera des données sur la distorsion du réseau, les oscillations calorifiques, la pulsation des forces, les régions d'équilibre indifférent. Il y a toute raison d'espérer que de cette manière on arrivera à des points de vue nouveaux, tant qu'on se borne à des questions un peu générales.

Pour le moment, vu l'état de la théorie des quanta, il semble qu'il serait tout à fait prématuré de vouloir se former des images plus détaillées, comme celles que j'avais eu en vue, du mouvement des électrons conducteurs.

Mais on voit poindre la lumière que l'application de cette théorie apportera.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. KAMERLINGH ONNES.

A propos du paragraphe 1.

M. LANGEVIN. — N'a-t-on pas fait d'expériences avec des anneaux ouverts ?

M. KEESOM. — Pas à ce propos. M. Kamerlingh Onnes a fait des expériences avec une bobine ouverte et avec l'anneau décrit dans le rapport au paragraphe 5 b.

M^{me} CURIE. — Le courant ne s'amorce-t-il pas de lui-même ?

M. KEESOM. — Non, il n'est amorcé que par induction; il ne se produit jamais de courant spontané.

M. LORENTZ. — Il doit se produire un courant spontané brownien, d'une intensité telle que l'énergie magnétique a la valeur $\frac{1}{2} k T$, mais ce courant est excessivement faible.

M. JOFFÉ. — Lorsque l'anneau mobile commence à bouger, la self-induction ne diminue-t-elle pas considérablement le courant? Est-ce que la sensibilité n'est pas très faible ?

A propos du paragraphe 2.

M. BRIDGMAN. — Pourquoi devons-nous supposer que les électrons se meuvent dans des canaux fixes ? Les propriétés ordinaires des courants ne suffisent-elles pas pour expliquer les phénomènes ? Si une masse cylindrique de métal suspendue entre les pôles d'un aimant, est soumise à un couple exercé par un ressort de tension, le métal prendra une rotation. Mais, par la réaction des courants de Foucault, le mouvement sera d'autant plus lent que le métal est meilleur conducteur. Si la conducti-

bilité est infinie, la vitesse de rotation sera infiniment petite et le métal conservera une orientation fixe, ce qui est précisément le phénomène observé par M. Kamerlingh Onnes.

M. LORENTZ ⁽¹⁾. — Il me semble que les questions soulevées par M. Joffé et M. Bridgman peuvent être éclaircies par un simple calcul. Supposons que l'anneau avec lequel M. Kamerlingh Onnes a d'abord opéré, se trouve dans un champ magnétique H , horizontal et constant. Soit i le courant dans l'anneau et \mathfrak{S} l'angle entre H et la normale n au plan de l'anneau, tirée dans le sens qui correspond à la direction positive du courant. Pour déterminer i et \mathfrak{S} en fonction du temps, on a d'abord la condition, si l'anneau est parfaitement conducteur, que $Li + p \cos \mathfrak{S}$ reste invariable, L étant le coefficient de self induction, et p le produit de H par la surface de l'anneau. Introduisant une constante c , on peut donc poser

$$(1) \quad Li + p \cos \mathfrak{S} = p c.$$

Une deuxième condition est fournie par l'équation du mouvement de l'anneau. Le champ H agit sur lui avec un couple $-pi \sin \mathfrak{S}$; et pour le couple exercé par le ressort de tension, on peut écrire $k(\alpha - \mathfrak{S})$, si α est la valeur que prendrait \mathfrak{S} pour $i = 0$. Par conséquent, si Q est le moment d'inertie et s il y a une résistance mécanique

$$-s \frac{d\mathfrak{S}}{dt},$$

on aura

$$(2) \quad Q \frac{d^2 \mathfrak{S}}{dt^2} = k(\alpha - \mathfrak{S}) - pi \sin \mathfrak{S} - s \frac{d\mathfrak{S}}{dt}.$$

On peut donner à α une valeur quelconque en tournant la tête de torsion.

En introduisant dans (2) la valeur de i tirée de (1), on trouve

$$Q \frac{d^2 \mathfrak{S}}{dt^2} = k(\alpha - \mathfrak{S}) + \frac{p^2}{L} (\cos \mathfrak{S} - c) \sin \mathfrak{S} - s \frac{d\mathfrak{S}}{dt}.$$

Supposons que α ait une valeur déterminée constante. Alors,

(1) Ajouté après la discussion.

il y a une position d'équilibre \mathfrak{S}_0 déterminée par

$$(3) \quad 0 = k(\alpha - \mathfrak{S}_0) + \frac{P^2}{L} (\cos \mathfrak{S}_0 - c) \sin \mathfrak{S}_0$$

et de petits mouvements autour de cette position ($\mathfrak{S} - \mathfrak{S}_0 = \tau$) obéissent à l'équation

$$Q \frac{d^2 \tau}{dt^2} = - \left[k + \frac{P^2}{L} (c \cos \mathfrak{S}_0 - \cos 2 \mathfrak{S}_0) \right] \tau - s \frac{d\tau}{dt}.$$

Remarquons aussi que la formule (3) conduit à la relation suivante entre une rotation lente de la tête de torsion et le changement qu'elle produit dans la position d'équilibre

$$k dx = \left[k + \frac{P^2}{L} (c \cos \mathfrak{S}_0 - \cos 2 \mathfrak{S}_0) \right] d\mathfrak{S}_0.$$

Pour que l'équilibre soit stable, il faut que

$$k' = k + \frac{P^2}{L} (c \cos \mathfrak{S}_0 - \cos 2 \mathfrak{S}_0) > 0.$$

soit positif; dans ce cas, l'anneau peut exécuter des vibrations amorties et $d\alpha$ et $d\mathfrak{S}_0$ auront le même signe.

Quant à la valeur de k' , qui détermine la période de vibration, elle peut être supérieure ou inférieure à k . Dans le premier cas, on aura $d\mathfrak{S}_0 < d\alpha$ et dans le deuxième $d\mathfrak{S}_0 > d\alpha$.

Soit i_0 le courant qui existe dans l'anneau dans le cas d'équilibre avec $\mathfrak{S} = \mathfrak{S}_0$ (nous supposons cet angle compris entre 0 et $\frac{1}{2}\pi$). On a alors, d'après la formule (1)

$$pc = Li_0 + p \cos \mathfrak{S}_0,$$

ce qui nous donne

$$k' = k + pi_0 \cos \mathfrak{S}_0 + \frac{P^2}{L} \sin^2 \mathfrak{S}_0.$$

Il s'ensuit que $k' > k$ pour toute valeur positive de i_0 et même pour des valeurs négatives qui ne sont pas trop grandes.

On voit ainsi que l'anneau peut très bien exécuter des vibrations aussi rapides qu'elles le seraient dans le cas $H = 0$, et comme le coefficient s qui détermine la diminution de leur amplitude, est le même que dans ce dernier cas, on n'a pas à craindre l'insensibilité dont M. Joffé a parlé.

On peut présumer qu'il en sera de même pour la sphère conductrice avec laquelle M. Kamerlingh Onnes a fait sa deuxième expérience; cette sphère aussi pourra prendre sans trop de retard la position d'équilibre correspondant à des valeurs données de i_0 et de α . Seulement, pour qu'il y ait une telle position d'équilibre, il faut que la distribution des courants dans la sphère soit stationnaire. Elle ne pourrait pas l'être si les électrons étaient absolument libres, et c'est pour cela qu'on doit imaginer quelque chose comme des canaux fixes.

A propos du paragraphe 3.

M. LORENTZ. — On comprend que la température qui fait disparaître l'état supraconducteur est une température déterminée, mais le champ magnétique qui le fait disparaître est-il déterminé? Et l'effet est-il le même suivant que le champ est longitudinal ou transversal?

M. KEESOM. — Pas tout à fait. Il y a de petites différences.

M. BRIDGMAN. — Il y a plusieurs années, j'ai examiné (*Journ. Wash. Acad. Sc.*, 11, 455, 1921) les conséquences auxquelles on est conduit lorsqu'on suppose qu'un métal qui entre dans l'état supraconducteur prend en même temps une autre forme allotropique. Les dernières expériences semblent rendre un pareil changement allotropique peu probable, bien qu'à mon avis, la preuve ne soit pas encore tout à fait concluante.

Mais je voudrais attirer l'attention sur une autre question que j'ai soulevée dans mon travail, et qui est indépendante de celle de savoir s'il y a, oui ou non, un changement d'état allotropique. Il n'est pas nécessaire de chercher un mécanisme spécial pour rendre compte de l'effet d'un champ magnétique sur la température de transition à l'état supraconducteur; si nous supposons simplement que la perméabilité magnétique est autre dans l'état supraconducteur que dans l'état ordinaire, le raisonnement thermodynamique que l'on applique habituellement doit montrer, par un procédé tout à fait semblable à celui que l'on applique en déduisant l'équation de Clapeyron, que la tempé-

rature de transition à l'état supraconducteur est changée par un champ magnétique.

M. LORENTZ. — Est-il réellement possible d'appliquer la thermodynamique dans ce cas ?

M. KEESOM. — Je me suis occupé de cette question. Il me semble qu'on ne peut appliquer la thermodynamique que dans le cas d'une transformation dans un autre état allotropique.

M. BRIDGMAN. — La thermodynamique ne se préoccupe pas de la nature de la transformation. Il suffit qu'il y ait une discontinuité d'une certaine espèce pour qu'il soit possible d'imaginer un cycle, que la transformation soit allotropique ou non. Nous pouvons, par exemple, suivre le contour du rectangle $abcd$ de la figure ci-jointe, où la courbe AB représente la relation entre T et H

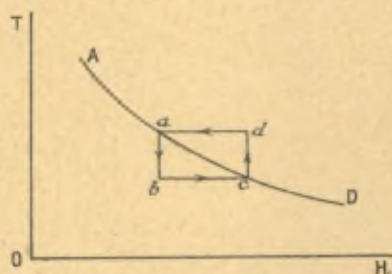


Fig. 1.

suivant laquelle se produit le changement discontinu de la perméabilité magnétique. Les passages d'un état à l'autre se produisent aux points a et c . Le cycle est d'ailleurs réversible; il est tout à fait analogue à celui dont on se sert pour déduire la relation de Clapeyron entre la pression et la température dans le cas d'un changement d'état. On trouvera des détails à ce sujet dans la note que j'ai mentionnée tantôt.

M. KEESOM. — Il me semble que le cycle de M. Bridgman est nécessairement irréversible, si l'on considère que des courants électriques circulent dans le métal. J'ai moi-même imaginé un cycle, différent de celui de M. Bridgman, de la manière suivante.

La température est abaissée jusqu'au-dessous du point de disparition de la résistance ordinaire, par exemple jusqu'à 3° K. pour l'étain, et est maintenue constante. En l'absence d'un champ magnétique, le métal est alors supraconducteur. Si l'on applique maintenant le champ magnétique H , par suite des courants permanents qui circulent, la pièce de métal se comporte comme si elle était aimantée diamagnétiquement. Appelons $-M$ l'aimantation apparente quand le champ magnétique est augmenté jusqu'à la valeur H . Dans le diagramme $(-M, H)$ ci-joint, nous suivons

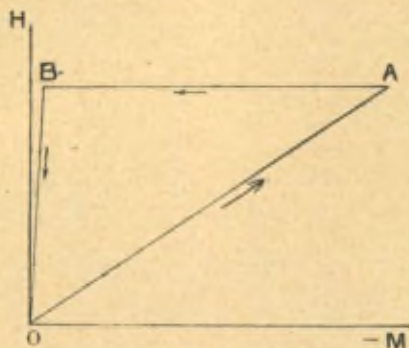


Fig. 3.

la ligne droite OA. Si au point A le champ magnétique atteint la valeur limite pour la température choisie, les courants disparaissent et l'aimantation du métal diminue jusqu'à la valeur qui correspond à la susceptibilité ordinaire du métal à cette température. Cette diminution est représentée par la ligne AB. On peut maintenant diminuer l'intensité du champ magnétique jusqu'à 0; l'aimantation suit alors la ligne BO et le cycle est fermé. Il n'est cependant pas possible de suivre ce cycle en sens inverse, parce que le processus AB ne peut pas être réalisé en sens contraire. Le cycle est donc irréversible.

M. BRIGDMAN. — La seule raison pour laquelle le cycle de M. Keesom est irréversible, c'est parce qu'il se produit des courants induits. Or, si nous supposons que la résistance n'est pas exactement nulle, il est toujours possible de parcourir le cycle avec une lenteur telle que les courants ne se produisent pas et le cycle devient réversible. En diminuant la vitesse des change-

ments, on peut faire en sorte que la chaleur de Joule engendrée pendant le parcours du cycle soit négligeable.

M. KEESOM. — S'il ne s'agit d'autre chose que de deux états à susceptibilités magnétiques k_1 et k_2 différentes, et si, le métal ayant toujours une petite résistance, l'on peut faire abstraction des courants induits, comme le fait M. Bridgman, la thermodynamique est sans doute applicable. On trouve alors qu'il doit y avoir une chaleur de transformation « magnétique » déterminée par

$$\lambda = kTH \frac{dH}{dT},$$

où $k = k_2 - k_1$. La dérivée $\frac{dH}{dT}$ se rapporte au changement de la température de transition avec le champ H .

En prenant les valeurs liminaires du champ magnétique que MM. Kamerlingh Onnes et Tuyn ont trouvées à différentes températures pour l'étain, j'ai trouvé les valeurs de $\frac{\lambda}{k}$ indiquées dans

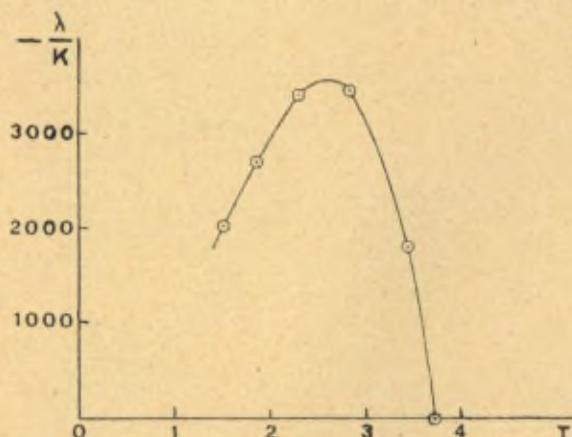


Fig. 3.

la figure 3 ci-jointe. A moins que k ne devienne infiniment grand (ce qui n'est pas vraisemblable) au point de discontinuité ordinaire (champ magnétique zéro), la chaleur de transformation « magnétique » λ devient nulle en ce point.

Du reste, M. Kamerlingh Onnes a projeté une expérience pour

constater s'il y a, oui ou non, une chaleur de transformation (Voir § 4 du Rapport).

M. BRIDGMAN. — Pour ce qui regarde la chaleur de transformation, si la troisième loi de la thermodynamique est applicable et si nous nous trouvons dans la région où les chaleurs spécifiques sont proportionnelles au cube de la température, la chaleur latente est proportionnelle à la quatrième puissance de la température et est de l'ordre de grandeur de la chaleur absorbée par chacune des modifications dans l'échauffement à partir du zéro absolu jusqu'à la température de transition, divisée par la température; mais il se peut bien que cette chaleur latente soit trop faible pour être mesurée.

M. LORENTZ. — La question principale dans cette discussion semble être celle de savoir si, dans les raisonnements thermodynamiques, il est permis de faire abstraction des courants induits. Ces courants compliquent le problème, entre autres parce qu'ils produisent, eux aussi, un champ magnétique. Le champ extérieur seul devrait donc dépendre de la direction du courant dans le métal.

M. BRIDGMAN. — Il en est bien ainsi, car le champ produit à l'intérieur du fil par le courant lui-même tantôt s'ajoute au champ extérieur, tantôt s'en retranche. Un calcul grossier m'a appris que les effets sont dans la bonne direction et, dans les limites des erreurs expérimentales, de la bonne grandeur.

A propos du paragraphe 4.

M. KEESOM. — M. Bridgman, dans son article publié en 1921 dans le *Journal de l'Académie des sciences de Washington*, a émis l'idée que les métaux qui deviennent supraconducteurs, subissent un changement polymorphique au point de transition dans l'état supraconducteur.

Ainsi que M. Kamerlingh Onnes l'a déjà annoncé dans son rapport, nous avons fait une expérience pour voir s'il était possible de constater un pareil changement d'état, c'est-à-dire un réarran-

gement des noyaux, au moyen des rayons de Röntgen. Nous avons choisi pour cela le plomb, parce que ce métal est déjà supraconducteur au point d'ébullition normal de l'hélium. Le projet était donc de faire un Röntgenogramme selon la méthode de Debije-Scherrer du plomb refroidi par l'hélium bouillant sous pression atmosphérique, et de comparer ce Röntgenogramme avec un Röntgenogramme semblable du plomb refroidi par l'hydrogène bouillant également sous pression atmosphérique.

L'appareil, qui a servi à cette expérience, consistait en premier lieu en une petite chambre noire en métal, formant avec un récipient en verre un vase de Dewar, comme celui que M. De Smedt et moi avons utilisé pour la recherche des gaz liquéfiés. Seulement, le récipient en verre était maintenant plus large.

Le récipient en verre se terminait en un petit tube à paroi extrêmement mince (moins d'un centième de millimètre). Dans ce récipient, qui devait contenir de l'hydrogène liquide pour protéger l'hélium liquide contre la chaleur, était placé un second vase de Dewar, tout à fait en verre, se terminant en deux de ces tubes à parois minces. De ces deux tubes minces, l'extérieur avait à supporter la pression atmosphérique du dehors, et devait donc être un peu moins mince; il avait une paroi de $0^{\text{mm}},02$. Ce second vase de Dewar recevait l'hélium liquide devant servir à refroidir le plomb qui, sous forme d'un tube de $1^{\text{mm}},5$ de diamètre, se trouvait dans la partie inférieure à parois minces.

Comme le dispositif fournissant le courant à haute tension était installé dans une autre salle du laboratoire que le liquéfacteur de l'hélium, l'appareil mentionné fut rempli d'hélium liquide près du liquéfacteur, et transporté alors dans la salle où se trouvait l'installation à haute tension. Le vide dans le vase de Dewar extérieur, dont la chambre noire faisait partie, était entretenu à l'aide de charbon refroidi par de l'hydrogène liquide. L'hélium liquide se trouvait si bien protégé qu'un seul remplissage suffit pour une exposition d'à peu près 5 heures.

L'expérience dans l'hélium liquide put encore être faite le dernier jour avant les vacances de Pâques. Comme résultat, nous avons obtenu un röntgenogramme dont le noircissement est un peu trop faible. Sept lignes ont pu être mesurées. Le tableau suivant donne la comparaison des röntgenogrammes

pour la température de l'hélium liquide et pour la température ordinaire.

Je désire faire observer, en premier lieu, que ces roentgenogrammes sont d'accord avec la structure cubique à faces centrées, que M. Vegard a attribuée au plomb.

Température ordinaire.		Température de l'hélium liquide.	
Rayons du cuivre filtrés par du nickel.		Rayons du cuivre non filtrés.	
Rayon de l'anneau d'interférence ⁽¹⁾ .	Intensité ⁽²⁾ .	Rayon de l'anneau d'interférence.	Intensité ⁽²⁾ .
mm			
15,7.....	6 ⁽³⁾		
17,9.....	3		
25,5.....	8	mm	
30,3.....	10	25,7.....	1
31,7.....	6	30,5.....	2
41,1.....	10	31,7.....	1
42,5.....	8	41,1.....	3
47,6.....	12	42,8.....	3
51,7.....	15	47,4.....	4
64,4.....	25	52,85.....	4
76,2.....			
77,6.....			

On constate, dans le tableau ci-dessus, que toutes les lignes trouvées dans l'expérience dans l'hélium liquide se trouvent déjà sur l'épreuve faite à la température ordinaire. On peut donc en conclure que le plomb (du moins la plus grande partie de la substance) conserve le même état cristallin en passant à l'état supraconducteur.

M. LANGEVIN. — L'expérience prouvant qu'il n'y a pas de changement de structure du réseau dans un métal qui devient supraconducteur est très intéressante. Mais il pourrait y avoir un changement de distribution des orbites électroniques. Ne pourrait-on pas appeler cela aussi un changement d'état ?

(1) Rayon du film cylindrique exposé dans la chambre : 27 mm.

(2) Échelle arbitraire.

(3) Échelle arbitraire, non concordante avec celle de la deuxième colonne.

(4) Ces intensités sont celles d'un roentgenogramme dans l'hydrogène liquide.

M. BRAGG. — Si le Röntgenogramme est le même, c'est que les raies occupent les mêmes places ; mais ont-elles les mêmes intensités ? Ne sommes-nous pas trop prompts à déclarer que le réseau reste le même ? Car un changement dans la disposition des électrons, les positions des noyaux restant les mêmes, ne changerait pas la situation des raies, mais bien leurs intensités relatives.

M. KEESOM. — Nous n'avons pas fait de mesures précises sur les intensités, mais nous avons néanmoins constaté grossièrement que leurs rapports sont les mêmes dans les deux états.

M. BRAGG. — Sur les photographies aux rayons X, les intensités sont fort trompeuses. Il serait désirable de faire une comparaison plus exacte des intensités, en se servant en particulier d'un cristal unique.

M. DEBYE. — Si les orbites des électrons sont modifiées, les forces entre les atomes changent, de sorte que les noyaux ne sauraient rester à la même place.

Je voudrais attirer l'attention sur l'intérêt qu'il y aurait à se servir de courants alternatifs. Il est certain qu'un métal qui est supraconducteur pour des courants continus le sera également pour des courants alternatifs de faible fréquence. Mais le sera-t-il encore pour de hautes fréquences ? Il est probable que non, et l'on pourrait donc chercher, par exemple, à quelle fréquence le plomb cesse d'être supraconducteur. L'étude des propriétés optiques des métaux supraconducteurs sera sans doute intéressante aussi.

M. RICHARDSON. — On ne doit pas perdre de vue que, dans la diffraction des rayons de Röntgen, tous les électrons circulant autour des noyaux jouent un rôle, tandis qu'il n'y a probablement que quelques électrons qui interviennent dans la conductibilité. Il se pourrait bien qu'un changement dans les orbites de ces derniers électrons ne fût pas décelé dans le Röntgenogramme. Le résultat serait peut-être différent si l'on pouvait opérer sur un métal à poids atomique moins élevé.

M. BRONIEWSKI. — Je voudrais demander une explication au

sujet de ces röntgenogrammes à propos de la restriction faite par M. Keesom dans le rapport, lorsqu'il dit : « Pour la plus grande partie du moins ». N'y aurait-il pas ici un retard dans la reprise de la forme cristalline ? On a souvent des formes cristallines anciennes qui subsistent après une transformation allotropique.

M. KEESOM. — La restriction est venue à la suite de la réflexion suivante : il se pourrait que, dans le plomb, de petites quantités seulement fussent transformées, si petites que le röntgenogramme ne le décèle pas.

M. BRIDGMAN émet une idée au sujet de la discontinuité dans le changement de conductibilité.

Il est possible qu'un métal qui consiste d'abord en une agglomération de petits cristaux déversément orientés, se transforme, lorsqu'on le refroidit à une température déterminée, en un cristal unique. Cela ferait disparaître la résistance, si elle a son siège non pas dans les cristaux individuels, mais plutôt dans leurs surfaces de contact.

M. BRONIEWSKI. — Ne pourrait-on pas faire au laboratoire de Leyde les mêmes recherches sur d'autres métaux et sur des solutions solides d'un métal dans un autre, par exemple le Cu ou le Rh ou le Li ? Là aussi il y aurait à voir si la modification allotropique stable à basse température se dissout dans celle stable à haute température. Le réseau ne changerait qu'à une plus haute concentration.

M. KEESOM. — Nous avons l'intention de faire de pareilles recherches.

A propos du paragraphe 5.

M. PICCARD. — En cherchant l'explication de l'expérience que MM. Kamerlingh Onnes et Tuyn ont faite avec un anneau composé de différents métaux — et de quelques autres expériences encore — on peut se demander s'il y a bien des courants parcourant l'anneau tout entier ou s'il n'y a pas plutôt uniquement des

courants locaux qui circulent dans des circuits plus petits, par exemple dans les divers secteurs qui composent l'anneau. Certains phénomènes peuvent s'expliquer dans l'un des cas comme dans l'autre. Or, il existe un moyen relativement simple de distinguer entre les courants circulant à travers toute la masse et les courants limités à de petits circuits locaux : la substance à étudier est mise en forme d'anneau (A, *fig. 4*). A ce premier anneau en est

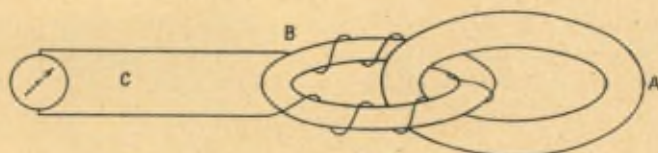


Fig. 4.

enchâiné un second, B, constitué par du fil de fer. Enfin, un circuit galvanométrique C est enchaîné plusieurs fois au second anneau, de façon à former avec celui-ci un anneau de Rowland. Dans ces conditions, seul le courant macroscopique circulant dans toute la longueur du premier anneau et embrassant l'anneau de Rowland agit au moment de son extinction sur le galvanomètre, tandis que tous les courants locaux ou moléculaires sont sans aucune influence sur lui.

On peut, en même temps, mesurer le moment magnétique de l'ensemble des deux espèces de courant, comme l'a fait M. Kamerlingh Onnes jusqu'à présent, par exemple en plaçant un magnétomètre à une certaine distance de l'appareil.

M. ROSENHAIN. — Je voudrais attirer l'attention sur la façon dont se comportent les alliages de plomb et d'étain. Les alliages ordinaires sont un simple mélange de cristaux des deux métaux pratiquement purs. Dans un pareil mélange, c'est probablement le plomb qui conduit tout le courant. Par un traitement approprié, en refroidissant très lentement, par exemple, on parvient à dissoudre Sn dans Pb jusqu'à 20 pour 100. Ces solutions solides donneraient sans doute des résultats fort différents. Peut-être ne sont-elles pas supraconductrices.

M. KEESOM. — M. Kamerlingh Onnes a fait l'expérience sur

des alliages de plomb et d'étain. Les alliages obtenus sont devenus supraconducteurs à la même température que le plomb.

M. ROSENHAIN. — Un alliage, s'il est refroidi très vite, doit être un conglomérat de petits cristaux et être équivalent à un anneau fragmenté. Si l'on refroidit lentement (1^o en 10 heures), on obtient un mélange homogène, qui peut avoir des propriétés très différentes.

M. LANGEVIN. — Je voudrais revenir sur l'expérience faite avec un anneau composé de secteurs alternativement en étain et en plomb, et demander pendant combien de temps le courant s'est maintenu. Cela est important pour l'évaluation de la résistance.

M. KEESOM. — Nous avons constaté que le courant s'est maintenu pendant 4 heures.

M. LANGEVIN. — On trouve que si le courant ne circule pas dans l'anneau tout entier, mais dans chaque secteur individuel, la manière à avoir des directions opposées du côté de la lame tournée vers l'anneau d'ivoire et du côté tourné vers l'extérieur, le temps de relaxation est de l'ordre de $\frac{\gamma a^2}{\pi^2}$, a étant l'épaisseur de la lame et γ la conductivité. Si la durée du courant est de plusieurs heures, il faut bien que la conductibilité soit énorme et l'on trouverait sans doute pour la résistance une limite supérieure plus basse encore que celle indiquée par M. Onnes.

M. KEESOM. — C'est aussi l'idée de M. Kamerlingh Onnes.

M. LORENTZ. — N'a-t-on pas coupé l'anneau en plomb de la première expérience, et n'a-t-on pas comparé la force agissant sur l'anneau coupé à celle agissant sur l'anneau fermé ?

M. KEESOM. — On n'a pas fait cette expérience avec l'anneau en plomb, mais avec une bobine en plomb; et l'on a constaté que la force que la bobine coupée exerçait sur un aimant était le septième de la force exercée par la bobine entière.

M. KAMERLINGH ONNES suppose que dans la bobine coupée le courant circule dans un sens le long de la surface du fil tournée vers l'extérieur et retourne en sens inverse le long de la surface tournée vers l'intérieur.

M. BRONIEWSKI. — Je voudrais faire une remarque à propos du mercure. Le mercure congelé dans un tube en verre est soumis à une forte traction par suite des différences de dilatation. De là, élévation du point de transition. Si l'on tient compte de cela, ne pourrait-on pas supposer que s'il n'éprouvait pas de traction, le mercure ne serait pas supraconducteur. Par contre, le cadmium deviendrait peut-être supraconducteur si on le soumettait à une traction.

M. KEESOM. — C'est une expérience à faire.

M. BRONIEWSKI. — Je voudrais faire une autre remarque encore. Les métaux supraconducteurs autres que le mercure sont assez particuliers. L'indium, notamment, prend une place particulière : son coefficient de dilatation tend vers 0 à -60° et au-dessous de cette température, son volume augmente. De même, le thallium (vers -240°). Le plomb aussi présente une dilatation anormale. Enfin, l'étain avec ses deux modifications, l'une instable, l'autre stable à basse température. Si l'on admet que ces métaux sont polyatomiques, il faudrait chercher de nouveaux supraconducteurs dans le groupe As, Bi, Sb.

M. KEESOM. — Je ne saisis pas bien ce que vous entendez par un métal polyatomique ? Le réseau du Sn tétragonal, par exemple, est monoatomique.

M. BRONIEWSKI. — J'admets, comme polyatomiques, les métaux dont la molécule à l'état de vapeur a été trouvée polyatomique, ainsi que ceux dont la dilatation complexe à l'état solide exige l'hypothèse d'une polyatomicité pour être expliquée.

M. KEESOM. — Mais comment savez-vous si le solide est polyatomique. Je ne conçois pas cette association des molécules dans un solide.

M. BRONIEWSKI. — La polyatomicité à l'état solide ne me paraît pas plus difficile à concevoir qu'à l'état liquide ou gazeux. Les vapeurs de As, Bi, Sb, Te et Tl ont été trouvées polyatomiques et l'on ne connaît pas de cas où l'abaissement de température ait produit une simplification de la molécule. Les expériences cryoscopiques paraissent indiquer de même la polyatomicité de l'indium. La complexité de la dilatation de l'In et du Tl ne paraît pas explicable en admettant la monoatomicité de ces métaux. L'art des roentgenogrammes est encore trop jeune pour prétendre trancher tout seul et définitivement les cas où son interprétation se trouve en conflit avec l'interprétation offerte par d'autres phénomènes physico-chimiques.

M. KEESOM. — Mais à l'état solide ? On connaît les réseaux de l'étain tétragonal et de l'étain cubique (gris) ; je ne crois pas qu'on puisse parler de polyatomicité dans ces cas.

M. ROSENHAIN. — Le cadmium, tel qu'on l'obtient d'ordinaire, est probablement un mélange de deux formes allotropiques, l'une stable, l'autre métastable. Il faut prendre beaucoup de précautions pour assurer une transformation complète dans la forme stable, avant d'entreprendre avec elle des expériences de supraconductibilité. Il serait nécessaire de faire une étude très sérieuse pour connaître cette forme.

M. LORENTZ. — Que pense M. Keesom de la question du mercure ? Sa congélation dans un tube de verre peut-elle donner lieu à une tension ?

M. KEESOM. — C'est possible, en effet.

M. RICHARDSON. — Pourquoi le gallium et le germanium sont-ils soulignés dans le tableau II ? On suppose que le gallium, le germanium et le cadmium sont supraconducteurs, mais ils semblent avoir une petite résistance finie.

M. KEESOM. — C'est aux groupements soulignés que M. Kamerlingh Onnes attribue le plus de chances de donner lieu à la

supraconductibilité et au germanium, qui est plus rapproché des métaux qui deviennent supraconducteurs que le gallium, il donne plus de chances qu'à ce dernier métal. La résistivité du gallium semble devenir très petite. Un échantillon de Cd est devenu supraconducteur dans un intervalle d'un degré, dans lequel la résistance diminuait d'une manière continue. D'autres échantillons de Cd ne sont pas devenus supraconducteurs.

M. HEVESY. — Le potassium et le sodium ont été essayés avec un résultat négatif. Avez-vous essayé le Rb et le Cs ? M. Kamerlingh Onnes a-t-il l'intention d'en faire l'essai ? Il faudrait aussi comparer Ga et Ge avec In et Sn. Tous les métaux supraconducteurs ont un point de fusion bas.

M. KEESOM. — La disposition des électrons dans les couches extérieures des atomes de Rb et de Cs est différente de ce qu'elle est dans les supraconducteurs (voir le tableau II).

M. RICHARDSON. — Je voudrais rappeler mes propres idées relatives à la supraconductivité. Dans l'état supraconducteur, les orbites de Bohr des atomes voisins se touchent. Un électron peut ainsi passer librement d'un atome au suivant le long de ces orbites, sous l'action d'un champ électrique. Mais cette idée semble infirmée par les figures du rapport de M. Onnes.

M. KEESOM. — Il n'est pas impossible que le mécanisme soit de ce genre, et M. Onnes y a déjà songé. Les figures se rapportent à l'état gazeux; là les atomes sont à une certaine distance les uns des autres, mais il se peut que, dans l'état métallique, les orbites soient changées et deviennent tangentes. M. Onnes songe à des orbites serpentant entre les atomes.

M. LANGEVIN. — A mesure que les atomes se rapprochent, les orbites des électrons se modifient. On n'obtient pas, à proprement parler, un contact entre les orbites; celles-ci finissent par se raccorder en un point d'inflexion. Il s'agit donc ici de mouvements qu'un électron peut avoir dans le champ de plusieurs centres d'attraction; ce serait un problème de mécanique à étudier et il

faudrait examiner d'abord les mouvements possibles dans le cas de deux centres.

M. HALL. — J'ai fait, il y a huit ans (*Proc. Nat. Ac. Wash.*), des figures du même genre que celles de M. Richardson, mais je ne les ai pas publiées. J'ai supposé que l'électron à mi-chemin entre deux atomes appartient également aux deux. Mais j'ai abandonné plus tard cette idée, parce que la conception de Bohr fut éclipsée par la manière de voir des chimistes.

M. BRILLOUIN. — Dans les figures de M. Kamerlingh Onnes, toutes les orbites des électrons sont représentées dans un même plan; en réalité, les orbites seront orientées dans l'espace dans divers plans; leur orientation est déterminée, conformément à la théorie des quanta, suivant les forces électrique ou magnétique locales.

M. KEESOM. — A vrai dire, M. Onnes ne prétend pas que les orbites soient situées dans un même plan. Les figures sont purement schématiques.

M. RICHARDSON. — Je voudrais rappeler la théorie de M. J.-J. Thomson, dans laquelle les atomes sont assimilés à des doublets électriques. Suivant cette théorie, la conductibilité dépendrait en grande partie de l'alignement plus ou moins complet de ces doublets; l'alignement serait parfait dans les supraconducteurs. Or, il y a une certaine analogie entre le problème de l'orientation des doublets et celui de l'orientation des molécules magnétiques dans la théorie du ferro-magnétisme de M. Weiss. Dans cette dernière théorie, les particules peuvent être alignées même en l'absence d'un champ extérieur appréciable; on peut concevoir quelque chose de semblable pour les doublets électriques. Le développement de ces idées pourrait conduire, sans doute, à une explication de la supraconductibilité.

M. LANGEVIN. — Je voudrais insister encore sur le fait que le phénomène de la supraconductibilité et celui de la conductibilité ordinaire semblent être de nature essentiellement différente. Je suis d'accord avec M. Broniewski au sujet de l'influence d'une

traction dans le cas du mercure, et il me semble aussi qu'il y aurait intérêt à étudier l'influence d'une tension; peut-être rendrait-elle certains métaux supraconducteurs, comme le zinc, le cadmium et le cuivre.

M^{me} CURIE. — Il est intéressant de noter que les bons conducteurs ordinaires ne deviennent pas supraconducteurs à basse température. Cela semble déjà prouver qu'il y a bien deux mécanismes différents.

M. LANGEVIN. — Il faudrait demander à M. Kramers de tracer un schéma pour d'autres métaux.

M. JOFFÉ. — Je voudrais revenir à l'expérience de la bobine coupée. On reconnaît la supraconductivité par la persistance du champ magnétique. Or, si la bobine coupée donne le même résultat que la bobine entière, cela prouve que c'est uniquement le champ dans le métal qui persiste. On aurait donc affaire tout simplement à des courants locaux, circulant dans de petits circuits et produisant comme un diamagnétisme infini.

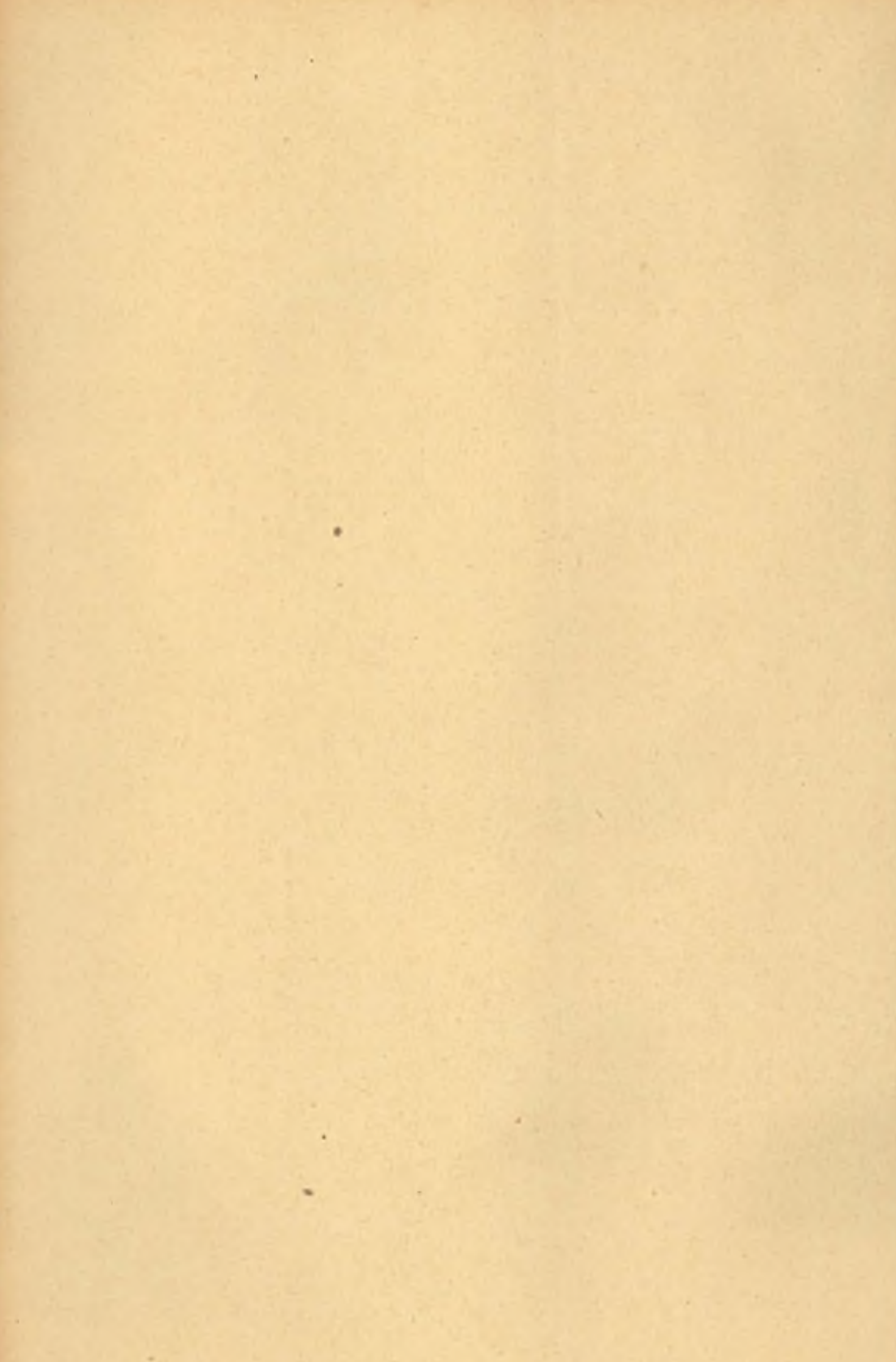
Pour les alliages, il y aurait supraconductivité dans les petits grains de plomb seulement; ce serait tout autre chose qu'une conductibilité véritable. Dans le cas d'une bobine fermée sur elle-même, il existe un courant dans le fil, mais il est d'un autre ordre de grandeur.

M. KEESOM. — L'importance relative des deux phénomènes en question, courant général et courants locaux, peut être déduite des expériences de M. Kamerlingh Onnes, déjà mentionnées, d'abord avec une bobine en plomb fermée sur elle-même, ensuite avec une bobine ouverte. Dans le second cas aussi, la bobine a agi sur un aimant voisin, mais avec une force qui était un septième environ de celle observée dans le premier cas.

Du reste, M. Kamerlingh Onnes a fait une expérience prouvant qu'une bobine supraconductrice fermée est réellement parcourue dans toute sa longueur par un courant persistant. Deux points de la bobine furent reliés à un galvanomètre et entre ces deux points la bobine, fermée sur elle-même, pouvait être coupée,

grâce à l'intercalation d'une clef supraconductrice. Lorsque la bobine fut coupée pendant la circulation d'un courant persistant, le courant qui jusque-là circulait par la clef prit son chemin par le galvanomètre. Pour de plus amples détails de l'expérience, je renvoie à la description dans le numéro 141 *b* des Communications de Leyde, paragraphe 11.

M. PICCARD. — Je voudrais faire remarquer que la supraconductibilité existe peut-être à la température ordinaire dans un phénomène rare, il est vrai, mais dont la réalité ne peut plus être mise en doute : c'est le tonnerre en boule. L'accumulation d'une quantité relativement grande d'énergie dans un volume restreint en l'absence de masse pondérable, qu'il paraît réaliser, ne peut en effet s'expliquer que par l'énergie de la self-induction d'un courant considérable circulant dans une orbite à très faible résistance. Si les occasions d'observer le phénomène n'étaient pas aussi extraordinairement rares, on pourrait mettre cette idée à l'épreuve en jetant un aimant dans la direction d'un tonnerre en boule. Si celui-ci est équivalent à une bobine de self, il doit avoir une tendance à s'embrocher sur l'aimant.



LA CONDUCTION MÉTALLIQUE

ET LES

EFFETS TRANSVERSAUX DU CHAMP MAGNÉTIQUE

PAR M. EDWIN H. HALL

J'ai été invité à discuter les phénomènes transversaux du champ magnétique (l'effet Hall et les effets connexes) dans la mesure où ils sont capables de contribuer à l'explication du mécanisme de la conduction par les métaux, électrique aussi bien que thermique. Bien que je doive reconnaître que ma théorie sur ces matières est peu satisfaisante à certains points de vue, même pour moi, et quoique je me rende compte que cette théorie, telle qu'elle a été développée dans mes notes publiées pendant les quatre ou cinq dernières années, a peu attiré l'attention jusqu'à présent, certaines indications favorables me rendent cependant assez téméraire pour entreprendre la tâche qui m'a été proposée (1).

Le fait est que ce que j'appelle la théorie dualistique de la conduction électrique dans les métaux a conduit, incidentelle-

(1) Dans le courant de l'année 1925 j'ai publié, dans les *Proceedings of the American Academy of Sciences*, trois notes intimement liées au sujet du présent rapport. Les titres de ces notes, avec les mois de publication, sont les suivants: *The Number of Free Electrons within a Metal* (janvier); *Conditions of Electric Equilibrium at Boundary Surfaces; Volta Effect* (février); *The Four Transverse Effects and their Relations in certain Metals* (juillet). Il y aurait grand avantage pour quiconque a l'intention d'étudier de près ce rapport, de lire d'abord ces notes, la dernière surtout, parce que celle-ci diffère, à quelques égards importants, du point de vue et des méthodes du rapport, et que, bien que courte, elle traite quantitativement de dix métaux.

ment et à ma grande surprise, à une théorie de la conduction thermique; en outre, cette conception plus large de la conduction fournit une explication toute naturelle, non forcée, des quatre phénomènes transversaux du champ magnétique, sous leurs aspects qualitatifs, du moins dans les métaux ayant un effet Hall négatif; enfin, ma théorie générale m'a conduit à certaines formules, non pas empiriques, mais rationnelles, qui me permettent de déduire de la grandeur et du signe des effets électromagnétiques transversaux dans certains métaux la grandeur et le signe des effets thermomagnétiques transversaux dans les mêmes métaux, l'exactitude numérique des valeurs calculées correspondant assez bien à celle des mesures directes, telles qu'elles sont faites à présent.

Je constate ceci au commencement de mon rapport, dans le but d'encourager ceux qui pourraient essayer de me suivre dans la discussion que je vais entreprendre, une discussion qui, je le crains, semble parfois à la fois fantaisiste et ennuyeuse, et que bien peu auraient le courage de suivre jusqu'au bout si, dès le début, ils ne voyaient pas un résultat déterminé et valant la peine d'en prendre connaissance.

Il y a dix à douze ans, ceux qui ont étudié de près ces questions ont reconnu que la théorie de la conduction électrique basée sur l'hypothèse des électrons libres, telle qu'elle a été esquissée par Drude et d'autres, ne convenait pas et, comme bien d'autres, je me mis à réfléchir dans l'espoir de lui trouver un remplaçant ou de la compléter. Je compris bientôt que l'idée des électrons libres dans un métal, c'est-à-dire d'un système formé d'électrons suffisamment libres pour avoir les propriétés générales d'un fluide expansible, ne pouvait pas être abandonnée. Il existe, en effet, des circuits dans lesquels un courant électrique est entretenu moyennant la seule dépense d'énergie calorifique, et dans tous les cas de transformation continue de chaleur en travail, que nous comprenons réellement, il intervient quelque chose comme un changement de volume. Or, les métaux d'un circuit thermoélectrique, une fois que l'état stationnaire est établi, ne se dilatent ni ne se contractent, et il semble difficile d'échapper à la conclusion que la chose mobile, la matière du courant

électrique doit, d'une façon ou d'une autre, jouer le rôle d'un fluide expansible.

Dans ma première note ⁽¹⁾ où j'ai avancé et discuté la possibilité d'un caractère double de la conduction électrique, je me suis occupé spécialement de l'action thermo-électrique, dont je pensais qu'elle était due aux électrons « libres » (électrons B) et j'avais à dire relativement peu de l'autre classe d'électrons (électrons A), que je décrivais comme passant d'un atome à un autre du métal avec une rapidité suffisante, peut-être pendant les contacts immédiats des atomes, pour ne pas être soumis aux lois de la pression des gaz. Néanmoins, j'aboutis à cette conclusion que ces électrons A, que plus tard j'appelai « électrons associés », avaient, en général, une plus large part dans la conduction électrique des métaux que les électrons libres.

Quelques mois après la publication du travail que je viens de citer, l'idée me vint que les ions métalliques, en nombre égal à celui des électrons libres dans le métal, peuvent jouer et jouent probablement un rôle très important dans le mouvement des « électrons associés » ⁽²⁾.

Car, tandis qu'il est fort peu probable que deux atomes métalliques complets se touchent mutuellement dans des conditions telles que l'un peut prendre un électron aux dépens de l'autre, les deux particules restant chargées de signes contraires après leur séparation, il est beaucoup plus probable qu'un atome complet et un ion s'entre-choquent de telle façon que l'ion enlève

⁽¹⁾ *On Electric Conduction and Thermoelectric Action in Metals* (Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences, vol. L, n° 4, juillet 1914).

⁽²⁾ J'étais en Italie à cette époque et, ayant récemment assisté à la réunion de physiciens à Pise, où les phénomènes transversaux du champ magnétique furent beaucoup discutés, je songeai tout naturellement à appliquer mes nouvelles idées à ces effets. Le résultat fut une courte Note intitulée : *Una possibile spiegazione del fenomeno di Hall e del fenomeno di Ettingshausen*, qui fut présentée à une réunion de physiciens au laboratoire du R. Istituto di studi superiori de Florence et fut publiée dans *Il Nuovo Cimento*, 6^e série, IX, 1915, p. 5. La même note à peu près fut lue quelques mois plus tard à la séance de la Société de Physique à Paris. Elle ne donna qu'une représentation fort grossière et, à certains points de vue, fautive de la théorie que j'expose maintenant.

un électron à l'atome, les deux particules ne faisant ainsi que permuter leurs conditions.

Cette idée, je l'ai émise et discutée assez bien en 1916 ⁽¹⁾, en y ajoutant l'hypothèse que la probabilité du passage d'un électron d'un atome à un ion, au moment de leur collision, est proportionnelle au gradient de potentiel électrique tendant à déplacer l'électron dans une direction allant de l'atome à l'ion, une hypothèse qui fournirait la loi d'Ohm.

Pendant, je rencontrai de grandes difficultés en essayant de rendre compte des relations entre la température et la conductibilité électrique et, comme M. Bridgman venait de commencer à prêter sérieuse attention à cette question, tant au point de vue expérimental qu'à d'autres points de vue, je renonçai pendant quelques années à mes tentatives de développer l'idée d'une action ionique dans la conduction, tout en continuant à employer dans des raisonnements sur l'action thermo-électrique la conception fondamentale de deux courants d'électrons, les uns « libres », les autres « associés ».

Appliquant la « loi de masse » des actions chimiques aux rapports entre les nombres des atomes, des électrons libres et des ions, je me figurai un métal à température donnée comme ayant à l'intérieur un équilibre de pression d'un gaz formé d'électrons libres, aussi nettement fonction de la température que l'est la tension de vapeur d'un liquide pur, et j'admis que, dans chaque métal, cette pression augmente avec la température conformément à une certaine loi caractéristique pour ce métal.

Songeant à une barre métallique isolée, chaude à un bout et froide à l'autre, avec des conditions de température stationnaires, je vis que la pression du gaz d'électrons libres, plus élevée à l'extrémité chaude, devait tendre à produire, et en réalité entreprendrait un courant de pareils électrons vers l'extrémité froide. Mais cette action mettrait en défaut l'équilibre de la loi de masse aux deux bouts de la barre, donnant une pression plus basse à l'extrémité chaude et un excès de pression à l'extrémité froide.

⁽¹⁾ *A Possible Function of the Ions in the Electric Conductivity of Metals* (Proc. National Academy of Sciences, III, mars 1917).

L'action conforme à la loi de masse, tendant à corriger ce manque d'équilibre, produirait continuellement des électrons libres à l'extrémité chaude, par ionisation d'atomes, et en ferait disparaître d'autres au bout froid, en les combinant à des ions pour former des atomes. Mais le faible manque d'électrons libres à l'extrémité chaude, faible en comparaison du nombre des ions, et l'excès d'électrons libres à l'extrémité froide, faible également en comparaison du nombre des ions, rendraient l'extrémité chaude positive et l'extrémité froide négative, établissant ainsi un gradient de potentiel tendant à pousser les électrons contre le gradient de température. Un tel gradient de potentiel s'opposerait au flux d'électrons libres dans le sens de la température descendante, sans cependant l'empêcher complètement, et il entretiendrait un courant d'électrons *associés* de l'extrémité froide de la barre à l'extrémité chaude. Nous aurions ainsi dans le barreau un phénomène de circulation d'électrons, un courant électrique cyclique passant continuellement d'un bout à l'autre de la barre et inversement.

Quand je fus arrivé à ce point de mes spéculations, je me sentis mal à l'aise quant aux effets thermiques qui devaient se produire aux deux bouts de la barre, si tout ce que j'avais imaginé était vrai. J'envisageai cette difficulté avec hésitation et je trouvai, à mon grand étonnement, que j'étais tombé sur un mécanisme fort plausible, et peut-être fort important, de conduction calorifique. Je devrais peut-être dire convection calorifique, car le mécanisme en question en était un qui devait absorber de la chaleur, la chaleur latente d'ionisation, à l'extrémité chaude de la barre et dégager de la chaleur, la chaleur de réassociation, à l'extrémité froide, en réalité un mécanisme fort analogue à celui des dispositifs bien connus de chauffage par la vapeur des grands bâtiments.

Mais il restait la question — et peut-être reste-t-elle encore — de savoir si le mécanisme qui vient d'être décrit peut rendre compte entièrement, ou même pour une large part, du moins, de la conduction thermique, telle qu'elle est observée et mesurée dans les métaux. J'ai traité cette question le mieux que j'ai pu. Profitant des nombreuses données thermo-électriques publiées

en 1917 ⁽¹⁾ par le laboratoire merveilleusement productif de mon collègue le professeur Bridgman, données sans lesquelles je serais resté sans moyens dans un champ de spéculations invérifiables, j'ai cherché mon chemin à travers une série d'hypothèses qui, je l'espère, ne sont pas désespérément incompatibles entre elles, vers un système d'équations aussi nombreuses que le sont les variables que l'on rencontre en étudiant les relations entre la conductibilité par électrons libres k_L , la conductibilité par électrons associés k_a , la conductibilité thermique, l'effet Thomson et l'effet Peltier. Ces équations, qui se trouvent toutes dans une courte note résumée ⁽²⁾, imprimée en 1921, sont assez bien compatibles avec les valeurs connues de la conductibilité électrique, la conductibilité thermique, la chaleur de Thomson et la chaleur de Peltier, entre 0° C. et 100° C., pour seize métaux et deux alliages, toutes les substances, sauf le cadmium, pour lesquelles je disposais des données nécessaires pour contrôler ces équations.

Encouragé par ce succès, je m'attaquai à plusieurs reprises, en 1921, au problème des effets transversaux trouvés dans le champ magnétique. Dans cette entreprise, j'étais obligé de soumettre à un nouvel examen ma conception dualistique de la conductibilité électrique, et particulièrement cette partie-là qui se rapporte aux ions. Les résultats de cette nouvelle étude furent communiqués dans une courte note ⁽³⁾ que je présentai à la séance de la National Academy of Sciences, tenue à Washington au mois d'avril 1922. Cet événement fut rendu mémorable pour moi par le fait que le professor Lorentz assistait à cette séance et donna une appréciation favorable de mon travail, qui lui donna du moins quelque espoir de succès dans l'étude de la question des effets transversaux du champ magnétique.

Dans cette note, j'abandonnai l'idée que j'avais eue quelques années auparavant, concernant l'importance d'un gradient de potentiel électrique, favorisant ou empêchant le passage d'un

⁽¹⁾ P.-W. BRIDGMAN, *Thermo-Electromotive Force, Peltier Heat and Thomson Heat under Pressure* (*Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences*, mars 1918).

⁽²⁾ E.-H. HALL, *Thermo-Electric Action and Thermal Conduction in Metals. A Summary* (*Proc. Nat. Acad. of Sci.*, VII, n° 3, mars 1921).

⁽³⁾ *An Electron Theory of Electric Conduction in Metals* (*Proc. Nat. Acad. of Sci.*, VIII, n° 10, octobre 1922).

électron pendant le contact entre un atome et un ion. J'ai fait maintenant l'hypothèse qu'un pareil gradient de potentiel agit en orientant lentement et faiblement les ions, une action qui est retardée par le moment d'inertie des ions, et qui est contrecarrée et finalement arrêtée par une énergie cinétique de rotation très faible, dont je suppose que les atomes et les ions sont animés.

Il n'est pas nécessaire que je répète ici le raisonnement par lequel j'ai cherché à rendre compte, dans ce travail, des rapports entre la conductibilité électrique et la température; je donnerai maintenant ce que je n'ai pas eu la place de faire dans la note citée, un contrôle grossier relatif à la question de savoir si le processus de polarisation et d'orientation décrit dans cette note correspond quantitativement à ce qui est exigé dans ce cas. Si, comme je l'admets, l'atome métallique a une symétrie telle qu'il n'est pas polarisé et n'est pas sujet, pour cette raison, à s'orienter dans un champ électrique, nous pouvons, en guise d'essai, considérer un ion comme équivalent, au point de vue du moment d'orientation exercé sur lui par le champ électrique, à un doublet asymétrique, constitué par deux *protons* à l'extrémité intérieure et un électron à l'extrémité extérieure d'un certain rayon de l'ion, savoir le rayon qui, si on le prolongeait en diamètre, passerait à travers la *cavité* ou l'*échancrure* laissée par l'électron qui a été perdu. J'appellerai cette ligne le diamètre polaire de l'ion. Je représenterai par ζ (*fig. 1*) l'angle que ce diamètre polaire forme

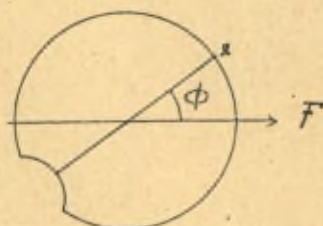


Fig. 1.

avec la direction F dans laquelle un électron libre se mouvrait dans le champ électrique.

S'il n'y avait pas de champ électrique imposé, toute direction de l'axe polaire serait aussi probable qu'une autre, et il en est à fort peu près de même dans tout champ électrique d'intensité ordinaire.

Mais chaque ion, dès qu'il est formé et aussi longtemps qu'il

existe, est soumis à un moment orientateur qui tend à réduire la valeur de φ dans la figure 1. La mesure de ce moment est $\vec{F} e r \sin \varphi$, où \vec{F} est l'intensité du champ, e la charge de l'électron et r le rayon de l'ion. A cause de la masse du noyau, l'ion *tourne* assez bien comme s'il était placé sur un pivot au centre, mais durant son processus d'orientation relativement lent, il effectue les mouvements élastiques de va-et-vient ordinaires de l'agitation thermique.

Ces oscillations thermiques peuvent jouer un rôle important, comme j'essaierai de le montrer tantôt, mais dans leur opposition à l'orientation des ions, elles n'ont pas le même effet qu'elles auraient si elles s'opposaient à l'orientation de particules en forme d'haltère, comme les doublets électriques que J.-J. Thomson introduit dans un des chapitres de sa *Corpuscular Theory of Matter*. Car de pareils doublets sont supposés avoir, pour deux axes au moins, une quantité d'énergie de rotation égale à l'énergie cinétique de translation de molécules gazeuses par degré de liberté, alors que nous n'avons aucune preuve par la chaleur spécifique des métaux que leurs atomes ont une quantité d'énergie calorifique de rotation appréciable.

Considérons maintenant l'ion cuivre. Outre le noyau, qui ne compte pas dans le moment d'inertie, un tel ion est constitué, me dit-on, de 28 électrons, dont 2 dans la couche intérieure, 8 dans la seconde couche et 18 dans la couche extérieure.

Des considérations que l'on verra dans la discussion de l'effet Hall me conduisent à ne pas prendre le diamètre de l'ion plus grand que la moitié de la distance des centres des atomes voisins, et je trouve quelque garantie de l'exactitude de cette supposition dans les raisonnements et les calculs d'autres auteurs (1). Sans vouloir être très précis en cette matière, je prendrai comme rayon pour la couche interne 10^{-9} cm, pour la couche moyenne 3×10^{-9} cm et pour la couche externe 4×10^{-9} . Le moment d'inertie μ correspondant est à peu près 2×10^{-42} gr \times centimètre carré.

Le moment de la force orientatrice agissant sur un ion est

$$(1) \quad \vec{F} e r \sin \varphi = 6,4 \cdot 10^{-29} \vec{F} \sin \varphi,$$

(1) Voir une note de M. le Dr Geo. L. Clark dans *Science*, numéro du 14 avril 1922

et, si nous supposons pour un instant que nous avons affaire au moment d'inertie de l'ion seul, ce moment donnera une accélération angulaire

$$(2) \quad \alpha = \mathcal{F} e r \sin \varphi : \mu = 3,2 \cdot 10^{14} \mathcal{F} \sin \varphi.$$

La composante parallèle à la direction de \mathcal{F} de l'accélération correspondante de l'électron est $\alpha \times r \sin \varphi$ et, si nous supposons, comme il est permis, que dans cette expression φ est constant pour chaque ion pendant la durée de l'orientation, que nous appellerons τ , nous avons comme distance parcourue par l'électron polaire dans la direction de \mathcal{F} durant le processus d'orientation :

$$(3) \quad \delta = \frac{1}{2} \alpha r \sin \varphi \cdot \tau^2 = \frac{1}{2} \mathcal{F} e r^2 \tau^2 \sin^2 \varphi : \mu.$$

La valeur moyenne de δ , ou $\bar{\delta}$, pour tous les ions que l'on suppose avoir la même durée d'orientation τ , est donnée par l'expression

$$(4) \quad \bar{\delta} = \frac{\mathcal{F} e r^2 \tau^2}{2 \mu} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^2 \varphi d\varphi = \frac{\mathcal{F} e r^2 \tau^2}{3 \mu}.$$

Si nous prenons τ égal à 1000 fois la période des vibrations « propres » du cuivre, laquelle est environ

$$1 : 7,2 \cdot 10^{12} \text{ ou } 1,4 \cdot 10^{-13} \text{ sec,}$$

nous trouvons

$$(5) \quad \bar{\delta} = 8,4 \cdot 10^{-13} \mathcal{F} \text{ cm.}$$

Si nous admettons, pour le moment, que la vie des ions se termine au bout du temps τ , et si n est le nombre constant d'ions par centimètre cube du métal, nous avons

$$7,2 \cdot 10^9 n$$

de ces vies d'ions par centimètre cube par seconde, avec un parcours moyen $\bar{\delta}$ dans la direction de \mathcal{F} .

Il en résulte un transport total de

$$(6) \quad 7,2 \cdot 10^9 n \times 8,4 \cdot 10^{-13} \times \mathcal{F} \times 1,6 \cdot 10^{-20} = 96 \cdot 10^{-24} n \mathcal{F}$$

unités électromagnétiques sur une distance de 1^{cm}.

Dans mon *Summary* (1) déjà cité, dans lequel je prends le « libre parcours moyen » des électrons libres dans le métal dix fois plus grand que la distance des centres de deux atomes voisins, j'estime que dans le cuivre à 0° C. 11,7 pour 100 des atomes sont ionisés. Cette estimation, qui n'est évidemment qu'un essai, donne pour n , le nombre des ions par centimètre cube dans le cuivre, la valeur 10^{22} environ, et cette valeur, introduite dans l'expression ci-dessus, donne comme transport total d'électricité par centimètre cube de cuivre par seconde :

$$9600 \cdot 10^{-6} \bar{f}.$$

Ainsi donc, la conductibilité due aux ions, que j'appelle k_0 , serait, dans les circonstances supposées, 9600×10^{-6} , alors que la conductibilité totale du cuivre à 0° C. est environ 650×10^{-6} .

Certes, les conditions supposées sont fort artificielles, du moins à un point de vue, car l'action retardatrice de l'énergie cinétique de rotation, énergie qui, à la fin, mettrait une limite au degré moyen d'orientation dans un champ d'intensité déterminée, est négligée avec intention dans le calcul. En réalité, je ne sais pas comment évaluer cette action retardatrice, mais nous avons un grand facteur, plus de 9600 : 650, disons le facteur 15, pour rendre compte de cette influence et d'autres influences atténuatives possibles. Ainsi donc, le mécanisme de la conduction décrit ci-dessus ne paraît pas incapable de jouer le rôle que je lui ai attribué.

Il reste à considérer quelle doit être la grandeur de l'énergie rotatoire moyenne des atomes, pour rendre compte de l'équilibre d'orientation moyenne que les ions finissent par atteindre. Ce genre de problème est devenu familier dans divers domaines de la physique moléculaire. On peut le trouver, par exemple, dans le Chapitre V de la *Corpuscular Theory of Matter* de J.-J. Thomson, dans un passage auquel j'ai déjà renvoyé. Il est vrai qu'il s'agit là d'une énergie de rotation égale, par degré de liberté, à celle du mouvement de translation des molécules gazeuses, mais néanmoins le raisonnement de Thomson nous est utile dans notre cas. Indiquant par θ l'angle compris entre l'axe d'un doublet élec-

(1) *Proc. Nat. Acad. of Sci.*, VII, n° 3, mars 1921.

trique et la direction du champ électrique orientateur, Thomson donne, en effet, comme condition d'équilibre :

$$(7) \quad \text{moyenne de } \cos \theta = \frac{4}{27} \frac{Xed}{RT},$$

où X est l'intensité du champ électrique directeur, ce qui correspond à notre $\vec{\mathcal{E}}$, e la charge de l'électron, d la longueur du doublet, correspondant à notre r ; R est la constante des gaz pour une simple molécule et T est la température absolue.

Remplaçant R par ρ , une quantité qui est à l'énergie de rotation de nos atomes ce que R est à l'énergie de translation des molécules gazeuses, nous avons dans notre cas

$$(8) \quad \text{moyenne de } \cos \theta = \frac{4}{27} \frac{\vec{\mathcal{E}}er}{\rho T},$$

θ représente ici l'angle formé par l'axe d'orientation et la direction de $\vec{\mathcal{E}}$, lorsque l'équilibre d'orientation moyenne a été atteint.

Si nous admettons, comme je le fais dans ma note, déjà citée, sur la théorie de la conduction électrique, que cet état d'équilibre moyen est, en réalité, atteint par les ions avant leur disparition, et si nous admettons en outre que le chemin moyen des électrons polaires pendant leur orientation est égal au $\bar{\delta}$ de l'équation (5), nous avons

$$(9) \quad r \times \text{moyenne de } \cos \theta = \frac{1}{2} \bar{\delta} = \frac{4}{27} \frac{\vec{\mathcal{E}}er^2}{\rho T} \quad (1).$$

Remplaçant $\bar{\delta}$ par l'expression (5), nous trouvons

$$(10) \quad \frac{4}{27} \frac{er^2}{\rho T} = 4,2 \cdot 10^{-13}.$$

Posant $T = 273$, $e = 1,6 \times 10^{-20}$ et $r = 4 \times 10^{-9}$, nous obtenons

$$(11) \quad \rho = 3,3 \cdot 10^{-26},$$

ce qui est à peu près $2,4 \times 10^{-10}$ fois la valeur de R .

(1) J'ai mis ici un facteur $\frac{1}{2}$ devant $\bar{\delta}$ parce que, conformément aux vues développées dans le travail cité, la position moyenne d'orientation des ions en voie de formation est numériquement égale, mais de signe contraire, à leur moyenne position d'orientation à la disparition.

ACTIONS DES IONS DANS LE PHÉNOMÈNE DE HALL.

Je vais indiquer immédiatement le rôle que les ions, conformément à mes idées concernant leur nature et leur comportement, peuvent jouer dans la production d'un phénomène de Hall dans le champ magnétique; car le mécanisme de la conduction que j'ai imaginé ne peut rendre compte d'un effet Hall *positif* que par l'action des ions, si, du moins, il peut réellement rendre compte d'un tel effet.

J'ai considéré jusqu'ici l'ion comme tournant, dans son orientation, autour de son propre noyau comme pivot, avec des oscillations thermiques qui le portent indifféremment dans tel sens ou dans tel autre, à travers la position moyenne normale de l'atome d'où l'ion est issu. Mais, en réalité, il me paraît probable que la position moyenne d'un ion est déplacée considérablement à partir de celle de l'atome générateur, dans une direction indiquée par la figure 2, dans laquelle les cercles de la ligne (A) représentent

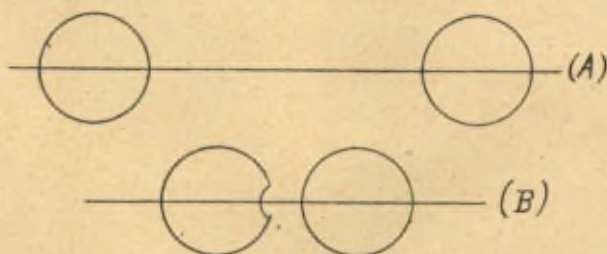


Fig. 2.

les positions relatives normales de deux atomes adjacents, tandis que ceux sur la ligne (B) indiquent les positions relatives des deux particules, lorsque celle de gauche devient un ion. De plus, il semble probable que, lorsqu'un atome devient un ion, il subit ce changement, au bout d'un chemin thermique, où il rencontre un ion et lui cède un électron. Il est également probable que, lorsqu'un ion devient un atome, il le fait à l'extrémité d'un chemin thermique, où il rencontre un atome et lui enlève un électron, pour combler le trou dans son propre corps. Entre temps, l'ion prend une orientation et, quelle que soit la direction que possède

à chaque instant l'axe polaire, allant de l'électron polaire au trou, dans son ensemble, a une tendance à être écarté dans la même direction de la position normale de l'atome qui lui a donné naissance. Ainsi, dans la figure 3, où \vec{f} indique la direction dans

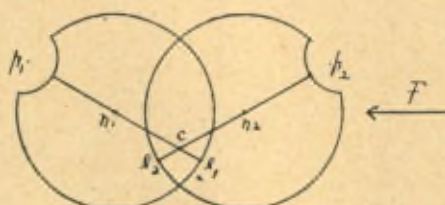


Fig. 3.

laquelle se mouvraient des électrons libres, si c était la position normale du centre de l'atome générateur, $e_1 n_1 p_1$ peut représenter la position de l'axe polaire à l'instant où le trou est formé et $e_2 n_2 p_2$ la position de cet axe à l'instant où le trou est rempli par un électron, l'angle d'orientation étant, évidemment, énormément exagéré.

Pour notre but, nous pouvons convenablement remplacer la figure 3 par la figure 4, dans laquelle le corps de l'ion n'est pas représenté.

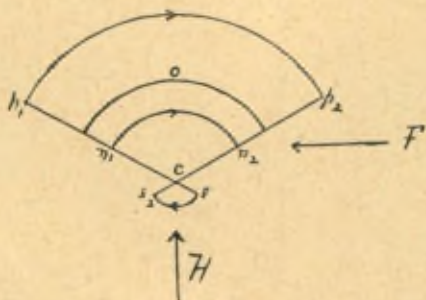


Fig. 4.

Avec un mécanisme comme celui de cette figure, dans laquelle σ est l'angle, très petit, décrit pendant l'orientation de l'ion, nous avons un déplacement net de l'électron polaire e sur une distance $e_1 e_2$, de droite à gauche, et un déplacement net du noyau, à charge positive égale à $2e$, sur une distance $n_1 n_2$, de

gauche à droite. Si nous représentons par Δ la distance nc , et par r la distance ne , nous avons

$$e_1 e_2 = (r - \Delta)\sigma, \quad n_1 n_2 = \Delta\sigma \quad \text{et} \quad p_1 p_2 = (r + \Delta)\sigma.$$

Le transport total d'électricité, tel qu'il est décrit ci-dessus, est donc équivalent au transport d'un électron de droite à gauche sur une distance

$$(12) \quad (r - \Delta + 2\Delta)\sigma = (r + \Delta)\sigma = p_2 p_1.$$

Si le noyau restait en c durant la vie de l'ion, le transport net d'électricité serait purement équivalent au transport d'un électron de droite à gauche sur un espace $r\sigma$. On voit donc que pour la conduction ordinaire, le déplacement Δ augmente l'action effective d'un ion dans le rapport de r à $r + \Delta$.

Passant maintenant à l'examen de l'effet Hall, supposons qu'un champ magnétique dont les lignes de force sont parallèles à \mathcal{ZC} (fig. 4) agisse sur un ion durant le processus d'orientation que nous venons d'indiquer. Dans les conditions admises, le champ magnétique tendrait à soulever l'électron mouvant, aussi bien que le noyau mouvant hors du plan du papier. Le soulèvement de l'électron seul tendrait à produire ce qu'on appelle un effet Hall négatif; le soulèvement du noyau seul produirait un effet positif.

Comme la charge du noyau est double de celle de l'électron et se meut, d'après le dessin, plus rapidement que ce dernier, on serait tenté de supposer que la force supérieure agissant sur le noyau serait prépondérante et que le résultat net serait un effet Hall positif, pour autant qu'il s'agisse de l'action de cet ion. Mais je crois que cette conclusion serait fautive. Le noyau a une masse tellement grande que l'action directe ⁽¹⁾ de la force « pondéromotrice » sur lui durant la vie d'un ion serait négligeable. Pratiquement, l'orientation de l'ion dépend entièrement de la force exercée sur l'électron polaire et, dans le cas représenté par la figure 4, cette force tendrait à produire, comme nous venons de le voir, un effet Hall négatif.

(1) Le mouvement relativement considérable du noyau indiqué dans la figure 4, est une conséquence *indirecte* de l'orientation. Il est dû à la tendance supposée de l'ion à se mouvoir dans la direction de son axe polaire, sous l'influence puissante d'atomes voisins.

Mais, s'il est permis de supposer que la distance cn , ou Δ , est plus grande que r , comme dans la figure 5, où le degré et la direc-

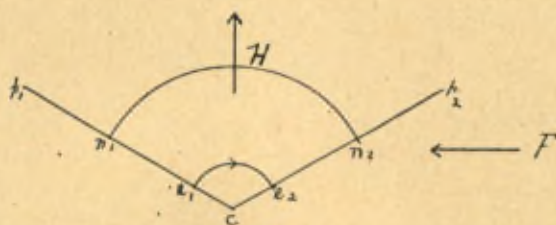


Fig. 5.

tion de l'orientation sont les mêmes que dans la figure 4, le chemin e_1 , e_2 de l'électron polaire étant maintenant dirigé de gauche à droite, l'action du champ magnétique tendra à pousser l'électron vers le bas à travers le papier et contribuera donc à produire un effet Hall positif.

L'état de choses admis dans la figure 5 est-il possible ? En d'autres termes, le déplacement Δ peut-il être plus grand que le rayon r ? Je ne saurais le dire. La question soulevée ici semble impliquer la considération des propriétés mécaniques du métal, peut-être ses conditions cristallines, et je ne suis pas capable de discuter ce point en ce moment.

Mais il paraît certain que l'action des ions tend à produire un effet Hall de l'un ou l'autre signe. Appelons R_a la valeur du coefficient de Hall qui résulterait de l'action des ions seuls, si nous pouvions séparer cette action de celle des électrons libres. Je reparlerai de cet R_a et je montrerai comment sa valeur peut être trouvée, ou estimée, indirectement ; mais pour le moment, je n'essaierai pas de déduire cette valeur directement de la considération des propriétés et de la conduite des ions.

MANIÈRE DONT SE COMPORTENT LES ÉLECTRONS LIBRES.

Je dois avouer que je n'ai pas une idée exacte du libre parcours moyen de ce qu'on appelle les électrons libres dans un métal. Je ne sais pas si ces électrons peuvent traverser la plupart des atomes qu'ils rencontrent, ainsi que cela semble être

prouvé pour des électrons à faible vitesse, ou si les électrons libres passent entre les atomes de manière à avoir un parcours libre moyen virtuel, ou constructif, de longueur égale à plusieurs diamètres atomiques. J'admets tout simplement, comme d'autres qui ont écrit sur le même sujet, que nous pouvons, dans certains cas, décrire la conduite de ces électrons à la manière de la théorie des gaz, et introduire le parcours libre moyen.

Je déduirai donc une formule pour k_L , ce que j'appelle la conductibilité du métal par électrons libres, et dans cette formule il y aura un symbole l pour le libre parcours moyen. A vrai dire, la formule que je trouverai ne diffère de celle déduite par Drude de sa manière de concevoir la conduction par électrons libres, que par la valeur du facteur numérique au dénominateur; je crois néanmoins que le raisonnement vaut la peine d'être poursuivi, parce qu'il sera une introduction toute naturelle à l'examen du rôle joué par les électrons libres dans les phénomènes transversaux du champ magnétique.

J'emploierai ici des valeurs moyennes des vitesses et des chemins libres, et j'admettrai qu'un champ électrique extérieur ne change pas la longueur de ce chemin, bien qu'en général il en change la direction.

Jeans a dit ⁽¹⁾ : « Comme la masse de l'électron est très faible en comparaison de celle de l'atome ou de la molécule qu'il rencontre, nous pouvons supposer qu'après les chocs les vitesses ne se conservent pas, de sorte qu'après un choc un électron repart avec une vitesse pour laquelle toutes les directions sont également probables. »

Si donc, nous considérons 1 cm^3 d'un métal ayant deux de ses

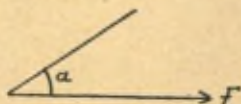


Fig. 6.

faces à angle droit sur la direction du gradient de potentiel dans le métal et si (fig. 6) nous appelons α l'angle formé par la direc-

(1) *The Dynamical Theory of Gases*, 3^e édition, § 405.

tion d'un parcours libre d'un électron et la direction \vec{F} dans laquelle le gradient de potentiel tend à faire mouvoir les électrons, \mathfrak{N} , le nombre des chemins commencés par seconde dans ce centimètre cube avec une valeur positive de $\cos \alpha$ sera le même que le nombre commencé par seconde dans ce même espace avec une valeur négative de $\cos \alpha$.

Si nous considérons un électron qui a *au départ* une vitesse c et une direction α (voir *fig. 7 et 8*), sa vitesse *moyenne*, pendant

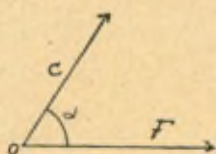


Fig. 7.



Fig. 8.

ce parcours libre de longueur l , sera donnée par l'expression

$$(13) \quad v = \frac{l}{t} = \frac{1}{t} \int_0^t [c^2 - 2cat \cos(180^\circ - \alpha) + a^2 t^2]^{\frac{1}{2}} dt,$$

où t est le temps nécessaire pour parcourir la distance l et a l'accélération due à l'intensité \vec{F} du champ électrique. Cette accélération est évidemment $\vec{F} e / m$, e étant la charge et m la masse d'un électron.

Étendant à trois termes l'expression entre crochets dans l'équation (13), nous trouvons

$$(14) \quad \text{moyenne vitesse } v = \frac{1}{t} \int_0^t \left[c + \frac{1}{2c} (2cat \cos \alpha + a^2 t^2) - \frac{1}{8c^3} (2cat \cos \alpha + a^2 t^2)^2 \right] dt.$$

Intégrant et omettant le dernier terme, qui est négligeable, nous obtenons

$$(15) \quad v \text{ moyen} = c + \frac{1}{2} at \cos \alpha + \frac{a^2 t^2}{6c};$$

le dernier terme peut être négligé.

Cette moyenne vitesse est la même pour tous les électrons qui ont la même valeur de $\cos \alpha$. Le v moyen pour tous les électrons

ayant un $\cos \alpha$ positif, que j'appellerai \bar{v}_+ , est

$$(16) \quad \bar{v}_+ = c \rightarrow \text{moyenne de } \left[\frac{1}{2} at \cos \alpha \right]_0^{\frac{\pi}{2}}.$$

Nous pouvons écrire ici $l : c$ à la place de t , et nous obtenons ainsi en considérant une demi-sphère

$$(17) \quad \bar{v}_+ = c + \frac{1}{2} \frac{al}{c} \times \text{moyenne de } [\cos \alpha]_0^{\frac{\pi}{2}} = c + \frac{1}{4} \frac{al}{c}.$$

Pour les électrons ayant une valeur négative de $\cos \alpha$, nous obtenons de la même façon

$$(18) \quad \bar{v}_- = c - \frac{1}{4} \frac{al}{c}.$$

La *durée* moyenne du chemin moyen des électrons sera donc : pour les électrons à $\cos \alpha$ positif,

$$(19) \quad l : \left(c + \frac{1}{4} \frac{al}{c} \right);$$

pour les électrons à $\cos \alpha$ négatif,

$$(19') \quad l : \left(c - \frac{1}{4} \frac{al}{c} \right).$$

Le parcours moyen des électrons dans la direction $\vec{\mathcal{E}}$ est donc, pour ceux avec $\cos \alpha$ positif,

$$(20) \quad \bar{d}_+ = c [\text{moyenne de } \cos \alpha]_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{l}{c + \frac{1}{4} \frac{al}{c}} + \frac{1}{2} a \left[\frac{l}{c + \frac{1}{4} \frac{al}{c}} \right]^2 \\ = \frac{1}{2} c \left(\frac{4lc}{4c^2 + al} \right) + \frac{1}{2} a \left(\frac{4lc}{4c^2 + al} \right)^2,$$

où le premier terme est la distance franchie en vertu des vitesses primitives des électrons et le second terme la distance additionnelle parcourue par suite de l'action du champ $\vec{\mathcal{E}}$.

Pour les électrons avec $\cos \alpha$ négatif, nous avons

$$(21) \quad \bar{d}_- = -\frac{1}{2} c \left(\frac{4lc}{4c^2 - al} \right) + \frac{1}{2} a \left(\frac{4lc}{4c^2 - al} \right)^2.$$

Pour des valeurs ordinaires de $\vec{\mathcal{E}}$ (et aussi de a), nous pouvons

écrire avec une exactitude suffisante :

$$(22) \quad \frac{4lc}{4c^2 + al} = \frac{l}{c} - \frac{al^2}{4c^3},$$

$$(23) \quad \left(\frac{4lc}{4c^2 + al} \right)^2 = \frac{l^2}{c^2},$$

$$(24) \quad \frac{4lc}{4c^2 - al} = \frac{l}{c} + \frac{al^2}{4c^3},$$

$$(25) \quad \left(\frac{4lc}{4c^2 - al} \right)^2 = \frac{l^2}{c^2}.$$

Au lieu de (20), nous pouvons donc écrire

$$(26) \quad \bar{d}_+ = \frac{1}{2}l - \frac{al^2}{8c^3} + \frac{1}{2} \frac{al^2}{c^2} = \frac{1}{2}l + \frac{3}{8} \frac{al^2}{c^2},$$

et au lieu de (21)

$$(27) \quad \bar{d}_- = -\frac{1}{2}l + \frac{3}{8} \frac{al^2}{c^2}.$$

Puisque \mathfrak{N} est le nombre total de chemins (+ cos) et aussi le nombre total de chemins (- cos) commencés par centimètre cube par seconde, nous avons comme total des chemins (+ cos) par centimètre cube par seconde dans la direction de \vec{x}

$$(28) \quad \mathfrak{N} \left(\frac{1}{2}l + \frac{3al^2}{8c^2} \right),$$

et comme total des chemins des électrons (- cos) par centimètre cube par seconde dans la même direction

$$(29) \quad \mathfrak{N} \left(-\frac{1}{2}l + \frac{3al^2}{8c^2} \right).$$

L'étendue totale nette, dans la direction \vec{x} , de tous les chemins par centimètre cube par seconde, est donc

$$(30) \quad (\mathfrak{Q}) = \frac{3}{4} \mathfrak{N} \frac{al^2}{c^2}.$$

Or, si n est le nombre total, constant, d'électrons libres par centimètre cube, nous avons

$$(31) \quad \mathfrak{N} = \frac{1}{9} n(c; l).$$

De même

$$(32) \quad a = \vec{x} e : m.$$

Par substitution de \mathfrak{H} et a dans (30), nous trouvons donc

$$(32) \quad \textcircled{D} = \frac{3}{8} \frac{n \mathfrak{F} e l c}{m c^2}.$$

Comme c est la vitesse moyenne, qui est 0,92 fois la vitesse déduite du moyen carré, nous avons

$$(33) \quad m c^2 = 3 RT \times 0,92^2,$$

de sorte que

$$(34) \quad \textcircled{D} = \frac{n \mathfrak{F} e l c}{6,77 RT}.$$

L'intensité du courant d'électrons libres sera $\textcircled{D} e$ et, par suite, la conductibilité par électrons libres sera

$$(35) \quad k_l = \frac{\textcircled{D} e}{\mathfrak{F}} = \frac{n e^2 l c}{6,8 RT}.$$

Cette formule est la même que celle de Drude, sauf que celle-ci a le facteur 6 au lieu de 6,8 au dénominateur; d'ailleurs, les autres auteurs ont aussi toujours trouvé des valeurs différentes pour ce facteur.

Jeans dit que la formule de Drude ne donne numériquement qu'une approximation des plus grossières, et il est probable qu'il n'aurait pas une opinion plus favorable de la mienne.

Le coefficient R_l de l'effet Hall dû aux électrons libres. — La vitesse moyenne, parallèle à \mathfrak{F} , d'un électron tout le long de son parcours de longueur l est

$$(36) \quad c \cos \alpha + \frac{1}{2} a t = c \cos \alpha + \frac{1}{2} \frac{a l}{c}.$$

Dans un champ magnétique d'intensité \mathfrak{H} , la force « pondéromotrice » moyenne, perpendiculaire à \mathfrak{F} et \mathfrak{H} , agissant sur cet électron dans son parcours, est

$$(37) \quad \mathfrak{H} e \left(c \cos \alpha + \frac{1}{2} \frac{a l}{c} \right);$$

de sorte que, pourvu qu'il n'y ait pas d'influence contraire, ce que nous supposerons pour le moment, l'accélération transversale

moyenne de cet électron dans ce parcours est

$$(38) \quad \mathcal{J}c e \left(c \cos \alpha + \frac{1}{2} \frac{al}{c} \right) : m.$$

Le temps employé pour effectuer ce parcours est (voir équation 15)

$$(39) \quad l : \left(c + \frac{1}{2} al \cos \alpha \right) = l : \left(c + \frac{1}{2} \frac{al}{c} \cos \alpha \right).$$

La grandeur de l'écart transversal, dû à $\mathcal{J}c$, effectué par l'électron sur ce parcours, est donc

$$(40) \quad \delta = \frac{1}{2} \frac{\mathcal{J}c e}{m} \left(c \cos \alpha + \frac{1}{2} \frac{al}{c} \right) \left[\frac{l}{c + \frac{1}{2} \frac{al}{c} \cos \alpha} \right]^2,$$

ou

$$(41) \quad \delta = \frac{1}{2} \frac{\mathcal{J}c e}{m} \left(\frac{l^2 \cos \alpha}{c} + \frac{1}{2} \frac{al^2}{c^2} - \frac{al^2}{c^2} \cos^2 \alpha \right).$$

La valeur moyenne de $\cos \alpha$ pour une surface hémisphérique est $\frac{1}{2}$ et la valeur moyenne de $\cos^2 \alpha$ est $\frac{1}{3}$; de sorte que la valeur moyenne de δ pour les électrons à \cos positif est

$$(42) \quad \bar{\delta}_+ = \frac{1}{3} \frac{\mathcal{J}c e}{m} \left(\frac{l^2}{2c} + \frac{1}{6} \frac{al^2}{c^2} \right),$$

tandis que pour les électrons à \cos négatif nous avons

$$(43) \quad \bar{\delta}_- = \frac{1}{2} \frac{\mathcal{J}c e}{m} \left(-\frac{l^2}{2c} + \frac{1}{6} \frac{al^2}{c^2} \right).$$

Comme nous avons $\mathcal{J}c$, ou (voir équation 31) $nc : 2 l$ parcourue des deux signes qui commencent par centimètre carré par seconde, le courant transversal net ainsi expliqué — à condition que, comme nous venons de le dire, il n'y ait pas d'influence qui s'y oppose — a l'intensité

$$(44) \quad \partial_l = \frac{1}{12} \frac{\mathcal{J}c e^2}{m} \frac{nal^2}{c^2}.$$

Faisant usage des équations (32), (33) et (35), et en même temps des valeurs connues de m , e et R , nous déduisons de (44)

$$(45) \quad \partial_l = 6,28 \frac{l}{4\pi a} \frac{k_l}{k} \mathcal{J}c \partial.$$

où k est la conductivité totale, $k_l + k_a$, et \mathfrak{J} l'intensité du courant longitudinal.

Ce courant transversal, courant d'électrons libres, circulerait dans la direction de la force « pondéromotrice » évidente, exercée sur le conducteur par le champ magnétique, et pour le neutraliser ou l'empêcher nous devrions, si nous avions uniquement affaire à des électrons libres, appliquer un gradient de potentiel transversal que nous pouvons appeler Δ , tendant à envoyer des électrons dans le sens opposé, et égal à \mathfrak{J} / k_l . Un pareil gradient de potentiel transversal serait appelé négatif; ce serait un effet Hall négatif, dans la terminologie ordinaire. Ainsi donc, si R_l est le coefficient de l'effet Hall que produiraient les électrons libres, s'ils agissaient seuls, nous avons

$$(46) \quad R_l = - \frac{\Delta}{\mathfrak{J} \mathfrak{C} \mathfrak{S}} = - \frac{\mathfrak{J}}{k_l \mathfrak{J} \mathfrak{C} \mathfrak{S}} = - \frac{6,28 l}{k T^0,5}$$

LES EFFETS ÉLECTROMAGNÉTIQUES TRANSVERSAUX TOTAUX.

Le coefficient R de l'effet Hall total. — Nous avons maintenant acquis l'idée de deux tendances électriques transversales, l'une agissant sur les électrons associés et capable de produire par elle-même, par unités des intensités $\mathfrak{J} \mathfrak{C}$ et \mathfrak{J} , un gradient de potentiel transversal R_a , l'autre agissant sur les électrons libres, et capable de produire tout seul un gradient de potentiel transversal R_l dans les mêmes conditions. En cherchant à déterminer le gradient

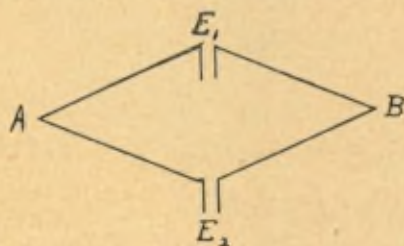


Fig. 9.

de potentiel transversal qui est réellement produit lorsque les deux tendances se font sentir en même temps, nous pouvons tirer parti de l'étude du cas analogue de deux éléments galvaniques,

de forces électromotrices \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 , combinés comme l'indique la figure 9. Appelons les deux \mathcal{E} positives lorsqu'elles tendent à lancer le courant de B à A. Appelons k_1 la *conductance* de la branche AB contenant \mathcal{E}_1 et k_2 la conductance de l'autre branche. Alors, comme le courant allant de B à A par l'une des voies doit être égal au courant de A à B par l'autre, nous avons, en représentant le potentiel de A par P_A et celui de B par P_B ,

$$(47) \quad [\mathcal{E}_1 - (P_A - P_B)]k_1 = [(P_A - P_B) - \mathcal{E}_2]k_2.$$

Nous déduisons de là

$$(48) \quad P_A - P_B = \mathcal{E}_1 \frac{k_1}{k_1 + k_2} + \mathcal{E}_2 \frac{k_2}{k_1 + k_2}.$$

L'équation correspondante qui s'applique à notre cas des gradients transversaux R_a et R_l est

$$(49) \quad R = R_a \frac{k_a}{k} + R_l \frac{k_l}{k},$$

où R est le gradient transversal résultant, le coefficient de l'effet Hall total.

Comme nous connaissons les valeurs de k_a et k_l pour plusieurs métaux (*voir mon Summary* déjà cité), et que nous pouvons trouver la valeur de R par mesure directe, nous pouvons, en remplaçant R_l par l'expression (46), trouver R_a en fonction de l , le libre parcours moyen, une quantité dont nous avons à nous occuper à présent.

L'effet Etingshausen. — Dans le raisonnement précédent, je n'ai rien dit du gradient de température transversal accompagnant le gradient de potentiel de l'effet Hall; or, en général, il y a un pareil gradient de température et nous devons donc le considérer. En réalité, il est clair que l'effet Hall, tel que je l'ai décrit, tendrait à produire une pareille différence de température. Car, si des électrons qui ont franchi une pièce de métal par la route k_a sont libérés à l'une des extrémités du gradient de potentiel transversal, de manière à retourner à l'autre extrémité en franchissant la plaque par la route k_l , et y sont fixés dans des combinaisons atomiques et traversent de nouveau la plaque en effectuant un processus cyclique de mouvement

transversal, si c'est là réellement ce qui se passe, il faut que de la chaleur soit absorbée à l'un des bords de la plaque, où se produit une ionisation, et libérée à l'autre bord, où une réassociation a lieu.

Ce gradient de température transversal, résultant de l'effet Hall, est appelé l'effet Ettingshausen. C'est évidemment une influence perturbatrice dans la mesure de l'effet Hall; car, comme les fils attachés à la plaque de métal en vue de cette mesure sont ordinairement constitués d'un autre métal que la plaque elle-même, une force thermo-électromotrice se superpose à la différence de potentiel de l'effet Hall. Pour séparer les deux effets, on peut procéder de l'une des deux manières suivantes : ou bien, on entoure la plaque d'une matière non conductrice au point de vue électrique et ayant une conductibilité calorifique suffisante pour empêcher la production du gradient de température transversal, ou bien on mesure l'effet Ettingshausen au moyen de deux circuits thermo-électriques indépendants l'un de l'autre, chacun ayant une soudure attachée à un bout de la plaque. C'est la seconde méthode que j'ai généralement appliquée. Lorsque la différence de température d'Ettingshausen entre les deux bords de la plaque a été ainsi trouvée, les observations de l'effet Hall, faites de la manière ordinaire, peuvent être corrigées pour l'action thermo-électrique. Dans le cas du nickel, par exemple, avec des fils de connexion latéraux en cuivre, la correction peut atteindre plusieurs pour-cents.

Un effet Hall négatif peut évidemment être accompagné d'un effet Ettingshausen négatif ou positif. Ainsi, si R_L est numériquement plus grand que R_a , les deux coefficients étant négatifs, il se produira une réassociation accompagnée d'un dégagement de chaleur au bord négatif de la plaque, tandis que si R_L est numériquement plus petit que R_a , il s'y produira une ionisation, accompagnée d'une absorption de chaleur. Le nickel est un exemple du premier cas, l'or un exemple du second.

Dans l'un et l'autre cas, d'après mes idées, l'équilibre est établi lorsque le gradient de température transversal devient tout juste assez grand pour ramener à travers la plaque, par la conduction thermique ordinaire, la chaleur qui est engendrée à un des bords par le courant électrique cyclique. Si, pour la facilité, nous

prenons \mathfrak{A} , \mathfrak{C} et la largeur de la plaque égaux à l'unité, nous avons comme expression mathématique de la condition d'équilibre

$$(50) \quad P\theta = (R - R_I)k_I\lambda,$$

où P est le coefficient d'Ettingshausen, θ la conductibilité thermique du métal, en mesure ordinaire, et λ le nombre de calories nécessaires pour libérer l'unité de quantité d'électricité, \mathfrak{r} : e électrons, dans le métal. Les données communiquées dans mon *Summary* me permettent de trouver la valeur numérique de λ .

En employant l'équation (46) on trouve à la place de (50)

$$(51) \quad P\theta = \left(R + \frac{6.28I}{kTv^2} \right) k_I\lambda,$$

ce qui nous permet d'évaluer l , le libre parcours moyen, puisque les valeurs de toutes les autres grandeurs sont connues.

Il y a un autre moyen, et peut-être un meilleur, d'envisager cet état d'équilibre. J'ai parlé de courant transversal cyclique dû à l'effet Hall et j'ai dit qu'il produit un gradient de température, tel que le côté chaud se trouve là où aboutit le courant d'électrons libres; cela veut dire que, par suite de l'influence du champ magnétique, nous avons ici un courant électrique cyclique dans lequel les électrons libres remontent le gradient de température. Mais, conformément à ma théorie, dans des conditions ordinaires du gradient de température dans un métal, la partie d'un courant électrique cyclique constituée par des électrons libres *descend* le gradient de température. Une *tendance* à une pareille action doit exister dans le cas du gradient de température d'Ettingshausen, et dans ce cas nous pouvons interpréter l'équilibre comme l'état dans lequel le courant transversal cyclique de l'effet Hall est exactement compensé et neutralisé par le courant cyclique de direction contraire dû au gradient de température d'Ettingshausen. Mais des courants qui, au même endroit, se compensent exactement, peuvent être considérés comme inexistantes en réalité, et à proprement parler, une fois que l'état d'équilibre est établi, il n'existe que deux *tendances*, ou potentialités, opposées.

Ceci nous donne l'idée intéressante de l'existence, dans un

métal, d'un gradient de potentiel sans courant électrique, accompagné d'un gradient de température sans flux de chaleur.

En fait, il est probable que la condition d'équilibre n'est jamais atteinte, car le pouvoir conducteur calorifique du milieu entourant la plaque, dans l'étroit espace entre les pièces polaires de l'aimant, tend, en général, indubitablement, à réduire le gradient de température transversal dans le métal. Pour cette raison, et aussi à cause de la conductibilité calorifique des fils attachés aux bords de la plaque ou appliqués contre ces bords, les valeurs de l'effet Etingshausen, obtenues par mesure directe, doivent être trop faibles. Une observation semblable peut être faite pour l'effet Righi-Leduc.

LES EFFETS THERMO MAGNÉTIQUES TRANSVERSAUX.

L'effet Nernst. — Cet effet est le gradient de potentiel transversal trouvé dans une pièce métallique conduisant un courant de chaleur à travers un champ magnétique.

De mon point de vue, la relation générale entre l'effet Nernst et l'effet Hall est facile à saisir. Le mécanisme du flux de chaleur étant, tel que je le conçois, un courant d'électrons libres dans le sens des températures décroissantes et un courant égal d'électrons associés remontant le gradient de température, chacun de ces courants tend à produire, comme dans l'effet Hall, une différence de potentiel transversale, et la combinaison de ces deux tendances, qui peuvent être opposées l'une à l'autre, donne l'effet Nernst.

L'intensité du courant cyclique que je viens d'indiquer, laquelle nous appelons \mathcal{S}' par unité de gradient de température, s'obtient aisément. Si g est le gradient de température dans un métal de conductibilité thermique θ , nous avons par unité de section transversale du métal, perpendiculaire au gradient de température,

$$(52) \quad g\theta = g\mathcal{S}'\lambda,$$

où λ a la même signification que dans l'équation (50); et, comme mon *Summary* me donne le moyen de trouver λ , nous pouvons déduire \mathcal{S}' de l'équation (52). Pour plusieurs métaux, il est de l'ordre de grandeur de l'unité.

Action du courant a dans l'effet Nernst. — Supposons que nous ayons un flux de chaleur de gauche à droite le long d'un gradient de température g , dans un barreau de section transversale égale à l'unité. Ceci implique un courant a , un courant d'électrons associés, $g \mathcal{N}'$, de droite à gauche dans le barreau. Un même courant a , circulant dans la même direction, serait inclus dans un courant électrique d'intensité $g \mathcal{N}'$ ($k : k_a$) circulant, conformément aux conventions de signe ordinaires, de gauche à droite à travers un barreau de même métal.

Or, deux courants égaux a , circulant dans la même direction, devraient produire, dans des champs magnétiques égaux \mathcal{H} , si chacun d'eux pouvait agir isolément, des gradients de potentiel transversaux égaux et de même sens. Appelons chacun de ces gradients transversaux γ . Le coefficient de Nernst, qui serait donné par le courant a agissant seul, est

$$(53) \quad Q_a = \gamma : g \mathcal{H}.$$

Q_a a le même signe que γ et γ est dit positif lorsque, dans la direction transversale, le potentiel, conformément à la convention que l'on fait ordinairement au sujet de son signe, augmente dans la direction de la « force pondéromotrice » que le champ magnétique exercerait sur un courant électrique « positif » circulant dans la même direction que le flux de chaleur.

D'un autre côté, le coefficient de Hall qui serait donné par la partie a du courant électrique $g \mathcal{N}'$ ($k : k_a$) est

$$(54) \quad R_a = \gamma : g \mathcal{N}' \frac{k}{k_a} \mathcal{H}.$$

et ce coefficient aussi a le même signe que γ , d'après la convention ci-dessus.

La relation entre Q_a et R_a est donc

$$(55) \quad Q_a = R_a \mathcal{N}' \frac{k}{k_a}.$$

Or, R_a peut être déduit des équations (49) et (50), lorsque R et P sont donnés par l'expérience, de sorte que l'on peut trouver Q_a .

Si Q_l est le coefficient de Nernst que le courant d'électrons libres, le courant l , qui descend le gradient de température,

produirait en agissant seul, le coefficient de Nernst total Q se déduit de Q_a et Q_l au moyen de l'équation

$$(56) \quad Q = Q_a \frac{k_a}{k} + Q_l \frac{k_l}{k},$$

qui est tout à fait analogue à (49) et est donc donnée ici sans preuve.

Action du courant I dans l'effet Nernst. — Trouver Q_l est beaucoup plus difficile que de trouver Q_a par la méthode indiquée ci-dessus. Il faudrait, en effet, plusieurs pages d'un raisonnement fastidieux pour arriver à une équation donnant Q_l en fonction de quantités déjà connues, si nous voulions, par la théorie, déduire une valeur de Q des valeurs expérimentales des coefficients R et P de Hall et d'Ettingshausen.

Nous devons, dès le début, trouver une expression pour la force accélératrice ou retardatrice qui agit sur un électron libre dans son trajet à travers un métal présentant un gradient de température.

Cette force provient du gradient de potentiel ⁽¹⁾ $P + P_l$, P étant le potentiel de la charge électrique ordinaire, auquel les électrons libres aussi bien que les électrons associés sont soumis, et P_l un potentiel dû à des conditions locales d'attraction ou de répulsion dans l'ambiance d'un électron libre placé dans un gradient de température dans un métal. Dans mes notes précédentes, je n'ai pas essayé d'évaluer le quotient différentiel $d(P + P_l) : dT$ de ce potentiel; mais dans mon *Summary* j'ai donné pour plusieurs métaux des valeurs numériques du quotient $d(P + P_a) : dT$, où $P + P_a$ est le potentiel qui a pour les électrons associés la même signification que $P + P_l$ pour les électrons libres, et il paraît possible de tirer la valeur d'un de ces quotients de celle de l'autre par un simple raisonnement de thermodynamique.

Ainsi, supposez qu'un électron existe à l'état associé dans une partie du métal à la température T , et cherchons combien il faut d'énergie pour le faire passer à l'état d'électron libre dans une partie du métal à la température $T + 1$. Le changement

⁽¹⁾ Potentiel est employé ici dans un sens tel que les électrons ont une tendance à aller d'un potentiel élevé à un bas potentiel.

envisagé peut être effectué de deux manières et la quantité d'énergie absorbée doit être la même dans l'une comme dans l'autre.

La première méthode consiste à libérer l'électron à la température T , ce qui est accompagné de l'absorption d'une quantité de chaleur que, conformément à la nomenclature de mon *Summary*, j'appellerai λ_T , et à le transporter ensuite dans la partie du métal ayant la température $T + 1$; dans ce dernier processus, nous devons fournir la quantité d'énergie $\frac{5}{2}R$, nécessaire pour satisfaire aux exigences de la chaleur spécifique des gaz, et la quantité $e \times d(P + P_l); dT$, nécessaire pour transporter l'électron à travers le gradient de potentiel.

La seconde méthode consiste à envoyer l'électron par le chemin k_a à l'endroit où la température est $T + 1$ — ce transport exige une fourniture d'énergie $e \times d(P + P_a); dT$ — et à le libérer ensuite par une dépense d'énergie $\lambda'_{(T+1)}$. Égalant entre elles les énergies absorbées dans ces deux voies, qui mènent du même état initial au même état final, nous avons

$$(57) \quad \lambda'_T + e \frac{d(P + P_l)}{dT} + \frac{5}{2}R = e \times \frac{d(P + P_a)}{dT} + \lambda'_{(T+1)}.$$

L'équation (3) de mon *Summary* est

$$(58) \quad \lambda' = \lambda'_c + sRT,$$

dans laquelle, comme nous l'avons vu, λ' est, exprimée en ergs, la chaleur latente nécessaire pour libérer notre électron, tandis que λ'_c et s sont des constantes pour chaque métal; leurs valeurs numériques sont données dans le travail cité.

De (58) nous déduisons

$$(59) \quad \frac{d\lambda'}{dT} = sR,$$

ce qui est la même chose que $\lambda'_{(T+1)} - \lambda'_T$.

De (57), (58) et (59) nous tirons, en employant les valeurs numériques de e et R :

$$(60) \quad \frac{d(P + P_l)}{dT} = \frac{d(P + P_a)}{dT} + 8620(s - 2,5);$$

toutes les grandeurs du second membre sont connues pour les métaux auxquels nous avons affaire.

Supposons maintenant que le carré $aa\ bb$ (fig. 10) représente

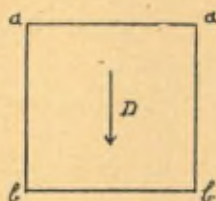


Fig. 10.

dans un métal un cube d'un centimètre de côté, les lignes horizontales indiquant des surfaces isothermiques, perpendiculaires à la flèche D indiquant le sens des températures décroissantes. Soit α l'angle que forme avec la direction D la trajectoire d'un électron libre.

Soit \varkappa le nombre de parcours libres commençant par seconde, dans $aa\ bb$, avec un $\cos \alpha$ positif. \varkappa sera aussi le nombre de parcours libres commençant par seconde, dans la même unité de volume, avec une valeur négative de $\cos \alpha$.

Soient l_d la longueur moyenne des \varkappa chemins à $\cos \alpha$ positif et l_a la longueur moyenne des \varkappa chemins à $\cos \alpha$ négatif. Si c_m est la moyenne vitesse de départ des \varkappa chemins à $\cos \alpha$ positif, c'est là aussi la moyenne vitesse initiale des \varkappa chemins à $\cos \alpha$ négatif.

Soit a l'accélération moyenne agissant dans la direction D sur les électrons libres dans les trajectoires mentionnées; en représentant par g le gradient de température, nous voyons, en nous reportant à l'équation (60), que

$$(61) \quad a = g \left[\frac{d(P + P_a)}{dT} + 8620(s - 2,5) \right] \frac{e}{m}.$$

Nous pouvons maintenant, en faisant attention de prendre l_d pour les chemins à $\cos \alpha$ positif (direction de température descendante) et l_a pour les chemins à $\cos \alpha$ négatif (direction de température ascendante), appliquer directement à notre cas les équations (14) à (27) et (41) à (43), que nous avons employées pour obtenir le coefficient de Hall R_l des électrons libres. Tou-

tefois, je n'écrirai ici que les analogues de (42) et (43), parce que les précédentes sont inutiles pour le but actuel. J'ai donc comme moyen trajet transversal, dans un champ magnétique \mathcal{H} , des chemins à $\cos \alpha$ positif, en supposant qu'il n'y a pas de gradient de potentiel transversal :

$$(62) \quad \bar{\delta}_d = \frac{1}{\alpha} \frac{\mathcal{H}e}{m} \left(\frac{I_d^2}{2c_m} + \frac{1}{6} \frac{\alpha I_d^2}{c_m^2} \right)$$

et comme trajet correspondant des chemins à $\cos \alpha$ négatif :

$$(63) \quad \bar{\delta}_a = \frac{1}{\alpha} \frac{\mathcal{H}e}{m} \left(-\frac{I_a^2}{2c_m} + \frac{1}{6} \frac{\alpha I_a^2}{c_m^2} \right).$$

La direction positive de $\bar{\delta}$ est ascendante dans la figure 11.

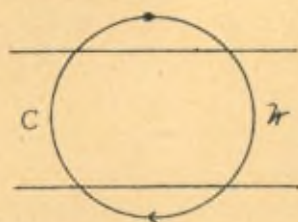


Fig. 11.

dans laquelle les flèches indiquent la direction des courants d'Ampère, c'est-à-dire qu'un mouvement ascendant des électrons libres tendrait à produire ici ce qui est appelé un effet Nernst positif.

L'équation correspondant à (44), et montrant le *courant* transversal net résultant des déplacements indiqués par (62) et (63), a été obtenue en multipliant chacune de ces équations par $\mathcal{H}e$ et les additionnant ensuite. C'est

$$(64) \quad \gamma = \frac{\mathcal{H} \mathcal{H} e^2}{\alpha m} \left[\frac{I_d^2 - I_a^2}{2c_m} + \frac{\alpha (I_d^2 + I_a^2)}{6c_m^2} \right].$$

Malheureusement, nous ne pouvons pas envisager l'équation (64) comme représentant exactement ce qui a lieu (ou ce qui aurait lieu s'il n'y avait pas de gradient de potentiel transversal opposé) comme une action des électrons libres dans le centimètre cube $aa\ bb$ de la figure 10. Car quelques-uns des \mathcal{H} chemins à $\cos \alpha$ positif qui *commencent* dans la partie inférieure de cet espace descendent

vers la région au-dessous de bb , et quelques-uns des chemins à $\cos \alpha$ négatif qui commencent dans la partie supérieure du cube remontent vers la région au-dessus de aa . De plus, quelques chemins à $\cos \alpha$ positif qui commencent au-dessus de aa aboutissent au-dessous de aa et quelques chemins à $\cos \alpha$ négatif commençant au-dessous de bb se terminent au-dessus. Ces échanges ne se contre-balaencent pas complètement et nous devons essayer de trouver leur résultat net.

Considérons d'abord ce qui arrive au bord aa ou dans son voisinage. Soit $\Delta \mathcal{N}_c$ le nombre d'électrons qui, par seconde, part *vers le haut* d'une couche d'épaisseur l_c tout juste en dessous de aa , l_c étant la longueur du libre parcours moyen dans cette région, et supposons que tous ces électrons aient cette même longueur de parcours. Le moyen mouvement *vers le haut* de ces électrons, dont chacun effectue un parcours de cette longueur, est $\frac{1}{2} l_c$. Cela signifie que la moitié de ces électrons aboutissent au-dessus de aa et que leur trajet moyen *ascendant*, après avoir traversé aa , est $\frac{1}{4} l_c$. Nous avons donc un trajet ascendant total

$$(65) \quad \frac{1}{8} \Delta \mathcal{N}_c l_c,$$

effectué par seconde *au-dessus de aa* par des électrons partant de l'intérieur de aa bb .

D'un autre côté, nous avons un nombre légèrement plus grand d'électrons qui partent d'un point au-dessus de aa et s'arrêtent au-dessous de aa , car il faut se rappeler que le mouvement net des électrons est *dans le sens de la chute* de température. Je représenterai par \mathcal{J}_c l'intensité de ce courant d'électrons libres par unité de gradient de température, et par $g \mathcal{J}_c$ son intensité pour un gradient de température g . Mon *Summary* me donne le moyen de trouver la valeur numérique de \mathcal{J}_c .

Le nombre d'électrons qui descendent le gradient de température à travers aa est donc, par seconde, $\frac{1}{2} \Delta \mathcal{N}_c + g (\mathcal{J}_c : e)$, et, comme ces électrons passent, à fort peu près, par la même couche de métal qui est traversée par les électrons qui montent à travers aa , nous pouvons leur assigner le même libre parcours l_c .

Ainsi donc, le parcours descendant total par seconde, dans aa bb ,

des électrons qui partent d'un point au-dessus de aa , est

$$(66) \quad \frac{1}{8} \Delta \mathfrak{N}_c l_c + \frac{1}{4} g(\mathfrak{N}_c : e) l_c.$$

Mais la *perte* d'un parcours ascendant et le *gain* d'un trajet descendant ont le même effet; nous pouvons donc dire que le résultat net de ce qui arrive au bord aa est que

$$(67) \quad \frac{1}{4} [\Delta \mathfrak{N}_c + g(\mathfrak{N}_c : e)] l_c$$

est le trajet électronique ascendant enlevé à $aa\ bb$, ou, si l'on veut, le trajet descendant fourni à $aa\ bb$.

Voyons maintenant le bout inférieur du cube $aa\ bb$; supposons que $\Delta \mathfrak{N}_f$ représente le nombre de libres parcours électroniques partant par seconde, avec une valeur négative de $\cos \alpha$, d'une couche de métal d'épaisseur l_f située tout juste au-dessous de bb , l_f étant la longueur du libre parcours moyen dans cette région. Un raisonnement semblable à celui fait ci-dessus donne que le résultat net de ce qui se passe à bb est que

$$(68) \quad \frac{1}{4} [\Delta \mathfrak{N}_f + g(\mathfrak{N}_f : e)] l_f$$

est le trajet électronique descendant soustrait à $aa\ bb$ ou le trajet ascendant cédé à $aa\ bb$, par seconde.

Il faut noter que \mathfrak{N}_c et \mathfrak{N}_f ne sont pas nécessairement égaux; ce fait n'a cependant pas une grande importance ici, car on verra qu'au bout du compte \mathfrak{N}_c et \mathfrak{N}_f peuvent être laissés de côté dans la formule.

Bien que, pour obtenir (67) et (68), nous ayons pris $\frac{1}{4} l_c$ ou $\frac{1}{4} l_f$ comme le moyen trajet vertical des électrons après passage du bord, il faut se rappeler que, en moyenne, les électrons franchissent cette limite à mi-chemin, de sorte que le moyen trajet total après le passage est $\frac{1}{2} l_c$ ou $\frac{1}{2} l_f$. Il faut, de plus, noter que, comme le moyen mouvement *transversal* des électrons est pris égal à zéro au début de leur parcours et est supposé subir une accélération constante pendant toute la durée de leur trajet, représentée en général par $l : c$, le moyen trajet transversal est trois fois plus

grand dans la seconde moitié du mouvement que dans la première. En d'autres termes, le moyen trajet transversal dans la seconde moitié des mouvements est les trois quarts du trajet moyen des mouvements complets.

Comme le nombre des électrons descendant par *aa* ou *bb* est à peu près le même que le nombre de ceux qui remontent (car $\delta : e$ est petit en comparaison de $\Delta \mathfrak{K}$), et comme les effets des deux groupes d'électrons franchissant l'une ou l'autre limite sont additifs, nous pouvons admettre que tous les électrons qui franchissent l'une ou l'autre limite ont la même vitesse de mouvement thermique, une vitesse correspondant à la température de la limite en question.

A la limite *aa*, la moyenne accélération transversale des électrons ayant une valeur positive de $\cos \alpha$ et une vitesse c_c est

$$(69) \quad \frac{1}{2} \mathfrak{K} e c_c : m,$$

et le moyen trajet transversal d'un mouvement effectué dans l'espace de temps $l_c : c_c$ serait donc

$$(70) \quad \frac{1}{4} \frac{\mathfrak{K} e}{m} c_c \left(\frac{l_c}{c_c} \right)^2.$$

Pour les *secondes moitiés* des mouvements, le moyen trajet transversal serait, comme nous l'avons vu, les trois quarts de cette valeur, c'est-à-dire

$$(71) \quad \frac{3}{16} \frac{\mathfrak{K} e}{m} c_c \left(\frac{l_c}{c_c} \right)^2.$$

Le rapport de ce dernier trajet transversal au moyen trajet vertical des électrons dans la seconde moitié de leur mouvement, lequel trajet vertical est $\frac{1}{4} l_c$, est

$$(72) \quad \frac{3}{4} \frac{\mathfrak{K} e}{m} \frac{l_c}{c_c}.$$

Multipliant (67) (que nous considérerons maintenant comme représentant le trajet vertical descendant constitué par des secondes moitiés de mouvements et fourni à *aa bb*) par (72) et multipliant encore par e , nous obtenons comme mouvement électrique trans-

versal total communiqué par seconde à $aa\ bb$ à travers la limite aa

$$(73) \quad \frac{3}{16} \frac{\mathfrak{K} e^2}{m} \left(\Delta \mathfrak{K}_c + g \frac{\partial_c}{e} \right) \frac{l_c^2}{e_c}.$$

Cette contribution (voir fig. 11 et le texte correspondant) a une direction telle qu'elle produit ou tend à produire un effet Nernst positif dans $aa\ bb$.

Un raisonnement semblable donne

$$(74) \quad \frac{3}{16} \frac{\mathfrak{K} e^2}{m} \left(\Delta \mathfrak{K}_f + g \frac{\partial_f}{e_f} \right) \frac{l_f^2}{e_f},$$

pour le mouvement électrique transversal enlevé à $aa\ bb$ par les processus à la limite bb . Cette soustraction tend à réduire l'effet Nernst positif, ou à produire un effet Nernst négatif dans $aa\ bb$.

Par conséquent, en additionnant (73) et (74) et soustrayant (74), j'obtiens une expression corrigée pour la grandeur du trajet électrique transversal par seconde, dans notre centimètre cube de métal $aa\ bb$:

$$(75) \quad \mathfrak{A}_l(\text{tr.}) = \frac{1}{2} \mathfrak{K} \frac{\mathfrak{K} e^2}{m} \left(\frac{l_d^2 - l_a^2}{2 c_m} + a \frac{l_d^2 + l_a^2}{6 c_m^2} \right) + \frac{3}{16} \frac{\mathfrak{K} e^2}{m} \left(\Delta \mathfrak{K}_c + g \frac{\partial_c}{e} \right) \frac{l_c^2}{e_c} - \frac{3}{16} \frac{\mathfrak{K} e^2}{m} \left(\Delta \mathfrak{K}_f + g \frac{\partial_f}{e} \right) \frac{l_f^2}{e_f}$$

et ceci peut s'écrire

$$(76) \quad \begin{aligned} \mathfrak{A}_l(\text{tr.}) = & \frac{1}{2} \mathfrak{K} \frac{\mathfrak{K} e^2}{m} \left(\frac{l_d^2 - l_a^2}{2 c_m} + a \frac{l_d^2 + l_a^2}{6 c_m^2} \right) \\ & + \frac{3}{16} \frac{\mathfrak{K} e^2}{m} \left[\left(\Delta \mathfrak{K} \frac{l^2}{c} \right)_c - \left(\Delta \mathfrak{K} \frac{l^2}{c} \right)_f \right] \\ & + \frac{3}{16} \frac{\mathfrak{K} e^2}{m} \left[\left(g \frac{\partial}{e} \frac{l^2}{c} \right)_c - \left(g \frac{\partial}{e} \frac{l^2}{c} \right)_f \right]. \end{aligned}$$

Or, nous avons (voir équation 31)

$$(77) \quad \mathfrak{K} = \frac{1}{2} n(c : l),$$

et dans le cas actuel nous pouvons prendre pour n , c et l les valeurs qu'ils auraient dans une pièce de métal uniformément chauffée à la température moyenne du cube $aa\ bb$. En ce qui concerne $\Delta \mathfrak{K}_c$ et $\Delta \mathfrak{K}_f$, nous devons nous rappeler que la première expression se rapporte à une couche de métal d'épaisseur l_c dans le voisinage

de aa et la seconde à une couche d'épaisseur l_f près de bb . Nous pouvons donc poser, conformément à (77) :

$$(78) \quad \Delta \mathfrak{K}_c = l_c \times \frac{1}{2} \left(\frac{nc}{l} \right)_c = \frac{1}{2} (nc)_c$$

et

$$(79) \quad \Delta \mathfrak{K}_f = \frac{1}{2} (nc)_f.$$

Remplaçant dans (76) \mathfrak{K} et $\Delta \mathfrak{K} : c$ par ces expressions, et écrivant $2l^2$ au lieu de $l_c^2 + l_f^2$, avec omission de l'indice m , nous trouvons

$$(80) \quad \mathfrak{J}_l(\text{tr.}) = \frac{1}{4} n \frac{\mathfrak{J}c e^2}{m} \left(\frac{l_c^2 - l_f^2}{2l^2} + \frac{al^2}{3c^2} \right) + \frac{3}{32} \frac{\mathfrak{J}c e^2}{m} [(nl^2)_c - (nl^2)_f] \\ + \frac{3}{16} \frac{\mathfrak{J}c e^2}{m} \left[\left(g \frac{\mathfrak{J} l^2}{e c} \right)_c - \left(g \frac{\mathfrak{J} l^2}{e c} \right)_f \right].$$

Remarquons maintenant que $g \frac{\mathfrak{J}}{e}$ est excessivement petit par rapport à $\frac{1}{2} nc$. En effet; cette dernière expression est de l'ordre de grandeur du nombre des électrons, qui, en vertu de la vitesse c , traversent dans une des directions ou dans l'autre un plan horizontal dans la figure 10, et $g \frac{\mathfrak{J}}{e}$ est la différence, produite par le gradient de température g , des nombres des électrons qui traversent ce plan dans un sens et dans l'autre. On peut donc négliger le troisième terme de (80).

Si l'on remplace ensuite m par sa valeur numérique et que l'on mette à la place de ne^2 la valeur tirée de (35), mise au moyen de (33) sous la forme

$$(81) \quad ne^2 = 6,8 RT k_l : lc = 1,50 \cdot 10^{-21} T^{0,5} \frac{k_l}{l},$$

on obtient

$$(82) \quad \mathfrak{J}_l(\text{tr.}) = 4,15 \cdot 10^5 T^{0,5} k_l \left(\frac{l_c^2 - l_f^2}{2l^2} + \frac{al}{3c^2} \right) \mathfrak{J}c \\ + 1,56 \cdot 10^5 [(T^{0,5} k_l l)_c - (T^{0,5} k_l l)_f] \mathfrak{J}c.$$

La valeur de l , la longueur du libre parcours moyen à la température moyenne du cube $aa bb$, peut être déduite au moyen de

l'équation (51) d'observations sur les effets Hall et Ettingshausen à cette température. Afin d'obtenir pour d'autres températures une formule de l en fonction de cet l moyen, nous pouvons opérer comme suit : de (81) nous déduisons, en employant la valeur numérique de e^2 ,

$$(83) \quad l = 9,4 \cdot 10^{18} T^{0,5} k_l : n.$$

D'après ma théorie (voir le *Summary*), nous avons

$$(84) \quad n = z T^q,$$

où z et q sont des constantes pour un métal donné. En substituant cette expression de n dans (83), nous obtenons

$$(85) \quad l = 9,4 \cdot 10^{18} \frac{k_l}{z T^{(q-0,5)}}.$$

Par conséquent, si l' est le moyen trajet pour une température T' , nous avons

$$(86) \quad l' = l \frac{k_l'}{k_l} \left(\frac{T}{T'} \right)^{(q-0,5)}$$

Le second terme de (82) peut donc se mettre sous la forme

$$(87) \quad 1,56 \cdot 10^8 \frac{T^{(q-0,5)}}{k_l} l \left[\left(\frac{k_l'}{T'^{q-1}} \right)_c - \left(\frac{k_l'}{T'^{q-1}} \right)_f \right] \mathfrak{C}.$$

Pour ce qui concerne l_d et l_a , dans le premier terme de (82), il faut se rappeler que l_d est la moyenne de tous les parcours qui commencent avec un $\cos \alpha$ positif dans l'espace $aa'bb'$, tandis que l_a est la moyenne de tous les parcours qui commencent dans le même espace avec un $\cos \alpha$ négatif.

Ces deux groupes de parcours ont les mêmes points de départ, mais l_d et l_a correspondant à des températures différentes, pour lesquelles on peut prendre les températures qui existent à des hauteurs différant de celles du point de départ de la moitié du moyen trajet vertical; ce trajet peut être pris égal (à peu près) à $\frac{1}{2} l$. Donc, dans tout l'espace $aa'bb'$, dans lequel le gradient de température est g , l_d peut être égalé au libre parcours moyen à une température $T = 0,25 l g$, que nous appellerons T_d , tandis que l_a peut être égalé au libre parcours moyen à

une température $T + 0,25 \lg$, que nous appellerons T_a . La valeur de k_l à la température T_d sera appelée $(k_l)_d$ et celle à la température T_a sera appelée $(k_l)_a$.

Nous déduisons ainsi de (86)

$$(88) \quad \frac{l_d}{l} = \frac{(k_l)_d}{k_l} \frac{T^{q-0,5}}{T_d^{q-0,5}},$$

et il y a une expression analogue pour $l_a : l$.

Or, eu égard aux différences relatives, très petites, entre les grandeurs avec d et celles avec a , il est désirable de mettre les expressions pour $l_d : l$ et $l_a : l$ sous une forme différente. Écrivons donc α pour la quantité $\frac{1}{4} \lg$ et β pour l'augmentation (négative) de k_l par degré d'augmentation de température. L'équation (88) devient ainsi

$$(89) \quad \frac{l_d}{l} = \frac{k_l \left(1 - \frac{\alpha\beta}{k_l}\right)}{k_l} \frac{T^{q-0,5}}{\left[T \left(1 - \frac{\alpha}{T}\right)\right]^{q-0,5}} = \frac{1 - \frac{\alpha\beta}{k_l}}{\left(1 - \frac{\alpha}{T}\right)^{q-0,5}}.$$

En développant le dénominateur suivant la formule du binôme, il vient

$$(90) \quad \frac{l_d}{l} = \left(1 - \frac{\alpha\beta}{k_l}\right) : \left[1 - \frac{\alpha(q-0,5)}{T}\right].$$

Et, comme les termes contenant α sont très petits

$$(91) \quad \begin{aligned} \left(\frac{l_d}{l}\right)^2 &= \left(1 - \frac{2\alpha\beta}{k_l}\right) : \left[1 - \frac{2\alpha(q-0,5)}{T}\right] \\ &= \left(1 - \frac{2\alpha\beta}{k_l}\right) \times \left[1 + \frac{2\alpha(q-0,5)}{T}\right] \\ &= 1 - \frac{2\alpha\beta}{k_l} + \frac{2\alpha(q-0,5)}{T}. \end{aligned}$$

Nous avons de même

$$(92) \quad \left(\frac{l_a}{l}\right)^2 = 1 + \frac{2\alpha\beta}{k_l} - \frac{2\alpha(q-0,5)}{T},$$

de sorte que

$$(93) \quad \frac{l_a^2 - l_d^2}{2l^2} = -\frac{2\alpha\beta}{k_l} + \frac{2\alpha(q-0,5)}{T}.$$

Ceci nous permet de trouver le premier terme de l'équation (82),

les autres expressions entrant dans ce terme ne donnant aucune difficulté. L'équation (82) prend ainsi la forme finale :

$$(94) \quad \begin{aligned} \delta_l(\text{tr.}) = & 4,15 \cdot 10^3 T^{0,5} k_l \left[\frac{2\alpha(q-0,5)}{T} - \frac{2\alpha\beta}{k_l} + \frac{al}{3e^2} \right] \mathfrak{C} \\ & + 1,56 \cdot 10^5 T^{q-0,5} l \frac{1}{k_l} \left[\left(\frac{k_l^2}{T^{q-1}} \right)_c - \left(\frac{k_l^2}{T^{q-1}} \right)_f \right] \mathfrak{C}. \end{aligned}$$

Des grandeurs du second membre de (94) nous connaissons T et \mathfrak{C} par l'observation directe; l se déduit de l'équation (51), si R et P sont connus; c est donné à toute température par l'équation (33), a par l'équation (61) et les autres grandeurs se déduisent de données que l'on trouve dans mon *Summary*. Il nous est donc possible de calculer la valeur de $\delta_l(\text{tr.})$ comme facteur dans l'effet Nernst à la température T. Puis, au moyen des équations (46), (55) et (56) nous pouvons trouver Q.

L'effet Righi-Leduc. — Cet effet est le gradient de température transversal qui accompagne l'effet Nernst. L'explication physique de la relation entre les deux ressemble tellement à celle de la relation entre les effets Ettingshausen et Hall, qui a été donnée tout au long dans les pages précédentes, qu'elle peut être considérée comme évidente. Donc, si S est le coefficient de Righi-Leduc, nous pouvons écrire d'emblée la relation mathématique

$$(95) \quad S\theta = (Q - Q_l)k_l\lambda,$$

qui est tout à fait l'analogie de (50).

CONTRÔLES NUMÉRIQUES.

Des expériences que j'ai faites moi-même récemment m'ont donné pour l'or les données suivantes :

Temp.	R $\times 10^4$.	Temp.	R $\times 10^4$.
14.....	-6,49	69.....	-6,50
20.....	-6,51	75.....	-6,48
—	—	71.....	-6,47
Moyennes :	17..... -6,50	72.....	-6,48

Temp.	P × 10 ¹⁰ .	Temp.	P × 10 ¹⁰ .
17,5....	— 9,9	70.....	— 5,9
17,7....	— 9,4	70.....	— 4,0
14,6....	— 8,7	70.....	— 0,5
19,0....	— 10,3	—	—
Moyennes :	17,3.... — 9,6	70.....	— 3,5
Temp.	Q × 10 ¹ .	Temp.	Q × 10 ¹ .
23.....	— 1,72	56,5....	— 1,69
26,2....	— 1,74	56,9....	— 1,70
Moyennes :	24,6.... — 1,73	56,7....	— 1,69
Temp.	S × 10 ¹ .	Temp.	S × 10 ¹ .
24,5....	— 2,57	55,6....	— 2,18
24,7....	— 2,45	56,0....	— 2,19
Moyennes :	24,6.... — 2,51	55,8....	— 2,19

Pour expliquer les fortes fluctuations trouvées dans les valeurs de P aux températures les plus élevées, je ferai observer que, dans le voisinage de 70°, la déviation qui pouvait être observée au galvanomètre dans les conditions de l'observation était de l'ordre de 1^{mm}, alors que les déviations perturbatrices irrégulières, inévitables, étaient beaucoup plus grandes. Il a fallu des journées de travail pour obtenir les valeurs de P à 70°, données ci-dessus. On ne peut donc pas attribuer un bien grand poids à la valeur moyenne $-3,5 \times 10^{-10}$, mais il paraît certain que le coefficient d'Ettingshausen diminue considérablement lorsque la température s'élève de 17° à 70°.

Quant à la valeur de P trouvée pour les températures les plus basses, la plus petite, $-8,7 \times 10^{-10}$, fut obtenue avec un courant électrique longitudinal à peu près deux fois plus faible que celui qui donna les valeurs plus grandes; je ne pense pas, cependant, qu'il faille attacher quelque importance à ce fait. Évidemment, les faibles courants longitudinaux ne donnèrent qu'un petit gradient de température transversal; il en résulte une probabilité assez grande que les erreurs de mesure relatives seront considérables.

Je vais maintenant entreprendre le calcul des valeurs de Q et de S à 17° C. et à 70° C., en partant des valeurs de R et de P à

ces températures, afin de faire la comparaison avec les valeurs ci-dessus, trouvées par la mesure directe.

Écrivant l'équation (51) sous la forme

$$(96) \quad l = \left(\frac{P\theta}{k_l \lambda} - R \right) \frac{k T^{0,5}}{6,28},$$

j'y introduis les données suivantes :

t .	$R \times 10^3$.	$P \times 10^{10}$.	θ .	λ .	$k \times 10^6$.	$k_l \times 10^6$.	$T^{0,5}$.
17°....	-6,50	-9,6	0,700	0,472	459	32,0	17,0
70°....	-6,48	-3,5	0,752	0,557	384	26,4	18,5

Ceci donne

$$l = 7,54 \times 10^{-7} \text{ à } 17^\circ \quad \text{et} \quad l = 7,15 \times 10^{-7} \text{ à } 70^\circ,$$

ce qui est à peu près 30 fois la distance des centres de deux atomes voisins.

La valeur trouvée pour l à 70° est plus petite que celle trouvée à 17° , mais pas autant que l'exigerait l'équation (86). Je reviendrai là-dessus.

En substituant la valeur de l dans l'équation (46), on trouve

$$(97) \quad \text{A } 17^\circ \text{ C.} \quad R_l = -6,06 \cdot 10^{-4},$$

$$(98) \quad \text{A } 70^\circ \text{ C.} \quad R_l = -6,31 \cdot 10^{-4}.$$

Connaissant R , R_l et les divers k , on obtient, en employant l'équation (49) :

$$(99) \quad \text{A } 17^\circ \text{ C.} \quad R_a = -6,53 \cdot 10^{-4},$$

$$(100) \quad \text{A } 70^\circ \text{ C.} \quad R_a = -6,49 \cdot 10^{-4}.$$

Nous pouvons maintenant passer au calcul numérique de (94). Comme il n'est pas évident, par la simple inspection de cette équation, que la valeur de β_l (tr.) est proportionnelle au gradient de température longitudinal, j'emploierai tour à tour deux valeurs, 1 et 10, de ce gradient.

Je rappellerai que, d'après mon *Summary*, $q = 1,49$ et $s = 6,7$ pour l'or.

Avec $T = 290$, on a

$$k_l = 32,0 \cdot 10^{-6}, \quad \beta = -1,26 \cdot 10^{-7}, \quad l = 7,54 \cdot 10^{-7}, \quad c = 1,061 \cdot 10^7.$$

	Avec $g=1$.	Avec $g=10$.
$z = 0,25 gl$	$1,885 \cdot 10^{-7}$	$1,885 \cdot 10^{-6}$
α [voir équation (61)]....	$5,69 \cdot 10^{11}$	$5,69 \cdot 10^{12}$
1 ^{er} terme de (94).....	$9,14 \cdot 10^{-7} \mathcal{C}$	$9,14 \cdot 10^{-6} \mathcal{C}$
2 ^e »	$-6,13 \cdot 10^{-7} \mathcal{C}$	$-6,13 \cdot 10^{-6} \mathcal{C}$
$\mathcal{J}_l(\text{tr.})$	$-3,01 \cdot 10^{-7} \mathcal{C}$	$3,01 \cdot 10^{-6} \mathcal{C}$

Comme le flux longitudinal d'électrons libres a la même direction que le flux longitudinal de chaleur, le flux transversal $\mathcal{J}_l(\text{tr.})$ doit avoir une direction opposée à celle de la force pondéromotrice exercée par le champ magnétique sur un conducteur transportant un courant électrique « positif » dans le sens du flux de chaleur. Cela veut dire que $\mathcal{J}_l(\text{tr.})$ tend à produire ce qui, par définition, est appelé un effet Nernst positif; ce flux serait neutralisé ou contre-balancé lorsqu'il aurait provoqué un gradient de potentiel transversal Δ , capable lui-même de provoquer un courant \mathcal{J}_l de même intensité, mais de direction opposée. Nous avons donc la relation

$$(101) \quad \Delta \times k_l = \mathcal{J}_l(\text{tr.}).$$

Nous avons aussi, par définition, la relation

$$(102) \quad Q_l = \Delta : g \mathcal{C},$$

de sorte que nous trouvons, dans le cas concret de l'or à 17° C.,

$$(103) \quad Q_l = [\mathcal{J}_l(\text{tr.}) : k_l] : g \mathcal{C} = 0,0094.$$

Les équations (55) et (99) donnent

$$(104) \quad Q_a = -6,53 \cdot 10^{-4} \times \mathcal{J}'(k : k_a).$$

Pour l'or à 17° nous avons, conformément à mes calculs précédents, $\mathcal{J}' = 1,51$ et $k_a : k = 1,076$. On a donc

$$(105) \quad Q_a = -0,00108,$$

et l'équation (56) donne

$$(106) \quad \begin{aligned} Q &= -0,00108 \times 0,93 + 0,0004 \times 0,070 \\ &= -0,001004 + 0,00028 = -0,000724. \end{aligned}$$

L'expérience directe m'a donné comme valeurs de Q : $-0,000173$ à 24°6 et $-0,000169$ à 56°7, d'où, par extrapolation, $-0,000174$ à 17°.

Revenons maintenant à l'effet Righi-Leduc; l'équation (95) donne

$$(107) \quad S = (Q - Q_f)k_f\lambda : \theta;$$

remplaçant donc Q et Q_f par leurs valeurs ci-dessus, fournies par le calcul, et k_f , λ et θ par leurs valeurs déjà données, on trouve, à 17°C. ,

$$(108) \quad S = (-0,00035 - 0,0094)32,0 \cdot 10^{-6} \times 0,472 : 0,70 = -2,13 \cdot 10^{-7}.$$

L'expérience directe me donna comme valeur de S : $-2,51 \times 10^{-7}$ à $24^\circ,6$ et $-2,19 \times 10^{-7}$ à $55^\circ,8$; par extrapolation, nous trouvons donc $-2,59 \times 10^{-7}$ à 17° .

Voilà pour les relations numériques ⁽¹⁾ entre R et P d'une part, Q et S d'autre part, dans le voisinage de 17°C. Voyons maintenant quelles sont les relations entre ces grandeurs à 70°C. ; prenons, pour plus de facilité, le cas où $g = 1$.

Avec $T = 343$, on trouve :

$$\begin{aligned} k_f &= 26,4 \cdot 10^{-8}, & \beta &= 88 \cdot 10^{-8}, & l &= 7,15 \cdot 10^{-7}, & c &= 1,154 \cdot 10^7, \\ x &= 0,25 gl = 1,79 \cdot 10^{-7}; & a &[\text{voir éq. (61)}] &= 5,69 \cdot 10^{11}, \\ 1^{\text{er}} \text{ terme de (94)} &= 6,58 \cdot 10^{-7} \mathcal{C} & & & & \Delta_f(\text{tr.}) &= 2,16 \cdot 10^{-7} \mathcal{C}, \\ 2^{\text{e}} &= -4,42 \cdot 10^{-7} \mathcal{C} & & & & & \end{aligned}$$

De cette valeur de $\Delta_f(\text{tr.})$ à 70° , je déduis, en appliquant la

(1) Voici quelles sont les valeurs qu'au moyen de l'équation (94) j'ai trouvées en 1925 pour l'or, avec de nouvelles données, et pour le palladium (voir *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 11, juillet 1925) :

Métal.	Temp.	$R \times 10^8$		$P \times 10^8$		$Q \times 10^8$		$S \times 10^8$	
		Obs.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.		
Or.....	25°	-704	-1,05	-490	-181	-192	-300		
	55	-699	-0,69	-300	-181	-205	-264		
Palladium.	25	-844	+17,3	+243	+327	-119	-48,7		
	45	-855	+19,3	+269	+326	-122	-41,4		
	65	-843	+22,5	+314	+334	-125	-38,0		

Je préfère admettre, puisque je ne puis pas ignorer la difficulté, que pour une raison ou une autre, l'expression (46), que j'ai obtenue pour R_l , est fautive.

Je suis arrivé à cette expression en supposant tacitement que l'intensité du champ magnétique auquel les électrons sont soumis à l'intérieur du métal est la même que celle du champ en dehors du métal, où la mesure de \mathcal{K} est faite. Or, j'essaierai de modifier cette expression d'une façon tout à fait arbitraire, en introduisant un facteur ζ , fonction de la température, attaché à l , de sorte que nous aurons

$$(109) \quad R_l = - (6,28 \zeta l) : k T^{0,5}.$$

Je supposerai que ζ a la valeur 1 à 17° et que cette valeur augmente régulièrement à mesure que la température s'élève, de manière à devenir 1,36 — c'est-à-dire 0,95 : 0,7 — à 70°, ceci étant le rapport de la valeur de l à 70°, donnée par l'équation (96), à celle que l'équation (86) donnerait pour cette même température. Je pose donc

$$(110) \quad \zeta = 1 + 0,0068(T - 290).$$

Sans en fournir la preuve, je dirai que, dans ces conditions, la première parenthèse de l'équation (94) devient, pour 17° C.,

$$(111) \quad \left(\frac{\zeta_l - \zeta_a}{2} + \frac{2 \zeta a (g - 0,5)}{T} - \frac{2 \zeta a \beta}{k_l} + \frac{\zeta a l}{3 c^2} \right),$$

et la seconde devient

$$(112) \quad \left[\left(\frac{\zeta k_l^2}{T^{2-1}} \right)_c - \left(\frac{\zeta k_l^2}{T^{2-1}} \right)_f \right].$$

Par suite de ce changement on a, pour $T = 290$ et $g = 1$,

$$\mathfrak{A}_l(\text{tr.}) = 4,47 \cdot 10^{-7} \mathcal{K}, \quad Q_l = 0,0140$$

et

$$(113) \quad Q = -0,001004 + 0,00098 = -0,000024,$$

ce qui est à peu près le septième de la valeur de Q directement mesurée.

La moyenne des deux valeurs calculées, données par les équations (106) et (113), est $-0,000187$, à comparer avec la

valeur $-0,000174$, trouvée par une petite extrapolation depuis la région de la mesure directe. On ne doit, évidemment, pas attacher beaucoup d'importance à cette concordance, vu la différence relativement grande entre les deux valeurs calculées.

La valeur de S que l'on obtient en partant des nouvelles valeurs de Q et Q_l est $-3,02 \times 10^{-7}$.

Pour le cas où $T = 343$, j'obtiens maintenant

$$\delta_l(\text{tr.}) = 3,47 \cdot 10^{-7} \mathcal{C}, \quad Q_l = 0,0094$$

et

$$Q = -0,000837 + 0,000658 = -0,00018.$$

La valeur de S obtenue avec ces valeurs de Q et Q_l est maintenant $-2,0 \times 10^{-7}$.

RÉSULTATS OBTENUS AVEC LE NICKEL.

Le nickel, un métal pour lequel j'ai moi-même mesuré, au cours de la dernière année, R , P , Q et S à diverses températures, m'a donné des résultats semblables à ceux donnés par l'or. Pour le nickel aussi, je dois introduire un facteur ζ , augmentant avec la température. Et même, pour le nickel, ce ζ augmente beaucoup plus rapidement que pour l'or. Il est probable que dans le cas du nickel nous avons affaire aux propriétés magnétiques spéciales de ce métal, propriétés dont je n'ai pas essayé de tenir compte dans ma formule (46) pour R_l .

Introduisant le facteur ζ , j'obtiens pour le nickel, en faisant les calculs à partir des valeurs observées de R et P , une valeur positive de Q , le terme avec l dans l'équation (56) étant plus grand que le terme avec a , mais la valeur calculée de S est négative. Dans les deux cas, ces valeurs calculées ont le bon signe, mais la valeur calculée de Q est deux à trois fois plus grande et la valeur calculée de S trois à quatre fois plus grande que la valeur correspondante fournie par l'expérience.

Je ne donne pas de détails pour le nickel, en partie pour ne pas allonger encore plus mon rapport, en partie aussi parce que je dois contrôler mes calculs, mes recherches sur l'or, plus récentes que celles sur le nickel, m'en ayant appris la nécessité. Je crois cependant que cette révision ne modifiera pas sérieusement le

caractère général des résultats, mentionnés ci-dessus, auxquels je suis arrivé pour le nickel.

CONCLUSION.

Après avoir achevé mes travaux sur le nickel, je me propose d'examiner le platine ou le palladium.

Évidemment, la théorie que je viens d'exposer dans les pages précédentes est encore dans un état imparfait, même pour les métaux dont je me suis spécialement occupé. Elle ne tient, par exemple, pas compte des différences des chemins libres ni des différences de vitesse à une température donnée. Plus important encore, peut-être, est le fait qu'elle n'envisage pas les changements de k_t , k_a , θ , etc., par suite de l'aimantation.

Si cette théorie des effets transversaux pouvait avoir quelque succès sous sa forme actuelle, ce succès plaiderait en faveur de la conception des conductions électrique et thermique sur laquelle elle est basée.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. HALL.

M. LANGEVIN. — Revenant sur la question de la dissociation (remarque de MM. Lindemann et Léon Brillouin) je voudrais préciser la question fondamentale du nombre des électrons libres qui participent au mouvement thermique. Je suppose que chaque atome peut perdre *un* électron. Alors, si n_0 est le nombre des atomes, et n celui des électrons libres, on aura

$$\frac{n}{n_0} = e^{-\frac{q}{kT}},$$

si q est la chaleur de dissociation d'un électron. Posons $\frac{q}{kT} = x$. La chaleur spécifique c du métal se composera d'une partie

$$c_0 = 3kn_0,$$

provenant de l'agitation thermique des atomes et de leur énergie potentielle (cette partie correspond à la loi de Dulong et Petit), d'une partie

$$\frac{3}{2}kn = \frac{3}{2}kn_0 e^{-x},$$

due aux électrons libres, et d'une partie

$$q \frac{dn}{dT} = kn_0 x^2 e^{-x},$$

qui trouve son origine dans le changement de la dissociation avec la température.

L'excès relatif de la chaleur spécifique sur la chaleur de Dulong et Petit est donné par

$$\frac{c - c_0}{c_0} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{2}{3} x^2 \right) e^{-x}.$$

Admettons que cet excès, à 1000°, ne dépasse pas 5 à 6 pour 100;

nous savons alors que

$$\left(1 + \frac{2}{3}x^2\right)e^{-x} < 0,11.$$

Cette fonction est constamment décroissante. L'inégalité donne $x > 5$ à 1000° , d'où, à la température ordinaire, $x > 17$, donc $\frac{n}{n_0} < e^{-17}$, c'est-à-dire 10^{-7} . Il y aurait donc un électron libre pour 10 millions d'atomes. On peut déduire de là une limite pour q , $q > 0,5$ volt, ce qui correspondrait à l'énergie nécessaire pour faire sortir un électron de l'intérieur d'un atome dans le métal. Le nombre trouvé pour n limite inférieurement le libre parcours : j'arrive à un libre parcours de 4^{cm} dans le cuivre. Cela semble bien éliminer les électrons libres.

M. HALL. — J'ai employé d'autres équations pour la chaleur d'ionisation, le nombre d'électrons dissociés en fonction de la température, etc.

M. LORENTZ fait quelques remarques sur les théories dualistes de l'électricité. Dans les anciennes théories de la conductibilité métallique, on imaginait souvent un courant double, les électricités positive et négative se déplaçant en directions opposées. Mais cela donne lieu à de grandes difficultés qui ont été maintes fois signalées. On doit forcément admettre que, dans un métal traversé par un courant, les électrons négatifs seuls peuvent parcourir de grandes distances.

Cependant, le double signe que peut avoir l'effet Hall fait penser à l'existence de deux mécanismes différents et plus ou moins opposés. M. Hall les a trouvés en supposant que, dans certains cas, les électrons associés et les électrons libres se meuvent en sens inverse. Peut-être l'image qu'il nous présente de cette façon pourra-t-elle être généralisée.

Du reste, je voudrais faire ressortir que M. Hall a considéré les quatre effets transversaux qu'on observe dans un champ magnétique et qu'il a pu calculer les coefficients de deux de ces effets en partant de ceux des deux autres.

Effet.	Diff. de pot.	transv.	produite par cour.	électr. long.	Coeffic.
1. Hall.	de temp.	»	»	électr. »	R
2. v. Ettingshausen.	de pot.	»	»	therm. »	P
3. Nernst.	de temp.	»	»	therm. »	Q
4. Righi-Leduc.	de temp.	»	»	therm. »	S

Signification des coefficients. — Considérons une plaque métallique rectangulaire placée normalement aux lignes de force du champ magnétique H. Choisissons dans la plaque une direction longitudinale positive I et désignons par I (cas 1 et 2) le courant électrique et par W (cas 3 et 4) le courant thermique longitudinal. Soit II la direction transversale positive, choisie de telle manière qu'on passe de I à II par une rotation de 90° dans le sens des courants d'Ampère qui produisent le champ H. Une différence de potentiel ΔV (cas 1 et 3) ou une différence de température ΔT (cas 2 et 4) entre les bords de la plaque sera nommée positive si V ou T augmente dans la direction II. Alors, si l'on représente par d l'épaisseur de la plaque et par s la conductibilité thermique du métal, on a pour les quatre cas :

$$R = \frac{d \Delta V}{IH}, \quad P = \frac{d \Delta T}{IH},$$

$$Q = \frac{sd \Delta V}{WH}, \quad S = \frac{sd \Delta T}{WH}.$$

M. HALL. — Mes formules m'ont permis de déduire les valeurs de Q et de S de celles de R et de P. Malheureusement, Q se présente comme la différence de deux termes du même ordre de grandeur.

M. LORENTZ. — M. Bridgman et moi, nous avons tâché, indépendamment l'un de l'autre, de trouver une relation entre les effets v. Ettingshausen et Nernst, et M. Bridgman peut y ajouter d'autres relations encore entre les divers coefficients. Il voudra bien d'abord nous exposer ses résultats.

M. BRIDGMAN. — Je commencerai par l'effet Nernst. Il y a entre les bords de la plaque une différence de potentiel

$$(1) \quad \Delta V = Q \frac{WH}{sd}$$

et si les bords sont reliés par un fil, il s'établira un courant électrique transversal i (positif si, dans la plaque, il a la direction II). Le travail de la force électromotrice [qui, dans l'absence d'un circuit extérieur, peut donner lieu à la différence de potentiel (1)] sera, par unité de temps,

$$(2) \quad i \Delta V.$$

On trouve la source de ce travail en tenant compte de l'effet v. Etingshausen produit par le courant i . Cet effet consiste en une différence de température

$$(3) \quad \delta T = P \frac{iH}{d}$$

entre les points où le courant de chaleur W (que je considérerai comme positif) entre dans la plaque et en sort. Si δT est positif, cela veut dire que la température s'élève au premier de ces points (parce que, si l'on tourne des lignes qui ont d'abord des directions I et II, de manière à faire coïncider la première avec II, la deuxième sera opposée à I). Ainsi la quantité de chaleur W passe d'un point où la température est T à un autre où elle est $T - \delta T$ et l'on peut considérer le travail (2) comme celui d'une machine thermique fonctionnant entre les températures T et $T - \delta T$ et dans laquelle la quantité de chaleur W est dépensée à la température T . La thermodynamique donne pour ce dernier travail

$$\frac{W \delta T}{T}.$$

En égalant cette expression à (2), tenant compte des formules (1) et (3), on obtient la relation cherchée

$$(4) \quad Q = \frac{S}{T} P.$$

Quant aux autres relations dont M. Lorentz vient de parler, Moreau a obtenu la formule

$$Q = \frac{\sigma}{\rho} R,$$

dans laquelle ρ représente la résistance électrique spécifique du

métal et σ le coefficient de l'effet Kelvin, et j'ai trouvé l'équation

$$P = \frac{\sigma T}{s} S.$$

Ces formules (1) nous permettent d'exprimer les coefficients P et S aussi au moyen du coefficient de l'effet Hall :

$$P = \frac{\sigma T}{s \rho} R, \quad S = \frac{1}{\rho} R.$$

M. LORENTZ. — Le raisonnement dont je me suis servi pour trouver la relation entre les coefficients P et Q est différent de celui de M. Bridgman; aussi n'ai-je pas trouvé le même résultat.

Soient OX et OY des axes de coordonnées dans les directions qui ont été désignées par I et II, l la longueur et b la largeur de la plaque métallique, x_1 et $x_2 = x_1 + l$ les valeurs extrêmes de la coordonnée x , y' et $y'' = y' + b$ celles de y . Les indices 1 et 2 serviront à distinguer les grandeurs qui se rapportent aux bords x_1 et x_2 .

Des courants électriques ou thermiques traversant la plaque dans une des deux directions seront rapportés à l'unité de longueur d'une ligne perpendiculaire à leur direction. Ainsi, un courant électrique i dans la direction OX veut dire que, par unité de longueur d'une ligne parallèle à OY, une section de la plaque normale à OX est traversée par la quantité d'électricité i . Cela posé, on peut dire que l'effet v. Ettingshausen consiste en ceci, qu'un courant électrique i dans la direction nommée donne lieu à un courant thermique αi suivant OY. Le coefficient α est relié à P par la formule

$$(5) \quad \alpha = sHP.$$

On s'en assure en remarquant que $I = bi$ et que, dans l'expérience de v. Ettingshausen, la différence ΔT aura atteint sa valeur maxima lorsque le courant thermique de conduc-

(1) Voir, pour la déduction de ces formules et pour leur comparaison avec les expériences : BRIDGMAN, *The connections between the four transverse galvanomagnetic and thermomagnetic phenomena* (*Phys. Review*, déc. 1924, p. 614).

tion $-\frac{sd\Delta T}{b}$, qui en résulte, est égal et opposé au courant αi . De ce qui vient d'être dit, on déduit facilement qu'un courant électrique i dans la direction OY sera accompagné d'un courant thermique

$$(6) \quad -\alpha i$$

suivant OX. Dans le calcul suivant, il s'agira de ce cas.

Quant à l'effet Nernst, il revient à ceci, qu'un gradient de température $\frac{dT}{dx}$ produit une force électromotrice

$$(7) \quad \beta \frac{dT}{dx}$$

dans la direction OY. Le coefficient β a la valeur

$$(8) \quad \beta = -HQ.$$

En effet, dans l'expérience de Nernst, on a

$$W = -sb d \frac{dT}{dx}$$

et, si les bords de la plaque sont isolés,

$$\Delta V = \beta b \frac{dT}{dx}.$$

Supposons maintenant qu'il n'y ait pas de courant électrique dans la direction de OX, mais qu'il y ait un gradient de température dans cette direction, la température T étant maintenue constante, comme une fonction continue arbitrairement choisie de x , non seulement aux bords x_1 et x_2 , mais en chaque point de la plaque. Si, dans ces conditions, des électrodes reliées par un circuit extérieur sont appliquées aux bords y' et y'' , les forces électromotrices (7) donneront lieu à un courant électrique.

Par un réglage convenable des résistances dans les électrodes, et éventuellement par l'introduction de forces électromotrices dans la direction OX, on peut faire en sorte que ce courant soit partout dans la direction de OY. Son intensité i peut dépendre de la coordonnée x et, comme les propriétés du métal peuvent

varier avec la température, il en pourra être de même des coefficients α et β .

Il est facile, maintenant, de dresser le bilan de l'énergie. Pour une bande parallèle à OY et de largeur dx , le travail des forces électromotrices est donné par

$$\beta bi \frac{dT}{dx} dx$$

et la différence entre les quantités de chaleur que le courant (6) fait passer à travers les deux côtés est

$$(9) \quad -b \frac{d}{dx} (\alpha i) dx.$$

Pour maintenir la température constante, on doit donc communiquer à cette bande une quantité de chaleur égale à la somme de ces deux expressions. On doit, en outre, communiquer aux deux bords x_1 et x_2 des quantités de chaleur qui sont respectivement

$$(10) \quad -b(\alpha i)_1 \quad \text{et} \quad +b(\alpha i)_2.$$

La somme algébrique de toutes les quantités de chaleur qu'on doit fournir au métal doit être égale au travail total des forces électromotrices. Il en est bien ainsi, parce qu'on obtient 0 en combinant les expressions (10) avec l'intégrale de (9) entre les limites x_1 et x_2 .

Pour appliquer la seconde loi de la thermodynamique, on n'a qu'à évaluer à 0 la somme de toutes les quantités de chaleur en question, après division de chacune d'elles par la température correspondante. Cela nous donne

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{\beta i}{T} \frac{dT}{dx} dx - \int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{T} \frac{d}{dx} (\alpha i) dx + \left(\frac{\alpha i}{T} \right)_2 - \left(\frac{\alpha i}{T} \right)_1 = 0,$$

et, après intégration par parties dans le deuxième terme,

$$\int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{\beta}{T} - \frac{\alpha}{T^2} \right) i \frac{dT}{dx} dx = 0.$$

Cela exige

$$\beta = \frac{\alpha}{T},$$

ou bien, en vertu de (5) et de (8),

$$Q = -\frac{\sigma}{T} P,$$

ce qui se distingue par le signe du second membre de la formule (4) trouvée par M. Bridgman.

Du reste, on aurait pu prévoir que, posant le problème comme je viens de le faire, on n'arriverait pas à l'égalité de signe des coefficients P et Q, égalité qui a été trouvée par M. Bridgman et que les expériences confirment. En effet, le raisonnement dont je me suis servi est exactement analogue à celui par lequel on déduit la relation entre les courants thermo-électriques et l'effet Peltier. Cette relation est telle que, précisément par l'effet Peltier qu'il produit, un courant tend à faire disparaître la différence de température à laquelle il est dû; le courant tend à affaiblir la cause qui le produit.

On pouvait s'attendre à trouver un résultat analogue dans le cas des effets transversaux dont il s'agit maintenant; le courant Nernst produit par une certaine différence de température devait avoir pour effet, par le phénomène v. Ettingshausen dont il est accompagné, de diminuer cette différence. On voit facilement que cela exige que les signes de P et de Q soient opposés.

Une nouvelle étude du problème ⁽¹⁾ m'a fait voir ce qu'on doit changer aux considérations précédentes pour obtenir l'égalité des signes algébriques des coefficients P et Q. Voici ces modifications :

1. J'imagine qu'un courant thermique peut être produit non seulement par un gradient de température, mais aussi par ce que j'appellerai une « force thermomotrice ». En multipliant une telle force par sd , on trouvera le courant thermique qu'elle fait naître.

2. Dans l'effet Nernst la cause proprement dite n'est pas le gradient de température $\frac{dT}{dx}$, mais plutôt le courant thermique longitudinal. Un courant thermique w dans la direction de OX

(1) Ce qui suit a été ajouté après la discussion.

provoque une force électromotrice.

$$(11) \quad \mu w$$

suivant OY.

3. D'autre part, dans le phénomène de v. Ettingshausen, l'effet primaire consiste dans l'apparition d'une force thermomotrice transversale. Un courant électrique i dans la direction de OX donne lieu à une force thermomotrice νi parallèle à OY. Il s'ensuit qu'un courant i dans cette dernière direction aura pour effet une force thermomotrice

$$(12) \quad -\nu i$$

suivant OX.

4. Entre les coefficients μ et ν et les coefficients α , β , introduits précédemment, on a les relations

$$\mu = -\frac{\beta}{sd}$$

(parce que, dans l'expérience de Nernst, le gradient $\frac{dT}{dx}$ est accompagné du courant thermique $-sd \frac{dT}{dx}$), et

$$\nu = \frac{\alpha}{sd}$$

(puisque, dans l'expérience de v. Ettingshausen, le courant thermique αi exige une force thermomotrice $\frac{\alpha i}{sd}$).

Combinées avec (8) et (5), ces formules nous donnent

$$(13) \quad \mu = \frac{H}{sd} Q, \quad \nu = \frac{H}{d} P.$$

5. Supposons maintenant que, dans l'expérience de Nernst, il y ait d'abord, avant l'excitation de l'électro-aimant, un courant thermique w uniforme dans la direction de OX, ce courant étant dû entièrement à des forces thermomotrices, et la température T étant partout la même. Après l'excitation du champ H , nous

aurons la force électromotrice (11), et s'il y a un circuit transversal fermé, la plaque sera traversée par un courant électrique, que nous pouvons supposer être dans la direction de OY, l'intensité i dépendant seulement de x .

Ce courant provoquera la force thermomotrice (12), qui pourrait être contre-balancée par un gradient de température de la même grandeur. Nous supposons qu'elle produit réellement ce gradient, c'est-à-dire que la température est changée de T en $T + \tau$, avec la condition

$$(14) \quad \frac{d\tau}{dx} = -vi.$$

La force (12) ne change donc rien au courant thermique original w . Nous maintenons ce courant absolument constant en modifiant convenablement les forces thermo-électriques auxquelles il est dû, de manière à compenser la modification dans leur action qui pourrait résulter du changement de la conductibilité thermique s avec la température.

6. Pour la bande de largeur dx , le travail de la force électromotrice (11) est

$$\mu biv dx,$$

et comme le courant w est le même des deux côtés, il est nécessaire, pour avoir un état stationnaire, de fournir à la bande une quantité de chaleur représentée par cette même expression. En outre, les quantités de chaleur bw et $-bw$ devront être communiquées respectivement aux bords x_1 et x_2 .

7. Appliquant la seconde loi, nous pouvons conclure maintenant que

$$\frac{w}{T + \tau_1} - \frac{w}{T + \tau_2} + \int_{x_1}^{x_2} \frac{\mu iw}{T + \tau} dx = 0.$$

D'après la formule (14) les valeurs de τ peuvent être considérées comme étant de l'ordre de grandeur de v . Par conséquent, τ sera très petit en comparaison de T et, si l'on néglige les termes qui sont du second ordre par rapport aux effets transversaux, on pourra omettre les termes contenant τ_1^2 , τ_2^2 , τ^2 et $\mu\tau$. La dernière équation prend donc la forme (après division par le facteur

constant w)

$$-\frac{\tau_1}{T^2} + \frac{\tau_2}{T^2} + \int_{x_1}^{x_2} \frac{\mu i}{T} dx,$$

ou bien, parce qu'en vertu de (14)

$$\begin{aligned} \tau_2 - \tau_1 &= - \int_{x_1}^{x_2} \nu i dx, \\ \int_{x_1}^{x_2} (-\nu + \mu T) i dx &= 0. \end{aligned}$$

Cela nous donne enfin, eu égard à (13),

$$\begin{aligned} \nu &= \mu T, \\ Q &= \frac{\kappa}{T} P, \end{aligned}$$

ce qui est exactement le résultat de M. Bridgman. On verra facilement que mon dernier raisonnement est, au fond, identique à celui dont il s'est servi. On remarquera aussi que, d'après les considérations précédentes, on peut dire que le courant de l'effet Nernst tend à affaiblir la cause qui le produit; seulement, on doit entendre par « cause » non pas la différence de température, mais le courant thermique.

En somme, il s'agit ici de questions assez délicates, et la forme sous laquelle je les ai traitées, est sans doute artificielle et peu satisfaisante. Cela montre de nouveau les difficultés qu'on rencontre quand on veut appliquer la seconde loi de la thermodynamique à des phénomènes dans lesquels un effet irréversible, la conduction de la chaleur, a une part essentielle.

MM. LORENTZ, LANGEVIN, BAUER et DEBYE reviennent sur la question de savoir comment, particulièrement dans l'expérience de M. Kamerlingh Onnes, avec une sphère supraconductrice, les forces par lesquelles le champ extérieur agit sur les électrons sont transmises à la matière (1). M. Lorentz insiste sur l'absence évidente d'une précession du système de courants existant dans la sphère ou, ce qui revient au même, l'absence d'un effet Hall.

(1) Voir à ce sujet les paragraphes 32 à 34, qui ont été ajoutés au rapport de M. Lorentz.

C'est ce qui a fait penser à un mouvement des électrons dans des canaux fixes. La pression qu'ils exercent sur les parois servirait à la transmission dont il s'agit.

M. JOFFÉ. — Il n'est pas nécessaire d'imaginer des canaux fixes. Il suffit que les électrons décrivent des trajectoires quantifiées s'étendant sur de longues rangées d'atomes. Dans ce mouvement, ils exerceront sur les noyaux des forces transversales qui joueront le rôle d'une pression contre la paroi d'un canal.

M. LORENTZ. — Je suis d'accord avec vous, mais je voudrais voir un peu plus clairement comment cette limitation à des orbites quantifiées peut empêcher tout mouvement précessionnel.



LA

PROPAGATION DES IMPULSIONS

D'UN RAYONNEMENT

PAR MM. A. JOFFÉ ET N. DOBRONRAVOFF

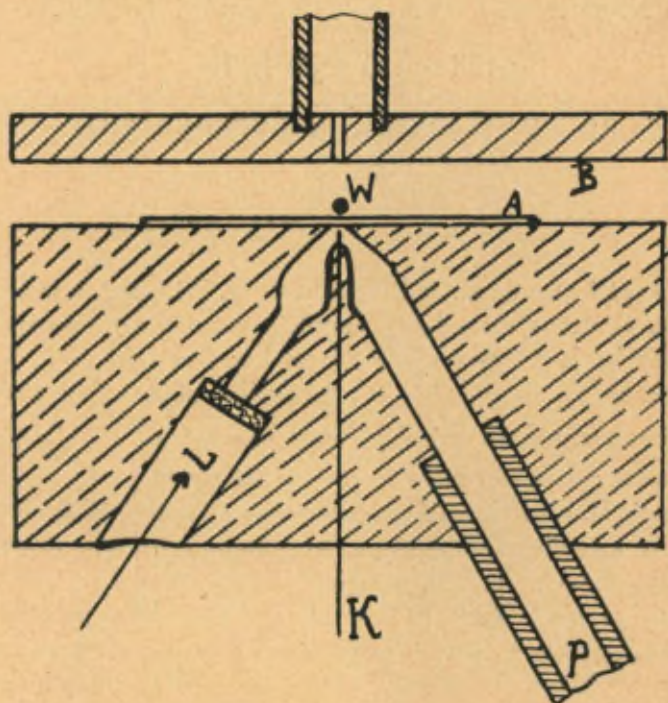
Les expériences de M. de Broglie et de M. Widdington montrent que les électrons secondaires expulsés par un rayonnement de Röntgen de la fréquence ν reçoivent une énergie égale à $h\nu$. C'est la même énergie qui est nécessaire pour qu'un électron primaire franchissant une différence de potentiel $V = \frac{h\nu}{e}$ puisse créer ce rayonnement dans le tube de Röntgen.

D'après M. Einstein, la concordance entre l'énergie d'un électron primaire et celle d'un électron secondaire peut être expliquée par l'hypothèse de la concentration des quanta de lumière. Cette supposition n'est d'ailleurs pas la seule possible, puisqu'il se peut toujours que l'énergie $h\nu$ soit accumulée par l'électron secondaire aux dépens d'un grand nombre des impulsions qui constituent le rayonnement compliqué d'un tube de Röntgen. Il était désirable, à ce point de vue, d'étudier le même phénomène provenant des impulsions de Röntgen séparées.

En collaboration avec M. N. Dobronravoff, j'ai essayé de réaliser cette expérience de la manière suivante :

Nous avons construit (voir figure ci-jointe) un petit appareil en ébonite (8^{mm} de diamètre) avec un fil d'aluminium K (0^{mm},2) comme cathode et une feuille d'aluminium A (0^{mm},01 d'épaisseur) comme anticathode; la distance entre K et A était de 0^{mm},2. La lumière ultraviolette entrant par la fenêtre L tombait sur le fil K et expulsait les électrons. D'après l'intensité de la lumière, le courant photo-électrique contenait de 10^2 à 10^5 électrons par

seconde. Ces électrons, après avoir franchi une différence de potentiel de 10 000 volts entre K et A, donnent un nombre d'impulsions röntgeniennes qui est toujours plus petit que le nombre des électrons. Par suite, nous pouvons supposer que l'anticathode A donne de 1 à 10^3 impulsions par seconde.



En tout cas, le laps de temps entre deux impulsions successives est plus grand que 10^{-3} sec., beaucoup plus qu'il n'est nécessaire pour que l'équilibre des électrons soit rétabli dans un atome troublé par les impulsions précédentes.

On peut donc considérer les impulsions séparées comme si elles étaient indépendantes.

Pour observer l'expulsion des électrons par ces impulsions, nous nous sommes servis de la même méthode que j'ai employée en 1912-1913 pour étudier pour la première fois l'effet photo-électrique élémentaire, et qui est la méthode de Millikan. Un petit grain de bismuth W était équilibré par des forces électriques

dans un condensateur AB et placé à une distance de $0^{\text{mm}}, 2$ de l'anticathode A, de sorte que l'angle sous lequel le grain était vu de l'anticathode était de la grandeur de 10^{-4} .

Chaque fois qu'un électron était expulsé par les impulsions venant de l'anticathode, l'équilibre du grain W était dérangé; sa charge positive s'agrandissait et l'on observait un mouvement du grain vers l'électrode B. Ce phénomène ne se présentait jamais lorsque l'éclairage de la cathode K ou le champ électrique dans le tube étaient suspendus.

Pendant que l'irradiation de la cathode donnait à peu près 10^4 électrons primaires par seconde, nous avons observé des électrons secondaires perdus par le grain W dans des intervalles de temps très différents, mais de l'ordre de grandeur de 30 minutes.

Avant chaque expérience, le grain était chargé positivement par l'effet photo-électrique, afin que la lumière visible et les ions positifs du milieu environnant (air ou hydrogène) ne pussent pas augmenter sa charge ni altérer l'observation des impulsions de Röntgen. Il fallait une énergie absorbée de plusieurs volts pour enlever une charge négative au grain.

Il n'y a pas beaucoup de possibilités différentes d'expliquer nos expériences. Si nous admettons que l'énergie $h\nu$ reçue par l'électron secondaire est donnée par le rayonnement absorbé, il est presque nécessaire de supposer que cette énergie provient d'une seule impulsion, et puisque toute l'énergie perdue pendant le choc d'un électron contre l'anticathode A est entièrement retrouvée dans l'angle 10^{-4} occupé par le grain W, il en faut conclure que l'énergie d'une seule impulsion est concentrée en un endroit bien précis et n'est pas distribuée dans l'angle entier de 4π ; c'est l'hypothèse des quanta de lumière d'Einstein.

L'autre supposition possible, celle d'une accumulation de l'énergie $h\nu$ pendant 30 minutes par de petites portions, chaque centième de seconde, est en désaccord complet avec nos connaissances sur le temps nécessaire pour que l'équilibre normal soit rétabli, ce temps étant de 10^{-7} sec.

Il est bien peu probable qu'un atome accumulant pendant 30 minutes l'énergie $h\nu$ ne l'émette pas pendant tout ce temps, si la fréquence ν n'a rien à voir avec une de ces fréquences propres ν_0 .

Si l'on veut reconnaître la loi de la conservation de l'énergie

pour un phénomène élémentaire comme une transformation de l'énergie rayonnante en énergie d'un électron, nos expériences, mises en rapport avec celles de MM. de Broglie et de Widdington, nous amènent à conclure que l'énergie d'une seule impulsion est toujours émise dans un endroit seulement. Nos résultats sont d'accord avec un cas analogue observé par M. Wilson et publié dans les *Proceedings Royal Society*, août-septembre 1923.

Mais nos expériences ne sont pas concluantes si l'on rejette la loi de la conservation de l'énergie pour un fait élémentaire, en ne la considérant que comme une loi statistique.

Une autre méthode d'observation des électrons secondaires serait préférable, la méthode de Wilson. On pourrait observer les électrons venant d'un angle de 10^{-1} au lieu de 10^{-4} et mesurer en même temps leurs énergies. Mais nous n'avons pas encore réussi à vaincre toutes les difficultés expérimentales.

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
Notice nécrologique.....	V
Quatrième Conseil de Physique.....	VII
H.-A. LORENTZ, Application de la théorie des électrons aux propriétés des métaux.....	1
Discussion.....	46
P.-W. BRIDGMAN, Rapport sur les phénomènes de conductibilité dans les métaux et leur explication théorique.....	67
Discussion.....	115
O.-W. RICHARDSON, Encore une théorie de la conductibilité métallique.....	135
Discussion.....	147
W. ROSENHAIN, La structure interne des alliages.....	155
Discussion.....	180
Witold BRONIEWSKI, Résistance électrique et dilatation des métaux.....	185
Discussion.....	210
A. JOFFÉ, La conductibilité électrique des cristaux.....	215
Discussion.....	246
KAMERLINGH ONNES, Nouvelles expériences avec les supra conducteurs.....	251
Discussion.....	282
Edwin H. HALL, La conduction métallique et les effets transversaux du champ magnétique.....	303
Discussion.....	350
A. JOFFÉ et N. DOBRONRAVOFF, La propagation des impulsions d'un rayonnement.....	363



PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie},

78400 Quai des Grands-Augustins, 55.



GAUTHIER-VILLARS & C^o

Imprimeurs-Éditeurs

55, Quai des Grands-Augustins, PARIS (6^e)

Tél. : FLEURUS 50-44 et 50-45.

R. C. Seine 22520

Envoi dans toute la France et l'Union postale contre chèque ou valeur sur Paris.
Frais de port en sus. (Chèques postaux : Paris 29323.)

Majoration 40% en sus.

La Structure de la Matière

RAPPORTS ET DISCUSSIONS

DU

CONSEIL DE PHYSIQUE

Tenu à Bruxelles du 27 au 31 Octobre 1913

SOUS LES AUSPICES DE

L'INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY

Publiés par la

Commission administrative de l'Institut et MM. les Secrétaires du Conseil

Un vol. in-8 (25-16) de XII-324 p., avec 11 fig.; 1921. Broché . . . 30 fr.

SOLVAY.



GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}

Imprimeurs-Éditeurs

55, Quai des Grands-Augustins, PARIS (6^e)

Tél. : FLEURUS 50-14 et 50-15.

B. C. Seine 22520

Envoi dans toute la France et l'Union Postale, contre chèque ou valeur sur Paris.
Frais de port en sus. (Chèques-postaux : Paris 29.323).

Majoration 40% en sus.

Atomes et Electrons

RAPPORTS ET DISCUSSIONS

DU

CONSEIL DE PHYSIQUE

Tenu à Bruxelles du 1^{er} au 6 Avril 1921

SOUS LES AUSPICES DE

L'INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY

Publiés par la

Commission administrative de l'Institut et MM. les Secrétaires du Conseil

Un vol. in-8 (25-16) de 274 pages avec fig. : 1923 20 fr.



GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}

Imprimeurs-Éditeurs

55, Quai des Grands-Augustins, PARIS (6^e)

Tél. : FLEURUS 50-14 et 50-15.

R. C. Seine 22520

Envoi dans toute la France et l'Union postale contre chèque ou valeur sur Paris.
Frais de port en sus. (Chèques postaux : Paris 29323.)

Majoration 40 % en sus

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE
COLLECTION DE MÉMOIRES RELATIFS A LA PHYSIQUE
DEUXIÈME SÉRIE

Les idées modernes

SUR LA

Constitution de la Matière

CONFÉRENCES FAITES EN 1912

PAR

E. BAUER, A. BLANC, E. BLOCH, M^{me} P. CURIE, A. DEBIERNE,
L. DUNoyer, P. LANGEVIN, J. PERRIN, H. POINCARÉ, P. WEISS.

— ■ —

In-8 (25-16) de iv-371 pages, avec 51 fig. : 1913 24 fr.

Tous les Travaux de Typographie
scientifique et commerciale

CATALOGUES INDUSTRIELS
✻ ÉDITIONS D'ART ✻

Gauthier-Villars et C^{ie}

55, Quai des Grands-Augustins — PARIS (6^e)

Tél. : Fleurus 50-14 et 50-15

R. C. Seine 22520

IMPRIMEURS-ÉDITEURS

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
DU BUREAU DES LONGITUDES
DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
DE L'OBSERVATOIRE DE PARIS

Tous les Travaux de Photogravure
trait, simili, couleur

REPRODUCTION D'OUVRAGES ANCIENS
✻ PAR PROCÉDÉ SPÉCIAL ✻

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS et C^{ie}

55, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, PARIS (6^e)

Envoi dans toute l'Union postale contre mandat-poste ou valeur sur Paris
Frais de port en sus (Chèques postaux : Paris 29322), R. C. de la Seine 22.520.

Majoration 40 %, en sus

- GÉRARD (Eric)**, Directeur de l'Institut électrotechnique Montefiore. —
Leçons sur l'électricité, professées à l'Institut électrotechnique. 9^e édition, revue et mise à jour. 4 vol. in-8 (25-16), se vendant séparément :
- TOME I : Lois fondamentales de l'électricité et du Magnétisme. Mesures électriques et magnétiques.** 9^e édition, revue et mise à jour par M. Léon BOUTHILLON, Ingénieur en chef des P. T. T., Répétiteur à l'École Polytechnique. Grand in-8 (25-16) de x-509 pages, avec 205 figures; 1925 40 fr.
- TOME II : Dynamos, Alternateurs, Transformateurs statiques et rotatifs.** 9^e édition, revue et mise à jour par E. MAREC, ancien Elève des Ecoles nationales d'Arts et Métiers, Ingénieur diplômé de l'École supérieure d'Electricité. Grand in-8 (25-16) de 495 pages, avec 323 figures; 1924 40 fr.
- TOME III : Canalisations, Appareillage, Centrales et Postes de transformation, Transport de l'énergie électrique, Distribution de l'énergie électrique, Electromoteurs, Traction électrique.** 9^e édition, revue et mise à jour par E. MAREC, ancien Elève des Ecoles nationales d'Arts et Métiers, Ingénieur diplômé de l'École supérieure d'Electricité. Grand in-8 de 588 pages (495 à 1082) avec 344 figures (de 324 à 667 fig.); 1924 45 fr.
- TOME IV : Application de l'électricité** (piles et accumulateurs, télécommunication, éclairage, électrochimie, rayons X). 9^e édition revue et mise à jour par M. L. BOUTHILLON, Ingénieur en chef des Postes et Télégraphes, Répétiteur à l'École Polytechnique. In-8 (25-16) de vi-660 pages et 404 figures 75 fr.

INSTITUT INTERNATIONAL DE CHIMIE SOLVAY. — Deuxième Conseil de Chimie tenu à Bruxelles du 16 au 24 avril 1925 : **Structure et activité chimiques.** Rapports et discussions publiés par MM. les Secrétaires du Conseil, sous les auspices de la Commission scientifique de l'Institut. Un volume in-8 (25-16) de xiv-672 pages, avec figures; 1926 80 fr.

INSTITUT INTERNATIONAL DE CHIMIE SOLVAY. — Cinq questions d'Actualité. 1. *Isotopie et radioactivité*; 2. *Structure moléculaire et rayons X*; 3. *Structure moléculaire et activité optique*; 4. *La valence*; 5. *La mobilité chimique.* — Rapports et Discussions du premier Conseil de Chimie tenu à Bruxelles du 24 au 27 avril 1922, publiés par la Commission administrative de l'Institut et MM. les Secrétaires du Conseil. Un volume in-8 (25×16) de 336 pages, avec fig.; 1925 30 fr.

INSTITUT-INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY. — **Atomes et Electrons.** *Rapport et Discussions du Conseil de Physique tenu à Bruxelles du 1^{er} au 6 avril 1921* publiés par la Commission administrative de l'Institut et MM. les Secrétaires du Conseil. Un volume in-8 (25×16) de 274 pages, avec figures; 1923. Broché..... 20 fr.