

Sur les limites de la théorie élémentaire des électrons métalliques

Autor(en): **Nordheim, Lothar**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **7 (1934)**

Heft [2]: **Supplementum 2. La théorie des électrons dans les métaux**

PDF erstellt am: **24.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-110407>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Sur les limites de la théorie élémentaire des électrons métalliques

par **Lothar Nordheim** (Haarlem).

Introduction ¹⁾.

Au cours de son développement, la théorie des métaux est devenue assez compliquée, non seulement à cause du formalisme mathématique qu'elle emploie, mais aussi par suite des conceptions physiques qu'elle nécessite. Je ne pense pas qu'on puisse considérer cela comme objection sérieuse à sa valeur. L'état solide est d'une nature complexe qui ne peut pas être modifiée à loisir. Aussi doit-on rechercher quelles suppositions sont essentielles pour la compréhension des divers phénomènes observés, lorsqu'on ne peut éviter d'introduire des méthodes compliquées dans l'étude du problème posé.

Les propriétés caractéristiques des conductibilités électrique et thermique des métaux sont bien décrites par la théorie de SOMMERFELD, qui suit étroitement les conceptions classiques bien connues et qui peut être présentée maintenant sous une forme assez simple²⁾. A l'apparition de son mémoire, on est généralement tombé d'accord que les difficultés les plus sérieuses de la théorie antérieure étaient aplanies. Mais quelques inhomogénéités restaient, dues justement à l'emploi simultané de conceptions classiques et de la statistique quantique. Nous nous proposons de critiquer ces conceptions classiques du point de vue quantique.

Les hypothèses principales auxquelles est due la simplicité de la théorie de SOMMERFELD sont les suivantes :

I. L'idée des *électrons libres*: On emploie les lois de mouvement des particules libres pour les électrons dans les métaux.

¹⁾ Les articles suivants: L. BRILLOUIN, *Die Quantenstatistik* (Berlin, Springer, 1931) — SOMMERFELD und BETHE (*Hdb. der Phys.* XXIV, 2, Berlin, Springer, 1933) — L. NORDHEIM, *statistische und kinetische Theorie d. met. Zustandes*, MÜLLER-POUILLET, Bd. IV, 4 (Braunschweig, Vieweg, 1934) seront indiqués dans les références par les abréviations Br., S. B., et N., respectivement.

²⁾ S. B., chap. I; N., chap. VIII.

II. L'idée d'un *libre parcours*, qui schématise l'influence de perturbations responsables des effets dépendant du temps, tels que la diminution d'un courant induit.

Nous discuterons ces deux hypothèses en détail en résumant en même temps les effets qui en découlent.

1. L'Hypothèse des électrons libres.

Il est évident que l'expression d'électrons libres ne doit pas être interprétée trop littéralement. Elle signifie seulement que le comportement des électrons peut être décrit à partir de conceptions associées généralement à des particules libres. Dans ce sens, trois propriétés sont à considérer :

1) *Indépendance*: Il est possible, en première approximation, de traiter les électrons comme isolés et d'obtenir des effets globaux par sommation sur les électrons individuels.

2) *Courant*: On peut faire correspondre à chaque état électronique un transport d'électricité.

3) *Accélération*: Les électrons sont soumis à l'influence de forces extérieures et ne sont pas liés comme dans les atomes.

Le premier point est peut-être le plus important et en même temps le plus difficile à discuter. Il signifie que la réaction d'un ensemble d'électrons vis-à-vis des variations d'états d'un seul d'entre eux est négligeable par rapport à la moyenne des actions des électrons de l'ensemble sur cet électron particulier. La méthode du champ self-consistent fait une supposition équivalente et l'on sait qu'elle donne de bons résultats pour les atomes. Comme toutes les théories plus fouillées en font usage aussi, nous ne la discuterons pas ici¹⁾. Il suffit que cette supposition permette d'assigner aux électrons des états stationnaires avec des énergies définies ε_k et d'introduire une fonction de répartition $n(\vec{k})$ pour ces états.

Les deux autres points peuvent alors être aisément discutés. Le champ moyen doit avoir les mêmes propriétés de symétrie que le cristal; il est par conséquent périodique avec la période du réseau des ions. Les fonctions d'onde pour un champ périodique sont d'un type très analogue à celui qui correspond à des particules libres, c'est-à-dire à des ondes planes. Il en découle l'existence du courant et la possibilité qu'ont les électrons d'être accélérés, cela en vertu des théorèmes généraux énoncés d'abord par BLOCH

¹⁾ L. BRILLOUIN a étudié de plus près le champ self-consistent pour des métaux (voir son rapport dans le présent fascicule).

et pour lesquels on possède maintenant plusieurs preuves satisfaisantes¹⁾. Ils sont résumés dans le tableau suivant en regard des formules classiques, ce qui met en évidence leur analogie:

	champ périodique	particules libres
A. fonctions propres . .	$\psi = u_k e^{2\pi i (\vec{k} \vec{r})}$	$\psi = u e^{\frac{2\pi i}{h} (\vec{p} \vec{r})}$, (u constant)
B. vitesse de groupe . .	$v_x = 1/h \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x}$	$v_x = \partial \varepsilon / \partial p_x$
C. accélération	$\dot{\vec{k}} / h = \vec{F}$	$\dot{\vec{p}} = \vec{F}$

A détermine la forme des fonctions propres, qui sont des « ondes modulées », u_k étant une fonction périodique de même période que le réseau, \vec{k} le vecteur nombre d'onde par cm. Pour le courant et l'accélération, il faut naturellement considérer des groupes d'ondes.

B n'est autre que la relation de DE BROGLIE pour la vitesse de groupe, qui subsiste, parce que le facteur périodique n'affecte pas les propriétés de propagation. Le courant sera

$$\vec{s} = e \vec{v}. \tag{1}$$

C donne l'accélération due à une force extérieure \vec{F} . Il en résulte simplement un déplacement uniforme des nombres d'onde. C'est une conséquence directe de **B** et du théorème de conservation d'énergie²⁾.

Il y a donc une correspondance complète entre $\vec{k} h$ et l'impulsion \vec{p} . Aussi toutes les expressions qui ne dépendent que des impulsions ou de la vitesse peuvent-elles être traduites immédiatement en substituant $\vec{k} h$ à \vec{p} .

Cependant une différence fondamentale subsiste. L'énergie comme fonction d'onde sera généralement *différente de* $k^2 h^2 / 2 m$, expression qui correspondrait, pour des particules libres, à:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2 m} = \frac{k^2 h^2}{2 m}. \tag{2}$$

¹⁾ S.B. §§ 8, 9, 33; N., ch. IX, §§ 2—4. Voir aussi JONES et ZENER, Proc. Roy. Soc., A, **144**, 101, 1934.

²⁾ Le changement de l'énergie doit être égal au travail fait par \vec{F} , et l'on a alors:

$$d\varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} dk_x = v_x F_x dt = \frac{1}{h} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} F_x dt.$$

Les relations **A**, **B**, **C** permettent de justifier le traitement semi-classique d'une série de phénomènes. Par exemple tous les effets d'émission peuvent être réduits à des courants élémentaires à l'intérieur du métal, en considérant le transport de l'électricité à travers un élément de surface dans la masse même du métal. La contribution des électrons pour un certain intervalle de nombres d'onde dans l'état d'équilibre thermique sera évidemment:

$$\begin{aligned} di_x &= e v_x n_0 dk_x dk_y dk_z = n_0(\varepsilon) \frac{e}{h} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} dk_x dk_y dk_z \\ &= \frac{e}{h} \frac{d\varepsilon dk_y dk_z}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_0)/kT} + 1}. \end{aligned} \quad (3)$$

Grâce au fait que la fonction de distribution n_0 ne dépend que de l'énergie et grâce à la relation **B**, on obtient une expression universelle indépendante de l'individualité des substances, qui n'intervient que dans la discussion des limites de sommation. BETHE¹⁾ en a déduit que toutes les applications basées sur cette formule restent inchangées. Ce sont l'effet thermionique, l'émission froide, l'effet Volta et la dépendance de la limite dans le rouge de l'effet photoélectrique envers la température²⁾.

Dans certains chapitres de l'optique des métaux³⁾, on rencontre un autre groupe d'effets importants, où la correspondance entre des particules libres et des particules dans un champ périodique admet une interprétation simple. L'indice de réfraction n par exemple est donné en optique générale par la formule:

$$n^2 - 1 = P = \Sigma e x / E \quad (4)$$

où x est le déplacement produit par un champ électrique E . Cet entraînement se calcule presque comme dans la mécanique ordinaire. Naturellement on doit se servir encore des groupes d'ondes, et alors (**B** et **C**):

$$\ddot{x} = \dot{v}_x = \frac{\partial v_x}{\partial k_x} \dot{k}_x = \frac{e E}{h^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x^2}, \quad (F_x = e E_x). \quad (5)$$

Si $E \sim e^{2\pi i \nu t}$, on obtient:

$$x = - \frac{1}{h^2} \frac{e F}{4 \pi^2 \nu^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x^2} \quad (6)$$

¹⁾ S.B. § 18 c.

²⁾ R. H. FOWLER, Phys. Rev., **38**, 45, 1931.

³⁾ MOTT et ZENER, Proc. Cambr. Phil. Soc., **30**, 249, 1934.

d'où

$$P = \frac{e^2 N}{4 \pi^2 v^2 m} \bar{f} \quad (7)$$

avec :

$$N = \int \int \int dk_x dk_y dk_z; \quad \bar{f} = \frac{1}{N} \int \int \int \frac{m}{h^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x^2} dk_x dk_y dk_z. \quad (8)$$

\bar{f} est égale à l'unité pour des particules libres. La sommation porte sur toutes les places occupées et N est le nombre des électrons. (On peut ici se borner à la distribution pour $T = 0$). Au facteur \bar{f} près, (7) est identique à la formule classique. On pourrait assimiler m/\bar{f} à une sorte de masse apparente moyenne, ce que suggère aussi l'analogie

$$\dot{v}_x = \frac{\partial v_x}{\partial k_x} \dot{k}_x = \frac{1}{h^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x^2} F_x \sim \frac{F_x}{m}. \quad (9)$$

Pour les effets que nous venons d'envisager, l'introduction d'un champ périodique ne produit qu'un changement de quelques constantes. Mais certains points restent encore à préciser. Premièrement, qu'entend-on par « le nombre des électrons libres » ? Cette question s'impose, car, au sein d'un champ périodique, il n'y a pas une distinction nette entre des états libres et liés.

Pour cette discussion, la connaissance de quelques résultats détaillés de la théorie du champ périodique sont indispensables. La caractéristique de la distribution des valeurs propres est sa structure zonale étudiée par BRILLOUIN¹⁾. Du théorème suivant :

$$\mathbf{D} \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_{\text{normal}}} = 0 \text{ aux bords d'une zone,}$$

on conclut immédiatement que

$$\bar{f} = 0 \text{ pour une zone complètement remplie.} \quad (10)$$

Les zones complètes ne prennent donc pas part aux effets de transport et il est inutile de s'occuper des électrons provenant des couches intérieures des atomes, qui forment des zones complètes dans le cristal. Ce ne sont alors que les électrons de la dernière zone dans laquelle se trouvent encore des électrons, qui interviennent, et cette zone correspond généralement aux électrons de valence.

¹⁾ Br. ch. VIII, §§ 3—13; S. B. §§ 8—13; N. ch. IX, §§ 3—5.

Mentionnons comme conséquence de la relation **D** que $\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x^2}$ peut et doit être négatif pour quelques parties d'une zone et que l'on peut considérer les places libres et occupées comme complémentaires entre elles. Cela constitue le point de départ pour la distinction entre isolateurs, semi-conducteurs et conducteurs et pour l'explication des effets anormaux tels que les effets HALL et THOMSON de signe inverse.

Les considérations exposées jusqu'ici se résument dans la question suivante: le terme $f_0 = \frac{m}{h} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x^2}$ est-il de l'ordre de l'unité ou en diffère-t-il peut-être entièrement? On ne peut pas donner une réponse générale, mais on peut faire comprendre, grâce à un raisonnement dû à BETHE¹⁾ que, pour des métaux simples comme les alcalins, l'image des électrons libres fournit des résultats raisonnables.

Rappelons la règle de sommation suivante, analogue aux théorèmes **B**, **C**²⁾:

$$\mathbf{E} \quad f_0 = \frac{m}{h^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x^2} = 1 - \sum' f_{kk'} = 1 + \sum_{\varepsilon' < \varepsilon}^- f_{k'k} - \sum_{\varepsilon' > \varepsilon}^+ f_{kk'},$$

$$f_{kk'} = \frac{2}{m(\varepsilon - \varepsilon')} |p_{kk'}|^2.$$

Ici les f sont les « puissances oscillatrices » correspondant aux passages $\vec{k} \rightarrow \vec{k}'$. L'expression $f_0 = \frac{m}{h^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x^2}$ peut être considérée comme la puissance oscillatrice correspondant au passage à des états immédiatement voisins. Les $f_{kk'}$ se divisent en deux groupes, ceux qui correspondent aux états d'énergie plus petite que ε_k (signe négatif), ceux qui correspondent à des états d'énergie plus grande que ε_k (signe positif). On peut estimer les premiers, parce qu'ils sont pratiquement les mêmes que pour les atomes libres. Aux environs des noyaux, les fonctions d'onde diffèrent peu des fonctions atomiques et pour des niveaux bas, elles sont essentiellement concentrées dans ce domaine. La somme Σ^- sera donc, d'après BETHE, d'ordre $\frac{1}{2}$ au maximum. Ainsi f_0 ne peut être beaucoup plus grand que 1, ni la masse effective beaucoup plus petite que la masse vraie. D'autre part, f_0 ne sera pas beaucoup plus petit que 1, car les dimensions d'un cristal sont déterminées approximativement par le diamètre des orbites des électrons de valence, et par conséquent l'effet de résonance, qui détermine la possibilité d'échanges des électrons entre les atomes est consi-

¹⁾ S. B. § 9c et § 13.

²⁾ S. B. § 9c.

dérable. On peut illustrer ce point en rappelant l'image que BLOCH donne des électrons liés. On peut exprimer f_0 par une intégrale de résonnance dont la valeur devient alors considérablement plus grande que 1. Ce qui signifie naturellement que l'image des électrons liés n'est pas suffisante et, de plus, que f_0 ne doit pas avoir une valeur trop différente du maximum donné par la relation **E**. Or, si $f_0 \sim 1$, les dimensions de la zone des électrons de valence doivent être de l'ordre de celui des zones d'électrons libres, de sorte que l'on retombe sur des valeurs semblables pour les grandeurs ayant une réelle signification telles que la densité des valeurs propres et la masse apparente aux environs de l'énergie critique de Fermi. Toutefois, cela ne signifie pas que les électrons sont libres au sens qu'impliquerait un champ périodique presque constant.

L'hypothèse des électrons libres peut donc être appliquée en vertu des cinq théorèmes **A, B, C, D, E**. Les trois premiers montrent l'analogie entre le mouvement que nous étudions et le mouvement libre. **D** permet de donner un sens exact au nombre des électrons, et **E** précise des ordres de grandeur.

2. L'hypothèse du parcours libre (temps de relaxation).

Nous abordons maintenant la critique de l'emploi d'un parcours libre résumant les effets d'interaction entre les électrons et le réseau ionique. Il est plus clair et plus commode, peut-être, de parler d'un temps de relaxation.

Le sens physique de cette conception est le suivant: les dits effets, spécialement l'influence de l'agitation thermique du réseau, tendent toujours à placer les électrons dans un état d'équilibre. Celui-ci peut être détruit par des influences extérieures, et l'on peut parler d'un temps de relaxation lorsque le rétablissement d'équilibre s'effectue selon un processus indépendant de la perturbation initiale.

Mathématiquement cela signifie ceci: l'état de l'ensemble des électrons est décrit par une fonction de répartition $n(t, r, k)$, qui dépend du temps et du lieu, ainsi que de k . La fonction n connue, on évalue facilement toutes les grandeurs intéressantes, par exemple le courant électrique \vec{i} et le courant de chaleur \vec{w} :

$$\vec{i} = e \iiint \vec{v} n d\vec{k}; \quad \vec{w} = \iiint \varepsilon \vec{v} n d\vec{k}; \quad (d\vec{k} = dk_x dk_y dk_z) \quad (11)$$
 n est déterminé par la condition que sa dérivée temporelle s'annule (BOLTZMANN):

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\partial n}{\partial t} + \dot{x} \frac{\partial n}{\partial x} + \dot{k}_x \frac{\partial n}{\partial k_x} + \dots + a - b = 0. \quad (12)$$

Cette dérivée se compose de la dérivée totale ordinaire, ainsi que de la contribution ($a-b$) des chocs, a étant le nombre des électrons émis dans l'unité de temps de l'élément d'espace de phase considéré, et b le nombre des électrons diffusés en retour dans cet élément. D'après les expressions **B** et **C** du § 1, et les suppositions usuelles suivantes :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = 0; \quad n = n_0 + n_1; \quad n_1 \ll n_0; \quad n_0 = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_0)/kT} + 1}, \quad (13)$$

on obtient :

$$G + \Omega n_1 = 0, \quad (14)$$

où la fonction

$$G = \frac{1}{h} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} \frac{\partial n_0}{\partial \varepsilon} \left\{ kT \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{kT} \right) + e E_x \right\} \quad (15)$$

est connue, et :

$$\begin{aligned} \Omega n_1 &= a - b = \iiint \{ V_{k'}^k n (1 - n') - V_k^{k'} n' (1 - n) \} dk' \\ &= \iiint V_{k'}^k \left\{ n (1 - n') - e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon'}{kT}} n' (1 - n) \right\} dk' \end{aligned} \quad (16)$$

est un opérateur intégral appliqué à la fonction inconnue n_1 . Les parenthèses $(1-n)$ et $(1-n')$ sont les facteurs caractéristiques de la statistique de FERMI. (En (15) nous avons fait usage du théorème de réciprocité pour les probabilités de transition V ,

$$V_{k'}^k = e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon'}{kT}} V_k^{k'},$$

qui découle de la condition de l'existence d'un équilibre thermique ($\Omega n_0 = 0$). La formule (16) est tout à fait générale et constitue la base de théories plus détaillées.

La définition logique d'un temps de relaxation τ est la suivante. Si au temps $t = 0$ il y a, en l'absence de toute influence extérieure, une perturbation n_1 de l'équilibre, celle-ci disparaît d'après la loi :

$$n_1(t) = n_1(0) e^{-t/\tau} \quad (17)$$

(τ pourrait encore être une fonction de \vec{k} , mais indépendante de $n_1(0)$). Le libre parcours sera défini par :

$$l = \tau v. \quad (18)$$

Pour que (17) soit une conséquence de (12), il faut évidemment que

$$\Omega n_1 = \frac{1}{\tau} n_1, \quad (19)$$

car alors, en l'absence d'autres perturbations, $\partial n_1 / \partial t = -n_1 (1/\tau)$. Autrement dit, l'opérateur doit reproduire la fonction initiale; le résultat de l'opération ne doit dépendre que de la valeur de la fonction n_1 dans l'élément de phase considéré. En vertu de (19), l'équation intégrale de BOLTZMANN devient une équation ordinaire, qui a pour solution :

$$f_1 = \tau G. \quad (20)$$

En général, la condition (19) n'est pas remplie parce que Ω est un opérateur intégral. Mais (19) n'est pas nécessaire si n_1 est arbitraire. Il faut seulement que ce terme puisse compenser une perturbation donnée sous la forme assez spéciale (voir (15)) :

$$G = \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} g(\varepsilon), \quad (21a)$$

où g est une fonction de l'énergie seulement. Reste à savoir alors les propriétés de $V_{k'}^k$, et $\varepsilon(\vec{k})$, qui font que (19) est vrai si n_1 est de la forme analogue :

$$n_1 = \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} X(\varepsilon). \quad (21b)$$

Le fait que l'opération Ω implique une sommation sur l'énergie est en désaccord avec la condition (19). Mais on sait que le transfert d'énergie entre les électrons et le réseau des ions lourds est étroitement limité. Aussi les $V_{k'}^k$ n'existent-ils que pour des états très voisins d'énergie. On peut développer :

$$X(\varepsilon') = X(\varepsilon) + (\varepsilon' - \varepsilon) \frac{\partial X}{\partial \varepsilon} + \frac{(\varepsilon' - \varepsilon)^2}{2} \frac{\partial^2 X}{\partial \varepsilon^2} + \dots \quad (22)$$

ainsi que le facteur $e^{(\varepsilon - \varepsilon')/kT}$, et (16) est remplacé en première approximation par :

$$\Omega_0 n_1 = X(\varepsilon) \iiint V_{k'}^k \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} - \frac{\partial \varepsilon'}{\partial k_x'} \right) dk_x' dk_y' dk_z'. \quad (23)$$

Il est remarquable que les facteurs de FERMI disparaissent automatiquement lors de cette approximation; c'est là la cause essentielle de la simplicité de la théorie de SOMMERFELD.

Jusqu'à quel point peut-on appliquer ce développement? Au terme $\Omega_0 n_1$ près, toutes les grandeurs de l'équation complète (12) contiennent l'énergie par l'intermédiaire de la fonction n_0 ou de $\partial n_0 / \partial \varepsilon$. Pour que le développement (22) soit raisonnable, il faut et il suffit alors que le changement de n_0 correspondant à un

transfert maximum d'énergie soit petit par rapport à l'unité (domaine total des valeurs possibles de n). D'après l'idée qu'on se fait actuellement sur l'interaction entre le réseau et les électrons, il peut se produire une absorption ou une émission d'un quantum d'une des oscillations élastiques du cristal. Grâce à la structure atomique de ce dernier, il existe une fréquence maxima définie par :

$$h \nu_m = k \Theta. \quad (24)$$

(Θ = température de DEBYE).

C'est donc la limite supérieure de l'énergie transportable. La fonction n_0 a la forme bien connue presque rectangulaire (voir fig. 1). La tangente au point $\varepsilon = \varepsilon_0$ (ε_0 est le paramètre de la distri-

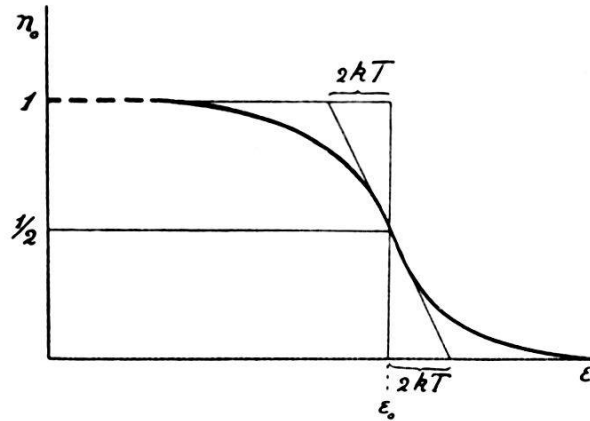


Fig. 1.

bution) coupe l'abscisse à une distance $2kT$ de ε_0 . Le domaine où la variation de n_0 se fait est par conséquent de l'ordre de kT . Donc si

$$\text{I.} \quad T > \Theta,$$

le changement de n_0 pour des variations de ε de l'ordre de $k\Theta$ est petit. **I** est alors la première condition indispensable pour l'existence d'un temps de relaxation. Cela n'a aucun sens de parler d'un libre parcours au-dessous de cette limite.

Mais cette condition n'est pas encore suffisante. Comme on le voit immédiatement, il faut, de plus (comparer (21), (23)), que

$$\iiint V_{k'}^k \frac{\partial \varepsilon'}{\partial k_{x'}} dk_{x'} dk_{y'} dk_{z'} \sim \frac{\partial \varepsilon}{\partial k} \quad (25)$$

à une fonction de ε près. Il y a deux cas simples où cette condition est remplie, et je pense qu'ils sont seuls d'une portée assez générale pour en tirer des conclusions.

Le premier cas s'exprime par :

$$\text{IIa.} \quad V_{k'}^k = V(|k| - |k'|),$$

soit: la probabilité de passage est indépendante de la direction de \vec{k}' . Dans ce cas, l'expression (25) pour b s'annule parce que $\frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x'}$ est une fonction impaire de k_x . On ne trouve donc ici aucune restriction pour la fonction $\varepsilon(\vec{k})$, mais la condition imposée à $V_{k'}^k$ est très sévère. Pour τ , on obtient

$$\frac{1}{\tau} = \iiint V_{k'}^k dk_x' dk_y' dk_z'. \quad (26)$$

L'autre cas consiste en ceci:

IIb. $\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon(k)$, et $V_{k'}^k = V(|\vec{k} - \vec{k}'|)$,

c'est-à-dire que le cristal présente une symétrie sphérique complète, de sorte que ε n'est une fonction que de la valeur absolue

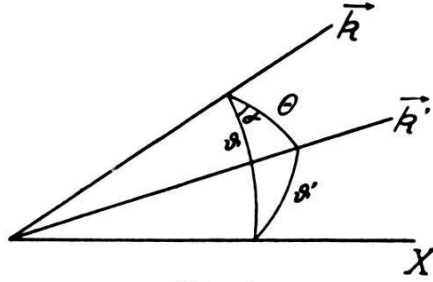


Fig. 2.

du vecteur \vec{k} , et V ne dépend que de l'orientation relative de \vec{k} et \vec{k}' , mais pas de leur position absolue. Un calcul élémentaire donne alors¹⁾:

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi \iiint V k'^2 \frac{dk'}{d\varepsilon'} d\varepsilon' \left(1 - \frac{k'}{k} \cos \Theta\right) \sin \Theta d\Theta. \quad (27)$$

Abstraction faite de possibilités accidentelles, la théorie du libre parcours est justifiée pour autant que l'une des deux hypothèses **IIa** ou **IIb** est admissible.

¹⁾ En introduisant, pour les angles, les notations indiquées dans la figure 2, on a:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} = \frac{d\varepsilon}{dk} \frac{k_x}{k}; \quad k_x = k \cos \vartheta; \quad k_x' = k' \cos \vartheta';$$

$$\cos \vartheta' = \cos \Theta \cos \vartheta + \sin \Theta \sin \vartheta \cos \alpha$$

et alors, pour $n_1 \sim k_x$:

$$\Omega_0 k_x = \frac{k_x}{\tau} = \iiint (k_x - k_x') V d\vec{k}' =$$

$$\iiint V k'^2 \frac{dk'}{d\varepsilon'} d\varepsilon' \{k \cos \vartheta - k' (\cos \Theta \cos \vartheta + \sin \Theta \sin \vartheta \cos \alpha)\} \sin \Theta d\Theta d\alpha,$$

ce qui donne (27) après la sommation sur α .

Dans les théories détaillées, on suppose toujours **IIb** (la condition que V satisfait est une conséquence de la symétrie de ε). Pour des températures élevées, les résultats sont nécessairement identiques à ceux que l'on obtient à partir de (27). Mais il est très difficile d'estimer les erreurs qu'impliquerait la supposition **IIb**. On sait que la symétrie sphérique n'est certainement pas réalisée rigoureusement, mais on ne possède aucune méthode pour traiter une fonction ε non sphérique.

On peut cependant estimer l'erreur introduite par le développement (22). On peut considérer notre solution comme le premier pas d'un calcul par approximations successives. En posant:

$$\Omega = \Omega_0 + \Omega_1; n = n_0 + n_1 + n_2 + \dots \quad (28)$$

les approximations successives de l'équation (14) seront:

$$n_1 = -\tau G; n_2 = -\Omega_1 n_1 = \Omega_1 \tau G, \text{ etc.} \quad (29)$$

Comme l'opération Ω_1 contient une sommation sur l'énergie et que V est, comme on le montre, très approximativement une fonction paire en $(\varepsilon - \varepsilon')$, la contribution des termes en $(\varepsilon - \varepsilon')$ disparaît et le développement commence par un terme quadratique, c'est-à-dire d'ordre $(\Theta/T)^2$. Ce résultat a été trouvé aussi par BRILLOUIN¹⁾ grâce à une discussion détaillée de l'équation de BOLTZMANN.

Il nous reste à voir quels résultats on obtient par la méthode du libre parcours. Il est inutile de répéter ici le mécanisme d'un calcul bien connu, mais il sera utile, peut-être, de donner la forme des résultats qu'impliquent les assumptions faites. La conductibilité électrique κ devient:

$$\kappa = \frac{8\pi e^2}{3h} k_0^2 l_0 = \frac{e^2 N l_0}{k_0 h}, \quad (\text{puisque } N = \frac{8\pi}{3} k_3^0). \quad (30)$$

L'indice ₀ correspond à la valeur ε_0 de ε . Comme k_0 est une grandeur géométrique ne dépendant que du nombre des électrons, la détermination de l_0 , d'après cette formule où l'on prend pour la conductibilité la valeur expérimentale, doit être bonne s'il s'agit d'un métal tel qu'un métal alcalin pour lequel le nombre des électrons est bien défini.

Pour la conductibilité thermique γ , on obtient la loi de WIEDEMANN-FRANZ:

$$\gamma/\kappa T = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2. \quad (31)$$

¹⁾ Br. ch. VIII, §§ 23, 24.

Cette relation représente le résultat le plus important de toute la théorie élémentaire, car l n'y figure pas.

On peut calculer enfin les effets thermoélectriques. Il suffit de donner un exemple. Le coefficient σ de THOMSON vaut :

$$\sigma = \frac{(\pi k)^2 T}{3} \left. \frac{\partial \log(k^2 l)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon_0}, \quad (32)$$

relation qui contient la dérivée logarithmique du produit $k^2 l$, produit qui lui-même détermine κ . Aussi, non seulement la valeur de cette expression pour l'énergie critique ε_0 , mais aussi l'allure de la courbe qui la représente à cette limite interviennent-elles dans le calcul. Les effets thermoélectriques ne rentrent donc pas rigoureusement dans le cadre de la théorie élémentaire, et la détermination des valeurs absolues des conductibilités non plus. Mais c'est là une remarque générale, l'expression (27) de τ peut être employée aussi pour des calculs quantitatifs et permet d'obtenir facilement tous les résultats correspondant à de hautes températures. Pour les effets thermoélectriques, le calcul est assez simple pour être donné ici.

Il suffit de savoir que les processus possibles sont les réflexions de BRAGG des ondes électroniques par les ondes élastiques, avec émission ou absorption d'un quantum de son. C'est-à-dire :

$$\begin{aligned} \vec{k} - \vec{k}' + \vec{f} &= 0 && \text{(condition d'interférence)} \\ V_{k'}^k &= V(f) \delta(\varepsilon - \varepsilon' \pm hcf) && \text{(conservation d'énergie)} \end{aligned} \quad (33)$$

où \vec{f} est le vecteur de propagation pour les ondes élastiques. De plus, comme c , la vitesse du son, est beaucoup plus petite que celle des électrons, ε' est toujours presque égal à ε , et par conséquent k' à k . A partir des approximations raisonnables $V(f)$ ne dépend que de la valeur absolue de \vec{f} , et pas des k, k' . Dans (27), on introduit alors f au lieu de Θ comme variable. D'après (33), on a :

$$\cos \Theta = \frac{k^2 + k'^2 - f^2}{2kk'}. \quad (34)$$

Le seul facteur de (27) qui dépende encore des énergies est :

$$\frac{dk'}{d\varepsilon'} k'^2 \left(1 - \frac{k'}{k} \cos \Theta\right) \sin \Theta d\Theta = \frac{dk'}{d\varepsilon'} k'^2 \frac{k^2 - k'^2 + f^2}{2k^2} \frac{f df}{kk'}. \quad (35)$$

Dans cette expression, on peut négliger la petite différence entre k et k' et l'on obtient:

$$l = \tau v \text{ proportionnel à } k^2 \left(\frac{d\varepsilon}{dk} \right)^2. \quad (36)$$

C'est un résultat déjà obtenu par BETHE¹⁾ à l'aide de la solution explicite de l'équation de BOLTZMANN. Une fois $\varepsilon(k)$ connu, on peut évaluer (32). Si par exemple $\varepsilon \sim k^2$ (même relation que pour des électrons libres), on obtient:

$$\left. \frac{\partial \log(k^2 l)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon_0} = \frac{3}{\varepsilon_0}; \quad \sigma = \frac{(\pi k)^2 T}{\varepsilon_0}. \quad (37)$$

SOMMERFELD²⁾ a montré que (37) est en très bon accord avec les valeurs observées pour les métaux alcalins, si l'on prend pour ε_0 la valeur correspondant à des électrons libres. Mais comme, d'après la formule (36), les effets thermoélectriques sont assez sensibles aux particularités de la distribution des valeurs propres, on ne doit pas s'attendre à ce qu'il en soit de même pour d'autres métaux.

Il reste une dernière classe de phénomènes que l'on traite généralement par la méthode élémentaire, c'est l'influence d'un champ magnétique sur les conductibilités. Je me bornerai à quelques remarques. Formellement on ne rencontre pas de difficultés. Les formules générales restent inchangées, si l'on introduit pour la force l'expression de LORENTZ:

$$\vec{F} = \frac{e}{c} [\vec{H} \vec{v}]. \quad (38)$$

Si la direction du champ est parallèle à l'axe des z , la terme nouveau dans l'équation de BOLTZMANN devient:

$$H n = H n_1 = - \frac{eH}{c h^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial k_y} \frac{\partial}{\partial k_x} - \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} \frac{\partial}{\partial k_y} \right) n_1 \quad (39)$$

car $H n_0 = 0$. L'hypothèse **Ib** de la symétrie sphérique fournit encore une solution rigoureuse. Pour le coefficient de HALL, on trouve:

$$R = \frac{e l_0}{c h k_0 \alpha} = \frac{1}{e c N}, \quad (40)$$

¹⁾ S. B. § 36d.

²⁾ S. B. § 6d.

ce qui est presque la valeur classique. Mais pour la variation de la résistance électrique, les valeurs théoriques sont beaucoup trop petites, parce que l'influence d'un champ magnétique sur la fonction de répartition peut être compensée exactement par un champ électrique (le champ de HALL) lorsqu'on ne considère que des électrons ayant une même vitesse. Alors, comme les électrons des environs de ε_0 jouent seuls un rôle essentiel, la première approximation usuelle, dans laquelle on néglige les énergies différentes de cette valeur, ne fournit qu'une variation de second ordre de la résistance. Cette compensation, due à un champ électrique, n'a lieu que si ε est sphérique. Sinon la vitesse n'est pas la même pour tous les électrons de même énergie et le changement de la résistance devient un effet de premier ordre, l'ordre des valeurs observées¹).

Les effets thermoélectriques présentent un caractère un peu différent. Ils sont bien aussi de second ordre, mais il est évident qu'ils sont nuls au premier ordre, même pour des ε non sphériques, car un courant ou un développement de chaleur est impossible s'il n'y a que des électrons d'une seule énergie. Il n'est donc pas contradictoire de faire usage de la théorie élémentaire pour établir la loi de WIEDEMANN-FRANZ, mais elle ne suffit pas pour calculer les effets magnétiques.

En résumé, il est donc toute une partie de la théorie des métaux, admettant un maniement relativement simple, qui constitue une approximation logique de la réalité. Elle est dans ses grandes lignes identique à la théorie originale de SOMMERFELD, basée sur les conceptions des électrons libres et d'un parcours libre, et elle permet de rendre compte qualitativement des effets produits à de hautes températures, pour autant que ces effets ne dépendent pas d'une façon trop sensible de la distribution des valeurs propres.

J'ai à remercier M. A. Mercier pour sa collaboration précieuse dans la révision du texte français.

¹) Voir à ce sujet un travail de JONES et ZENER (Proc. Roy. Soc. A, **145**, 268, 1934) qui obtiennent des résultats raisonnables à partir de l'hypothèse IIa.