

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta  
**Band:** 7 (1934)  
**Heft:** [2]: Supplementum 2. La théorie des électrons dans les métaux  
  
**Artikel:** Application de la théorie électronique des métaux à l'étude des alliages  
**Autor:** Jones, H.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-110416>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 15.07.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Application de la théorie électronique des métaux à l'étude des alliages

par H. Jones (Bristol).

## 1. La signification physique des lois de Hume-Rothery.

Les rayons X ont montré que, pour un alliage binaire, une phase pure est caractérisée par une structure cristalline dont le réseau est bien défini. Partant des données expérimentales, HUME-ROTHERY a énoncé des lois empiriques qui expriment que, dans une phase donnée, le nombre moyen des électrons de valence par atome est le même pour tous les alliages binaires formant cette phase. Par exemple, la composition de tous les alliages binaires formant la structure dite  $\gamma$  est telle qu'il y a approximativement 21 électrons de valence pour 13 atomes.

On peut trouver la signification de ces lois en examinant les zones de BRILLOUIN associées à une structure particulière. La structure  $\gamma$  est basée sur un réseau cubique dans lequel il y a 52 atomes dans la maille élémentaire. Le potentiel dans le cristal peut être mis sous la forme d'une série de FOURIER

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} \left\{ \sum_{\tau} A_{\mathbf{n}\tau} e^{2\pi i (\mathbf{n}, \mathbf{u}_{\tau})} \right\} e^{\frac{2\pi i}{a} (\mathbf{n}, \mathbf{r})} \quad (1)$$

dans laquelle les composantes de  $\mathbf{n}$  sont des nombres entiers,  $a$  est le côté de la maille élémentaire et  $a \mathbf{u}_{\tau}$  est le vecteur qui fixe la position de l'atome  $\tau$  dans la maille.

On sait que la grandeur de la discontinuité d'énergie sur les plans de l'espace d'impulsion marquant les différentes zones de BRILLOUIN est, suivant la théorie élémentaire des perturbations, proportionnelle à la valeur absolue du coefficient de FOURIER du potentiel correspondant au plan particulier considéré<sup>1)</sup>. Ainsi si  $\mathbf{k}$  dénote l'impulsion d'un électron divisée par  $h$  et si les quantités  $A_{\mathbf{n}\tau}$  peuvent être considérées comme approximativement égales pour tous les  $\tau$ , c'est-à-dire pour tous les atomes dans la maille,

<sup>1)</sup> SOMMERFELD et BETHE, Hand. der Phys., XXIV, 2.

alors la discontinuité d'énergie sur un plan dans l'espace d'impulsion

$$(\mathbf{n}, \mathbf{k}) = \frac{1}{2} n^2 \quad (2)$$

est proportionnelle au facteur de structure  $S_{n_1, n_2, n_3}$ , où

$$S_{n_1, n_2, n_3} = \left| \sum_{\tau} e^{2\pi i (\mathbf{n}, \mathbf{u}_{\tau})} \right|. \quad (3)$$

Le carré de ce facteur de structure détermine l'intensité avec laquelle les rayons X sont réfléchis par les plans du cristal ayant les indices de MILLER  $(n_1, n_2, n_3)$ . Il s'en suit ainsi que si un groupe de plans d'indices  $(n_1, n_2, n_3)$  réfléchit fortement les rayons X, il y aura alors un grand saut de l'énergie sur le plan correspondant (2) dans l'espace d'impulsion.

Les photographies aux rayons X du laiton  $\gamma$  montrent que parmi les plans dont les indices sont petits, seuls les groupes  $\{330\}$  et  $\{411\}$  réfléchissent intensément les rayons X. Par conséquent la première zone de BRILLOUIN bien marquée est celle qui est limitée par les plans, dans l'espace d'impulsion, pour lesquels  $\mathbf{n}$  prend les valeurs comprises dans les groupes  $\{330\}$  et  $\{411\}$ . Cette zone a une forme très symétrique et son volume est tel qu'elle contient exactement 90 états pour 52 atomes. La composition dans la phase  $\gamma$  montre qu'il y a approximativement 84 électrons de valence par maille de 52 atomes. Ainsi dans le laiton  $\gamma$  la structure et la composition sont reliées de telle façon que la première zone de BRILLOUIN bien marquée soit presque complètement remplie d'électrons. Cette tendance de la structure et de la composition de s'arranger entre elles de façon à ce que la première zone de BRILLOUIN bien marquée soit presque remplie d'électrons semble être la signification physique réelle des lois empiriques de HUME-ROTHERY.

## 2. Les propriétés magnétiques du bismuth et de ses alliages.

La structure cristalline du bismuth métallique est basée sur un réseau rhomboédrique avec deux atomes par maille élémentaire. Connaissant la structure, il est aisé de construire les zones de BRILLOUIN dans l'espace d'impulsion d'après les méthodes bien connues<sup>1)</sup>. L'atome de bismuth contient 5 électrons extérieurs à une couche complète. Il est par conséquent intéressant de déterminer s'il existe une zone de BRILLOUIN qui contienne exactement 5 états par atome et l'on trouve facilement qu'une telle zone

<sup>1)</sup> SOMMERFELD et BETHE, loc. cit.

existe. C'est un polyèdre de 12 faces qui a un axe de symétrie correspondant à l'axe principal de la structure du bismuth.

Les propriétés physiques du bismuth suggèrent que cette zone est presque complètement remplie d'électrons. On sait en particulier que 0,13% d'étain en solution solide fait devenir négatif le coefficient de température de la résistance, c'est-à-dire que, pour cet alliage, la résistance diminue avec une augmentation de la température pour des températures ordinaires<sup>1)</sup>. Soit  $E_2$  l'énergie la plus petite dans la zone extérieure,  $E_s$  l'énergie à la surface de la distribution de FERMI, dont une partie doit être contenue dans la zone intérieure. Alors si  $E_2 - E_s \gg kT$ , où  $T$  est la température à laquelle on mesure la résistance, le coefficient de température de celle-ci sera positif d'une façon normale; une telle condition doit être réalisée pour les métaux alcalins. Et si  $E_2 - E_s \ll kT$ , comme cela doit être le cas pour les métaux divalents, le métal se comportera aussi normalement. Mais si toutefois  $E_2 - E_s \sim kT$ , l'augmentation de température aura pour effet de faire passer des électrons de la zone intérieure à la zone extérieure, ce qui augmente le nombre des électrons effectifs qui prennent part à la conduction et entraîne par conséquent une diminution de la résistance.

Dans le bismuth pur, il doit y avoir un chevauchement d'électrons dans la zone extérieure et la condition  $E_2 - E_s \ll kT$  doit être remplie.

Quand on ajoute de l'étain en solution solide, au bismuth, on doit réduire le nombre moyen des électrons de valence par atome puisqu'un atome de  $Sn$  n'a que 4 électrons extérieurs à une couche complète. Ainsi l'expérience montre qu'en ajoutant 0,13% de  $Sn$ , on réduit le nombre d'électrons de valence par atome d'une quantité suffisante pour que la distribution de FERMI n'atteigne que tout juste la zone extérieure.

On connaît ainsi assez précisément le nombre des électrons qui dépassent dans la zone extérieure de BRILLOUIN pur le Bi pur. Ce nombre est très petit, de l'ordre de 0,001 par atome. Les points de la zone extérieure où l'énergie a sa valeur la plus petite se trouvent placés au centre des plans de discontinuité d'énergie. Autour de ces points, les surfaces sur lesquelles l'énergie est constante forment presque une famille d'ellipsoïdes. D'autre part, les propriétés diamagnétiques des électrons dans les métaux ont été examinées par PEIERLS, qui donne la formule suivante pour la susceptibilité

$$\chi = -\frac{2}{3} \left( \frac{e}{4\pi c} \right)^2 \frac{1}{h^2} \iint \frac{1}{|\text{grad } E|} \left\{ \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} - \left( \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} \right)^2 \right\} dS \quad (4)$$

<sup>1)</sup> C. W. UFFORD, Proc. Am. Acad., 63, n° 6, 1928.

où l'intégration doit être faite sur toutes les parties de la surface de la distribution de FERMÍ qui ne sont pas en contact avec un plan de discontinuité d'énergie.

Quand les surfaces d'énergie constante sont des ellipsoïdes, l'intégrale (4) peut être évaluée facilement et l'on trouve que les électrons dans la zone extérieure produisent une susceptibilité qui est grande dans la direction de l'axe principal et beaucoup plus petite dans les directions perpendiculaires à cet axe. Une estimation de l'effet de la partie de la distribution de FERMÍ se trouvant à l'extérieur de la zone de BRILLOUIN intérieure montre que celle-ci contribue largement à  $\chi_{\perp}$  et peu à  $\chi_{\parallel}$ . Ainsi  $\chi_{\parallel}$  est due presque entièrement aux électrons de la zone extérieure, alors que  $\chi_{\perp}$  est due presque entièrement aux « trous » de la zone intérieure. Et par conséquent si nous diminuons le nombre moyen des électrons de valence par atome, par l'addition de Sn en solution solide, nous diminuons par là le rapport  $\chi_{\perp}/\chi_{\parallel}$ , alors que si l'on augmente le nombre d'électrons de valence, par addition de Te en solution solide, on diminue  $\chi_{\perp}/\chi_{\parallel}$ .

Les expériences de GOETZ et FOCKE<sup>1)</sup> qui ont mesuré très exactement le rapport  $\chi_{\perp}/\chi_{\parallel}$  pour diverses compositions de solutions de Sn, Pb, Te, Se dans Bi montrent que ces prévisions théoriques sont, en fait, vérifiées.

---

<sup>1)</sup> GOETZ et FOCKE, Phys. Rev. **45**, 170, 1934.