



HAL
open science

Les électrons libres dans les métaux et le rôle des réflexions de Bragg

L. Brillouin

► **To cite this version:**

L. Brillouin. Les électrons libres dans les métaux et le rôle des réflexions de Bragg. *Journal de Physique et le Radium*, 1930, 1 (11), pp.377-400. 10.1051/jphysrad:01930001011037700 . jpa-00233038

HAL Id: jpa-00233038

<https://hal.science/jpa-00233038>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LES ÉLECTRONS LIBRES DANS LES MÉTAUX ET LE RÔLE DES RÉFLEXIONS DE BRAGG ;

par M. L. BRILLOUIN.

Sommaire. — Lorsqu'on étudie le mouvement des électrons, dans un réseau à peine marqué (réseau dans lequel le potentiel électrique est peu variable), on voit apparaître toute une série d'ondes de de Broglie anormales, pour lesquelles l'énergie présente une discontinuité. Ce sont les ondes correspondant aux diverses réflexions de Bragg sur les plans réticulaires; la nature de ces ondes peut être étudiée, au moins en première approximation, par application de la méthode des perturbations de Schrödinger; cette étude esquissée par Peierls, fournit, si on la pousse jusqu'au bout, des renseignements très intéressants sur le mouvement des électrons libres dans un réseau cristallin; les résultats se raccordent parfaitement avec ceux de F. Bloch pour les électrons libres ou liés. Une mise en équation rigoureuse révèle les mêmes particularités mais soulève de grosses difficultés mathématiques.

Dans l'extension en moments, relative aux électrons, on voit apparaître une série de plans (parallèles aux plans réticulaires), sur lesquels se produisent ainsi des discontinuités de l'énergie. Ces plans forment, par leur entrecroisement, une suite de surfaces polyédriques centrées sur l'origine. Entre deux polyèdres consécutifs, on trouve une zone d'extension en moments, de volume $\frac{1}{d^3}$, si d est la maille du réseau supposé cubique (les moments sont mesurés en unité h). Lorsque l'on a un réseau cubique limité, renfermant G^3 ions, chaque zone contient G^3 points représentatifs d'ondes Ψ , c'est-à-dire G^3 cellules d'extension en moments. Chacune des zones correspond ainsi aux G^3 ondes Ψ obtenues par le couplage des ondes d'un certain niveau quantique de l'ion isolé.

Cette remarque permet de préciser le numérotage vrai des ondes Ψ correspondant aux électrons des divers niveaux, et l'on trouve qu'un niveau n doit donner des ondes d'une longueur λ voisine de $\frac{2d}{n}$.

Une zone quelconque peut être, au moyen de transformations simples, représentée tout entière dans la zone centrale cubique, ce qui fait apparaître un numérotage apparent des ondes, avec une longueur d'onde λ supérieure à $2d$. Ce numérotage apparent est celui qu'on obtient si l'on considère les ions du réseau comme des charges ponctuelles, approximation évidemment assez grossière. L'hypothèse des électrons libres consiste alors en ceci, qu'utilisant ce numérotage apparent, on admet que l'énergie peut être représentée par une formule analogue à celle qui est valable pour des électrons vraiment libres dans l'espace. Mais dans cette formule, il apparaît comme certain qu'il faut faire figurer une masse apparente, très différente de la masse vraie, et qui peut même parfois devenir négative.

Le problème soulevé est très analogue à celui du numérotage des orbites externes d'atomes complexes, où l'on distingue le nombre vrai de quanta n et le nombre apparent n^* (beaucoup plus petit) qui figure dans la formule de Rydberg.

L'article se termine par quelques tableaux numériques sur les métaux vrais, leurs réseaux, leurs électrons « libres » et le rôle que peuvent encore y jouer les réflexions de Bragg.

1. Position du problème. — J'ai exposé, dans un livre récemment paru ⁽¹⁾, les grandes lignes de la théorie des électrons libres dans les métaux, et de la conductibilité métallique; sans revenir sur le problème très délicat de la conductibilité, je voudrais présenter ici quelques remarques sur la nature des ondes électroniques dans un métal, et la manière dont s'introduisent les conditions de réflexion sélective, analogues à celles de Bragg pour les rayons X.

⁽¹⁾ *Les statistiques quantiques et leurs applications.* — Conférences-rapports, sur la physique, Presses Universitaires, Paris (1930); ce livre sera cité par la suite sous les initiales S. Q.

La réflexion sélective n'a lieu, disons-le tout de suite, que lorsqu'on laisse tomber un faisceau d'électrons sur une surface métallique; dans une telle expérience, il se produit en général une onde de De Broglie réfléchie et une autre réfractée, qui pénètre dans le métal; cette onde réfractée aura même énergie et fréquence

$$E = h\nu \quad (1)$$

que l'onde incidente; mais il faut tenir compte de la structure cristalline du métal; les ions positifs sont répartis aux nœuds d'un réseau, et nous obtenons ainsi une distribution de potentiel, périodique dans tout le cristal. Lorsqu'on tient compte de ce potentiel, on trouve que la propagation des ondes électroniques est assez fortement modifiée; certaines énergies E ne peuvent se propager dans le métal; au lieu d'une propagation, elles donnent une absorption exponentielle. Si donc une onde électronique, possédant une telle énergie critique, tombe sur la surface du métal, elle ne pourra donner aucune onde réfractée, mais seulement une onde évanescence (à décroissance exponentielle) dans le métal, et toute l'intensité se retrouvera dans l'onde réfléchie. Il y aura *réflexion sélective*.

Pour chaque direction du faisceau électronique incident, les fréquences (ou énergies) qui donnent ces réflexions sélectives se répartissent en une série de bandes, régulièrement distribuées, suivant une loi qui correspond à la loi de Bragg. Il est inutile de rappeler les très belles expériences de Davisson et Germer, Kikuchi, Thompson et Rupp, Ponte, etc., qui ont apporté une admirable vérification de la mécanique ondulatoire.

La réflexion sélective se produit, lorsque des électrons tombent, de l'extérieur, sur la surface limitant un métal; elle correspond à certaines anomalies dans la propagation des ondes électroniques dans le métal; c'est la nature exacte de ces anomalies que je me propose d'étudier.

2. Réseau à une dimension. — On obtient une première idée de la question, en étudiant le problème plan ⁽¹⁾, c'est-à-dire en supposant que le potentiel électrique, dans le réseau, est une fonction périodique d'une seule coordonnée; l'équation d'onde est alors du type de Mathieu ou Hill. J'ai résumé dans la figure 32 (S. Q., p. 263), les résultats de la discussion, mais je veux redonner ici cette figure sous une forme plus correcte, qui tient compte des résultats généraux obtenus un peu plus loin.

En vertu du théorème de Floquet, on montre que l'onde a la forme

$$A \left(\frac{\pi x}{d} \right) e^{ik \frac{\pi x}{d} - \frac{2\pi i}{h} Et} \quad (2)$$

où A est périodique, de période π en ξ , donc de période d par rapport à x ; $\frac{k}{2d}$ représente la composante de l'inverse $\left(\frac{1}{\lambda} \right)$ de la longueur d'onde suivant Ox ⁽²⁾. Les courbes (1) et (2) représentent la relation entre k et l'énergie E , ou plutôt le coefficient purement numérique

$$\eta = \frac{8d^2}{h^2} mE. \quad (3)$$

Le potentiel du réseau est supposé sinusoidal en fonction de x

$$P = - \frac{h^2}{8d^2 m} \gamma \cos \frac{2\pi x}{d} \quad (4)$$

γ mesure son amplitude de variation.

La courbe se scinde en une série de branches distinctes, que nous classerons en *zones* :

1 ^{re} zone :	$-1 < k < +1$		
2 ^e zone :	$-2 < k < -1$	et	$1 < k < 2$
3 ^e zone :	$-3 < k < -2$	et	$2 < k < 3$, etc.

⁽¹⁾ S. Q., ch. VIII, § 7, p. 258; l'apparition des réflexions de Bragg est brièvement notée, p. 264.

⁽²⁾ Les notations sont un peu changées par rapport à S. Q.; j'appelais g le coefficient k et λ le coefficient η ; ce λ prêtait à confusion avec la longueur d'onde.

A chacune des interruptions (k entier) les deux branches de courbe se terminent avec des tangentes verticales; ce détail n'a pas été exactement rendu sur les figures 1 et 2.

Il résultait de notre étude que les ondes de chaque zone étaient obtenues par le couplage des ondes correspondant aux oscillations de l'électron dans chaque vallée de potentiel.

Supposons que nous isolions une de ces vallées de potentiel, et que nous y ayons un électron sur un niveau d'oscillation à n quanta; lorsque ensuite nous rapprochons G de ces oscillateurs, nous avons un système dégénéré G fois; lorsqu'on lève cette dégénérescence, on obtient G ondes de couplage, auxquelles il faut attribuer des indices k de la n ème zone.

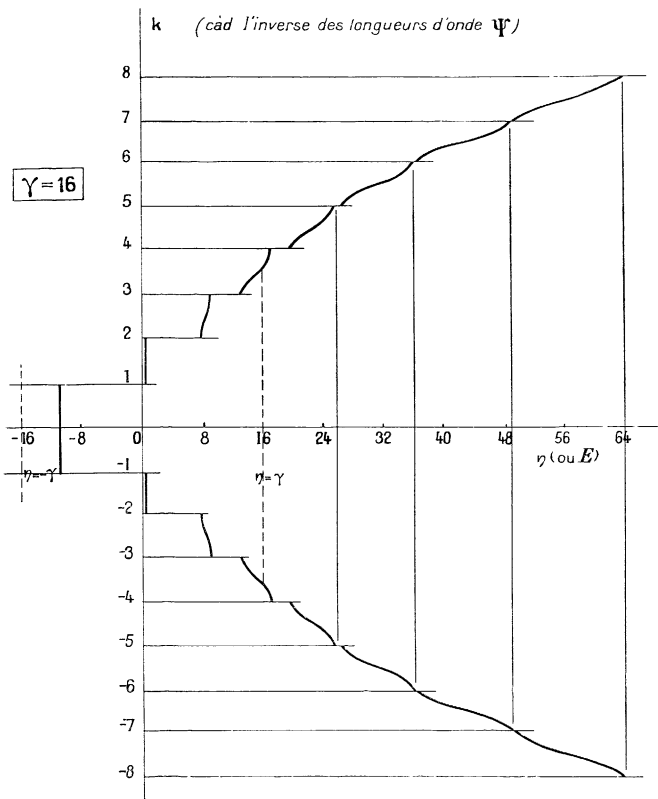


Fig. 1.

oscillateurs, nous avons un système dégénéré G fois; lorsqu'on lève cette dégénérescence, on obtient G ondes de couplage, auxquelles il faut attribuer des indices k de la n ème zone.

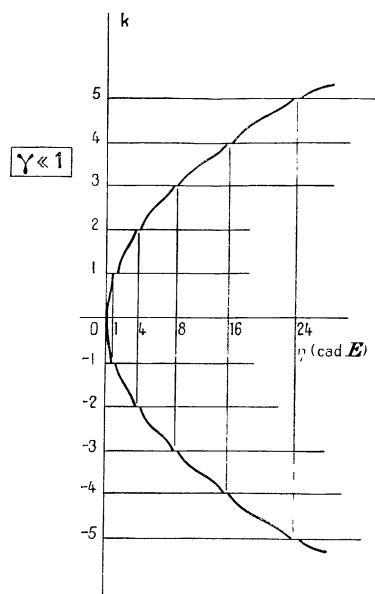


Fig. 2.
Sur l'axe des abscisses, lire 9 au lieu de 8 et 25 au lieu de 24.

Nous obtenons ainsi un réseau limité, dans lequel k ne peut prendre qu'une suite discontinue de valeurs

$$k = \frac{2f}{G} \quad f \text{ entier} \tag{5}$$

en vertu de la nécessité de former des ondes stationnaires; la condition 5 nous donne bien G ondes de couplage pour chacune des zones précédemment isolées.

3. Réseau spatial et ondes de de Broglie pour les électrons libres. — Le problème à trois dimensions est nettement plus complexe que celui que nous venons de résumer, mais on y retrouverait sans trop de peine les mêmes résultats généraux; le théorème de Floquet est généralisé par la formule suivante [S. Q., p. 256] établie par Rosenfeld et Wittmer, ainsi que F. Bloch

$$\Psi = A(x, y, z) e^{2\pi i(-t + ax + by + cz)}. \tag{6}$$

Considérons, pour simplifier, un réseau cubique de maille d ; l'amplitude A est périodique en x , y et z avec la période d . Pour un réseau illimité, a , b , c peuvent varier de manière continue; dans un réseau limité, ces coefficients ne peuvent prendre qu'une suite discontinue de valeurs. Au lieu du réseau limité, il est plus commode de considérer un *réseau cyclique*, c'est-à-dire un réseau illimité où tout phénomène est assujéti à se reproduire lorsque x , y ou z augmente de Gd ; ce réseau cyclique est équivalent à un réseau limité de volume $V = G^3 d^3$; les a , b , c pourront alors prendre les valeurs

$$a = \frac{f_1}{Gd} \quad b = \frac{f_2}{Gd} \quad c = \frac{f_3}{Gd} \quad f_1 f_2 f_3 \text{ entiers positifs ou négatifs.} \quad (7)$$

Chaque onde du réseau cyclique correspond, on le sait, à une cellule d'extension en phase, dans le langage corpusculaire.

Nous considérerons, tout d'abord, le cas des électrons presque libres, c'est-à-dire nous supposons que les inégalités de potentiel, dans le cristal, sont très petites; on peut alors faire la discussion par une méthode d'approximations successives ⁽¹⁾.

Nous partons de l'équation d'onde

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - P) \Psi = 0 \quad (8)$$

où nous séparerons la partie moyenne P_0 de l'énergie potentielle, et la partie variable P' (x , y , z) supposée très petite

$$P = P_0 + P'(x, y, z). \quad (9)$$

Dans un cristal cubique, de maille d , P' sera périodique en x , y , z avec la période d et pourra être développé en série de Fourier triple, sans terme constant :

$$P'(xyz) = \sum'_{\alpha\beta\gamma} P_{\alpha\beta\gamma} e^{-\frac{2\pi i}{d}(\alpha x + \beta y + \gamma z)} \quad \alpha, \beta, \gamma \text{ entiers.} \quad (10)$$

Nous formons d'abord les solutions propres pour le cas où le potentiel est constant, égal à P_0 ; ce sont des ondes planes

$$\Psi_{abc}^0 = A_0 e^{2\pi i(ax + by + cz)}. \quad (11)$$

Cette onde, où l'on n'a écrit que les termes d'espace, et non l'exposant dépendant du temps, est une solution correspondant à la valeur propre de l'énergie.

$$E_{abc}^0 = P_0 + \frac{h^2}{2m} (a^2 + b^2 + c^2); \quad (12)$$

la normalisation donne pour A_0 la valeur $\frac{1}{\sqrt{V}}$.

Dans notre problème, nous traiterons P' comme une petite perturbation et chercherons une solution

$$\Psi_{abc} = \Psi_{abc}^0 + \Psi'_{abc} + \dots \quad E_{abc} = E_{abc}^0 + E'_{abc}. \quad (13)$$

Portons ces développements dans l'équation (8) et gardons les termes du premier ordre, nous obtenons

$$\Delta\Psi' + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_0 - P_0) \Psi' = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} (E' - P') \Psi_{abc}^0. \quad (14)$$

En vertu d'un théorème général bien connu, cette équation ne peut avoir une solution finie que si le second membre est orthogonal à toutes les solutions de l'équation sans second membre.

⁽¹⁾ Je redonne ici rapidement l'exposé de la méthode générale de Schrödinger; l'application à ce problème a été indiquée par R. Peierls [Ann. der Phys., 4 (1930), p. 121].

Or notre équation sans second membre admet la solution Ψ_{abc}° à laquelle nous devons joindre toutes les ondes $\Psi_{a'b'c'}^{\circ}$ pour lesquelles

$$a'^2 + b'^2 + c'^2 = a^2 + b^2 + c^2 + \varepsilon \tag{15}$$

car ces ondes satisfont des équations très peu différentes, avec des énergies $E_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \varepsilon$, et peuvent être amenées en couplage avec Ψ_{abc}° par la perturbation P' . Les conditions d'orthogonalité sont alors

$$\int_v (E' - P') \Psi_{abc}^{\circ} \tilde{\Psi}_{abc}^{\circ} dx dy dz = E' = 0 \tag{16}$$

et ⁽¹⁾

$$\int_v (E' - P') \Psi_{abc}^{\circ} \tilde{\Psi}_{a'b'c'}^{\circ} dx dy dz = \frac{1}{V} \int_v P' e^{2\pi i(a-a').r} d\tau = 0. \tag{17}$$

Deux cas sont alors à considérer :

1° Ou bien les conditions (17) sont automatiquement satisfaites, et alors (16) nous donne $E' = 0$; en première approximation l'existence du potentiel perturbateur P' ne modifie pas l'énergie de l'onde plane, et a seulement pour effet de changer un peu la forme de cette onde.

2° Ou bien certaines des conditions (17) ne sont pas remplies et nous avons un problème dégénéré, qui mérite une étude spéciale.

Les intégrales (17) sont les éléments de la matrice représentant P' dans le système des fonctions Ψ_{abc} ; utilisons (10) et nous obtenons

$$P'(abc; a'b'c') = \int_v P' e^{2\pi i(a-a').r} d\tau = \sum_{\sigma, \tau} P_{\sigma, \tau} \frac{1}{V} \int_v e^{2\pi i(a-a' - \frac{\sigma}{d}).r} d\tau. \tag{18}$$

Le volume V d'intégration est un cube d'arête Gd (G entier) de sorte que presque tous les éléments de matrice P sont nuls sauf ceux pour lesquels on a

$$a - a' - \frac{\alpha}{d} = 0 \quad b - b' - \frac{\beta}{d} = 0 \quad c - c' - \frac{\gamma}{d} = 0 \tag{19}$$

α, β, γ étant entiers.

4. **Conditions de Bragg.** — Les conditions (19) sont celles qui indiquent une dégénérescence ⁽²⁾. Cherchons tout d'abord le sens physique des deux conditions (15) (19), qui sont à remplir simultanément. Trois nombres entiers α, β, γ , positifs ou négatifs, définissent un système de plans réticulaires du cristal, suivant une convention bien connue. Ces plans ont pour équidistance

$$\delta = \frac{d}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}}. \tag{20}$$

Prenons les valeurs (19) des a', b', c' , et portons-les dans (15). nous trouvons :

$$\frac{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}{d^2} - 2 \frac{a\alpha + b\beta + c\gamma}{d} = \varepsilon. \tag{21}$$

Les coefficients α, β, γ sont les composantes de la normale aux plans réticulaires, et a, b, c sont ceux de la normale à l'onde plane Ψ_{abc}° , dont la longueur d'onde est λ :

$$\frac{1}{\lambda^2} = a^2 + b^2 + c^2. \tag{22}$$

⁽¹⁾ Les Ψ sont orthogonaux entre eux et normalisés. Nous désignons par $a.r$ le produit scalaire $ax + by + cz$.

⁽²⁾ Peierls, dans l'article cité, ne semble pas les avoir vues exactement, ni compris leur sens physique.

Appelons θ l'angle des deux vecteurs \vec{a} et $\vec{\alpha}$, la condition précédente s'écrit :

$$\lambda - 2\delta \cos \theta = \varepsilon \lambda \delta^2 \text{ très petit.} \quad (23)$$

C'est la condition de *réflexion sélective de Bragg* (rigoureusement si $\varepsilon = 0$). Nous n'y voyons apparaître que la réflexion du premier ordre ; les ordres supérieurs se retrouveraient pour les plans réticulaires $n\alpha$, $n\beta$, $n\gamma$ (n entier).

5. **Résolution d'après Peierls.** — Lorsque la condition de Bragg est approximativement satisfaite, nous avons un cas de dégénérescence ; on sait qu'il faut alors modifier le choix des fonctions propres de première approximation. Nous avons deux ondes Ψ°_{abc} , $\Psi^{\circ}_{a'b'c'}$ qui satisfont approximativement à la même équation non perturbée

$$\Delta \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - P_0) \Psi = 0 \quad E = \frac{E^{\circ}_{abc} + E^{\circ}_{a'b'c'}}{2} + \eta \quad (24)$$

correspondant à une valeur E de l'énergie, intermédiaire entre les valeurs rigoureuses E°_{ab} et $E^{\circ}_{a'b'c}$ que donnent les formules (12) (15).

Nous devons partir, en première approximation, d'une combinaison linéaire de ces deux Ψ , combinaison que nous choisirons de manière à rendre possible la seconde approximation. Nous traiterons η et la différence

$$E^{\circ}_{a'b'c'} - E^{\circ}_{abc} = \frac{h^2}{2m} \varepsilon \quad (25)$$

comme des infiniment petits du premier ordre. Nous cherchons donc une solution

$$\Psi = B \Psi^{\circ}_{abc} + B' \Psi^{\circ}_{a'b'c'} + \Psi' \dots \quad (26)$$

qui puisse satisfaire l'équation de Schrödinger avec la valeur E de l'énergie.

Les termes de seconde approximation sont alors

$$\Delta \Psi' + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - P_0) \Psi' = B \Psi^{\circ}_{abc} \left[\frac{8\pi^2 m}{h^2} (\eta + P') - 2\pi^2 \varepsilon \right] + B' \Psi^{\circ}_{a'b'c'} \left[\frac{8\pi^2 m}{h^2} (\eta + P') + 2\pi^2 \varepsilon \right]. \quad (27)$$

Nous utilisons le fait que Ψ°_{abc} et $\Psi^{\circ}_{a'b'c'}$ satisfont chacun rigoureusement non pas l'équation en E , mais les équations avec

$$E - \eta \pm \frac{h^2}{2m} \varepsilon.$$

Nos approximations sont acceptables si Ψ' est petit du premier ordre ; pour que l'équation avec second membre (27) donne une solution de ce type, il faut que le second membre soit orthogonal à Ψ°_{abc} et $\Psi^{\circ}_{a'b'c'}$, sinon nous trouverions une solution Ψ' très grande ; cette solution ne serait pas infinie par suite du fait que Ψ°_{abc} et $\Psi^{\circ}_{a'b'c'}$ ne satisfont pas rigoureusement l'équation sans second membre, mais elle serait de l'ordre de nos Ψ° . ce qui est déjà inacceptable.

Ces conditions d'orthogonalité s'écrivent, après des transformations semblables à (17),

$$\left. \begin{aligned} B \left(\eta - \frac{h^2}{4m} \varepsilon \right) + B' P' (abc; a'b'c') &= 0, \\ B P' (abc; a'b'c') + B' \left(\eta + \frac{h^2}{4m} \varepsilon \right) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Ces équations homogènes ne sont résolubles que si le déterminant est nul, ce qui donne une équation en η :

$$\eta = \pm \sqrt{P^2 (abc; a'b'c') + \frac{h^4 \varepsilon^2}{16m^2}} \quad (29)$$

P est l'élément de matrice défini en (18) ; les $a' b' c'$ étant supposés donnés par (19), nous avons

$$P(abc; a'b'c') = P_{a_3\gamma}. \tag{29 bis}$$

On obtient aussi les coefficients B et B' :

$$\frac{B}{B'} = \frac{-1}{P(abc; a'b'c')} \left[\frac{h^2 \varepsilon}{4m} \pm \sqrt{P^2 + \frac{h^4 \varepsilon^2}{16m^2}} \right]. \tag{30}$$

Les Ψ_{abc}^0 ont été supposés normalisés : si nous voulons que nos deux nouvelles fonctions Ψ de (26) le soient aussi, il faut évidemment avoir

$$B^2 + B'^2 = 1,$$

ce qui achève de fixer les coefficients.

6. Discussion des résultats. — La formule (29) nous montre qu'au voisinage d'un point dangereux (19), l'énergie subit une variation très particulière ; prenons, par exemple, les plans réticulaires

$$\alpha = \pm 1 \quad \beta = 0 \quad \gamma = 0$$

et considérons l'énergie E comme fonction de a , les paramètres b et c étant nuls ; nous obtiendrons une courbe du type ci-contre, qui s'écartera de la parabole (12) par suite du terme η , terme notable seulement au voisinage de $\pm \frac{1}{2d}$ (et d'autres valeurs plus grandes). La courbe présente en ces deux points une discontinuité d'énergie égale à $2 P_{\pm 100}$ d'après (29) ; elle aboutit aux points limites avec une tangente verticale.

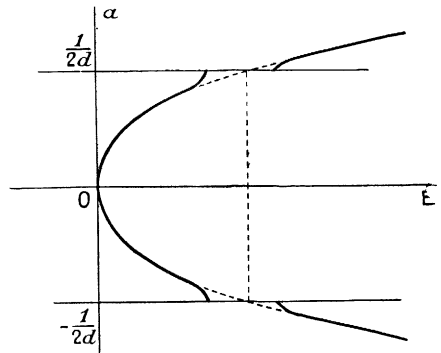


Fig. 3.

Cette courbe est tout à fait semblable à celle que nous avons déduite de la discussion de l'équation de Mathieu (fig. 1 et 2) ; en effet, nous avons pris un exemple plan ; le cas général est plus délicat à représenter graphiquement.

Il est intéressant de voir quelles ondes se trouvent affectées par ces anomalies dues aux réflexions de Bragg. Traçons le réseau réciproque du réseau cristallin (1) ; c'est un réseau cubique dont les points ont les coordonnées $\frac{\alpha}{d}, \frac{\beta}{d}, \frac{\gamma}{d}$; chacun des vecteurs allant de l'origine à l'un de ces points représente la normale à un plan réticulaire, et sa longueur donne l'inverse de l'équidistance δ des plans (éq. 20) ; on a représenté (fig. 4) une section de ce réseau. Dans ce même système d'axes, un vecteur OP, de coordonnées $a b c$, représente la normale à une onde plane de De Broglie Ψ_{abc}^0 , et la longueur du vecteur donne l'inverse de la longueur d'onde correspondante ; c'est donc l'extension en moments pour nos électrons, avec h comme unité

$$a = \frac{p_x}{h}, \quad b = \frac{p_y}{h}, \quad c = \frac{p_z}{h}.$$

Une onde Ψ pourra donner une réflexion de Bragg (éq. 21) si l'extrémité P du vecteur (trouve sur un plan normal à l'un des vecteurs $(\frac{\alpha}{d}, \frac{\beta}{d}, \frac{\gamma}{d})$ au milieu de ce vecteur ; les traces de

(1) Voir par exemple P. P. EWALD. *Hdb. der Phys.*, Bd. XXIV, p. 240. — P. P. EWALD. *Kristalle und Röntgen strahlen* Springer, Berlin. — CH. MAUGUIN. *La structure des cristaux* (Presses Universitaires, Paris).

(1) Dans sa discussion (*loc. cit.*) Peierls n'a envisagé que les plans parallèles aux trois plans de coordonnées, et ne semble pas avoir vu la généralité des résultats. J'ai tracé sur la figure 4 les plans perpendiculaires au plan de figure ; c'est, en somme, le cas d'un réseau à deux dimensions. Les hachures se rapportent à une discussion ultérieure.

quelques-uns de ces plans sont dessinées (fig. 4); les conditions anormales (23) s'écrivent en effet

$$\frac{2}{\lambda} \cos \theta - \frac{1}{\delta} = \varepsilon \delta \quad (31)$$

et correspondent au voisinage de tous ces plans. On voit que les ondes longues (vecteurs OP courts) se propagent sans anomalies, mais lorsque la longueur d'onde diminue (vecteurs OP longs) le nombre des cas anormaux augmente considérablement, de sorte que la proportion des ondes se propageant librement, sans subir de réflexions de Bragg diminue très rapidement.

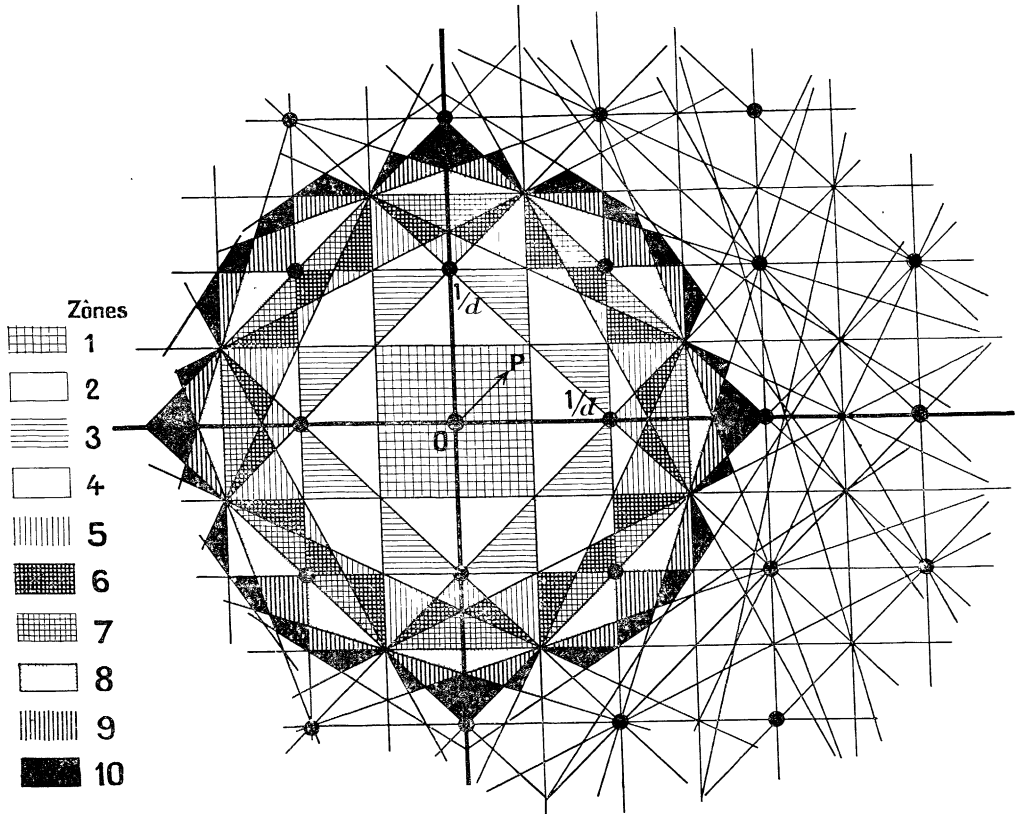


Fig. 4.

La construction du réseau réciproque et le tracé des plans normaux au milieu des vecteurs peuvent se faire aussi bien pour des réseaux de types plus compliqués que le réseau cubique; il sera donc aisé de généraliser ces résultats.

La formule 29 montre que, si l'on se rapproche d'un de ces plans suivant une normale ($\varepsilon \rightarrow 0$), l'énergie tend vers une valeur limite $E_{abc} \pm P_{\alpha\beta\gamma}$, et l'atteint avec une dérivée $\frac{dE}{d\varepsilon}$ nulle; lorsqu'on traverse un plan, l'énergie subit donc une discontinuité $2P_{\alpha\beta\gamma}$ comme nous l'indiquions figure 3.

Les plans définis par (31) sont perpendiculaires au milieu des vecteurs $\alpha\beta\gamma$; ils sont donc parallèles aux plans réticulaires; mais un système de plans réticulaires présente toujours un plan passant par l'origine, et leur équidistance est δ (éq. 20). Notre système de plans a l'équidistance $\frac{1}{\delta}$, et l'origine est à mi-distance de deux plans du système.

Cherchons à évaluer la densité moyenne des plans, à une distance ρ de l'origine. Quel sera le nombre moyen de ces plans, coupant un segment PP' ($\rho, \rho + d\rho$) ? Les plans $PR, P'R'$ sont perpendiculaires à des vecteurs OT, OT' dont l'extrémité doit être un des points du réseau inverse $\left(\frac{x}{d}, \frac{\beta}{d}, \frac{\gamma}{d}\right)$. Il nous faut donc évaluer le nombre des points de ce réseau, compris entre deux sphères de centres P, P' et de rayons $\rho, \rho + d\rho$; le volume compris entre ces sphères est $4\pi\rho^2 d\rho$ et le nombre de points est en moyenne

$$\delta n = d^3 4\pi\rho^2 d\rho$$

puisque nous avons d^3 points par unité de volume ; δn est le nombre de plans d'anomalie coupant le segment PP' ; ce nombre augmente très vite quand ρ augmente.

Mais, ce qui compte, ce n'est pas seulement le plan sur lequel une condition de Bragg est rigoureusement satisfaite, mais une certaine région autour de ce plan, correspondant à une valeur donnée de ε dans les formules (15) (21) (23).

La formule 21 nous montre qu'un écart ε correspond dans notre espace du réseau réciproque, à une distance $(^1)$ au plan qui est

$$\frac{\varepsilon \cdot d}{2\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}}$$

Pour l'ensemble des points du réseau situés entre les deux sphères de centres PP' , l'expression $\frac{d}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}}$ (inverse de la distance à O) est proportionnelle à ρ ; si donc au lieu du nombre δn des plans coupant le segment PP' , nous évaluons la longueur δl de ce segment, qui sera soumise à des anomalies par suite du voisinage avec l'un des plans, nous trouvons que cette longueur est proportionnelle à $\varepsilon\rho\delta n$

$$\delta l \approx \varepsilon d^3 4\pi\rho^3 \delta\rho, \tag{32}$$

le rapport $\frac{\delta l}{\delta\rho}$ du nombre des ondes donnant des réflexions de Bragg au nombre total, augmente donc comme $d^3 \rho^3$, c'est-à-dire comme $\left(\frac{d}{\lambda}\right)^3$ approximativement.

7. Nature des ondes Ψ normales. — Au point où nous en sommes, il nous faut maintenant former la solution de l'équation d'ondes, en évaluant la seconde approximation Ψ'' (éq. 14). Considérons tout d'abord une onde normale, ne pouvant donner aucune réflexion de Bragg. La fonction Ψ' est définie par l'équation (14), dont nous chercherons la solution sous forme d'un développement par rapport aux fonctions Ψ_{abc}° :

$$\Psi'_{abc} = \sum_{a'b'c'} A_{a'b'c'} \Psi_{a'b'c'}^{\circ} \tag{33}$$

(¹) Les coordonnées dans notre espace, sont a, b, c ; la distance d'un point à un plan $Aa + Bb + Cc + D$ est, on le sait :

$$\frac{Aa + Bb + Cc + D}{\sqrt{A^2 + B^2 + C^2}}$$

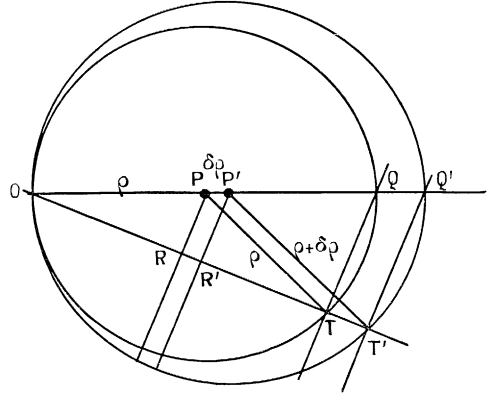


Fig. 5.

L'équation (14) donne alors

$$\sum A_{a'b'c'} \Psi_{a'b'c'}^{\circ} (E_{abc}^{\circ} - E_{a'b'c}^{\circ}) = - (E' - P'(x, y, z)) \Psi_{abc}^{\circ},$$

multiplions les deux membres par Ψ_{abc}° et intégrons, en tenant compte de l'orthogonalité des Ψ° , nous obtenons

$$A_{a'b'c'} = \frac{P'(a, b, c; a', b', c')}{E_{abc}^{\circ} - E_{a'b'c}^{\circ}} \quad (34)$$

où le numérateur P' représente l'élément de matrice défini en (17) (18). Cette formule nous explique la nécessité des conditions d'orthogonalité du second membre de (14), telles que nous les avons écrites en (15), (16). Si ces conditions n'étaient pas remplies, il y aurait des coefficients A infinis, ou très grands de l'ordre de $\frac{1}{E^{\circ} - E'^{\circ}}$, ce qui serait incompatible avec notre méthode de développement.

Les éléments de matrice $P'(a, b, c, a', b', c')$ sont nuls, nous l'avons vu, sauf si a et a' sont reliés par des relations du type (19), auquel cas on a

$$P'(a, b, c; a', b', c') = P_{\alpha\beta\gamma} \quad (35)$$

en utilisant le développement (10) dans la formule (18). Il résulte de tout ceci que notre fonction Ψ' de seconde approximation prend la forme suivante, d'après 33, 34 et 35.

$$\begin{aligned} \Psi'_{abc} &= \sum_{\alpha\beta\gamma} \frac{P_{\alpha\beta\gamma} \Psi_{a-\frac{\alpha}{d}, b-\frac{\beta}{d}, c-\frac{\gamma}{d}}^{\circ}}{E_{abc}^{\circ} - E_{a-\frac{\alpha}{d}, b-\frac{\beta}{d}, c-\frac{\gamma}{d}}^{\circ}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{V}} \frac{2md^2}{h^2} e^{2\pi i(ax+by+cz)} \sum_{\alpha\beta\gamma} \frac{P_{\alpha\beta\gamma} e^{-\frac{2\pi i}{d}(ax+\beta y+\gamma z)}}{2d(ax+b\beta+c\gamma) - (x^2+\beta^2+\gamma^2)}. \end{aligned} \quad (36)$$

Si notre développement (10) converge, celui de Ψ' converge encore plus rapidement, par suite du dénominateur en $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2$.

Ψ' est petit en général, sauf lorsqu'un dénominateur devient petit, cas étudié en (24), et qui correspond à une réflexion de Bragg.

La solution Ψ_{abc} complète se présente bien ainsi que nous l'avions prévu au § 3 (éq. 6) comme le produit d'une exponentielle $e^{2\pi i(ax+by+cz)}$ par une fonction périodique de période d par rapport à x , y et z .

$$A(x, y, z) = A_0 + \frac{1}{\sqrt{V}} \frac{2md^2}{h^2} \sum_{\alpha\beta\gamma} \frac{P_{\alpha\beta\gamma} e^{-\frac{2\pi i}{d}\alpha \cdot r}}{2d(a \cdot \alpha) - |\alpha|^2}. \quad (37)$$

8. Ondes Ψ anormales. — Que se passe-t-il, lorsque nous avons la dégénérescence correspondant à une réflexion de Bragg ? La première approximation n'est déjà plus représentable par une onde plane Ψ_{abc}° , mais par Ψ (éq. 26), ce qui, d'après (29) et (30) nous donne

$$\Psi = \frac{B}{\sqrt{V}} e^{2\pi i(a \cdot r)} \left[1 - \frac{P_{\alpha\beta\gamma} e^{-\frac{2\pi i}{d}(a \cdot r)}}{\frac{h^2 \epsilon}{4m} \pm \sqrt{P^2 + \frac{h^4 \epsilon^2}{16m^2}}} \right] \quad (38)$$

le calcul de la seconde approximation se ferait ensuite comme dans le cas précédent ; là encore, la solution est bien du type (6) du § 3.

En quoi consistent alors les anomalies dans ce second cas ? Pour se rendre compte de ces anomalies et de leur sens physique, il faut calculer le *courant électrique moyen* dû aux électrons guidés par l'onde ; il revient au même de prendre la *vitesse moyenne* des électrons guidés, d'après les formules de L. de Broglie discutées au Ch. III (S. Q.) Ces formules sont, nous l'avons dit, équivalentes à celles qu'a données Gordon pour le courant électrique.

Supposons une onde

$$\Psi = A e^{\frac{2\pi i}{h} \varphi}$$

suivant la notation de L. de Broglie, et supposons A et φ réels ; dans ce cas, la vitesse v des électrons guidés et la densité de courant électrique j ont pour composantes

$$v_x = \frac{1}{m} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad j_x = e A^2 v_x = \frac{e}{m} A^2 \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad (39)$$

ce qui correspond à la formule de Gordon :

$$j_x = \frac{eh}{4\pi mi} \left[\tilde{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial x} \right] \quad (40)$$

où $\tilde{\Psi}$ est l'imaginaire conjugué de Ψ . Prenons cette formule (40) et appliquons-la à une onde

$$\Psi = (A + iA') e^{\frac{2\pi i}{h} \varphi}$$

dont l'amplitude comprend un terme imaginaire ; les ondes que nous venons d'obtenir se présentent sous cet aspect ; les fonctions A , A' et φ sont réelles ; nous obtenons

$$j_x = \frac{e}{m} (A^2 + A'^2) \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{eh}{2\pi m} \left[A \frac{\partial A'}{\partial x} - A' \frac{\partial A}{\partial x} \right] \quad (41)$$

le premier terme est celui que l'on écrit immédiatement et qui ressemble à la formule (39) de L. de Broglie ; mais nous obtenons aussi un second terme qui change tout l'aspect du résultat ; la vitesse moyenne des électrons est

$$v_x = \frac{1}{m} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{h}{2\pi m} \frac{A \frac{\partial A'}{\partial x} - A' \frac{\partial A}{\partial x}}{A^2 + A'^2} \quad (42)$$

Pour les ondes que nous avons appelées normales, la fonction d'onde possède une amplitude $A(x, y, z)$ représentée par (37), et dont les termes imaginaires sont très petits ; ils ne paraissent que dans la deuxième approximation. En première approximation nous aurons donc alors les formules courantes (30) qui, appliquées à l'onde Ψ_{abc}^0 de (41) donnent

$$v_x = \frac{h}{m} a \dots \quad j_x = \frac{eh}{m} A^2 a = \frac{eh}{mV} a. \quad (43)$$

Pour une onde anormale, dont la propagation est troublée par une réflexion de Bragg, nous voyons (38) qu'elle présente, dès la première approximation, une amplitude imaginaire importante. Prenons Ψ dans l'éq. (38), nous obtenons pour A et A' des expressions du type

$$A = K \left[\pm \sqrt{P_{\alpha\beta}^2 + \frac{h^4 \varepsilon^2}{16m^2}} + \frac{h^2 \varepsilon}{4m} - P_{\alpha\beta} \cos \frac{2\pi}{d}(x.r) \right] \quad A' = K P_{\alpha\beta} \sin \frac{2\pi}{d}(x.r).$$

Nous avons toujours les doubles signes devant les radicaux et étudierons plus loin leur sens ; K est une constante qui se détermine par la condition de normalisation

$$\int_V (A^2 + A'^2) d\tau = 2K^2 V \left[P^2 + \frac{h^4 \varepsilon^2}{16m^2} \pm \frac{h^2 \varepsilon}{4m} \sqrt{P^2 + \frac{h^4 \varepsilon^2}{16m^2}} \right] = 1. \quad (44)$$

L'expression de la vitesse v_x serait assez compliquée ; la densité de courant électrique j s'écrit :

$$j_x = \frac{eh}{m} \left[(A^2 + A'^2) a - K^2 \frac{\alpha}{d} \left(P^2 + \left(\frac{h^2 \varepsilon}{4m} \pm \sqrt{P^2 + \frac{h^4 \varepsilon^2}{16m^2}} \right) \cos \frac{2\pi}{d} (x, r) \right) \right]$$

ce qui nous intéresse, c'est la valeur moyenne de ce courant :

$$\bar{j}_x = \frac{eh}{mV} \left[a - \frac{\alpha}{2d} \frac{P^2}{P^2 + \frac{h^4 \varepsilon^2}{16m^2} \pm \frac{h^2 \varepsilon}{4m} \sqrt{P^2 + \frac{h^4 \varepsilon^2}{16m^2}}} \right]. \quad (45)$$

Rappelons que, lorsque la condition de Bragg est remplie, ε s'annule ; cette expression (45) diffère alors beaucoup de la valeur normale (43). Discutons ce résultat :

Pour ε positif, grand en valeur absolue, nous obtenons :

1° Si le radical est pris avec le signe +

$$j_x = \frac{eh}{mV} a \quad \text{onde } a b c.$$

2° Si le radical est pris négatif

$$j_x = \frac{eh}{mV} \left(a - \frac{\alpha}{d} \right) \quad \text{onde } a' b' c'.$$

Lorsque ε diminue, les courants relatifs aux deux types d'onde se modifient suivant (45) et pour $\varepsilon = 0$, on a pour les deux signes du radical :

$$\bar{j}_x = \frac{eh}{mV} \left(a - \frac{\alpha}{2d} \right) = \frac{eh}{mV} \frac{a + a'}{2}. \quad (46)$$

Lorsque ε devient négatif et augmente en valeur absolue, on retrouve les deux ondes initiales, mais échangées,

le radical positif donne l'onde $a' b' c'$.

le radical négatif donne l'onde $a b c$.

Un graphique illustrera ces résultats ; supposons une onde $a b c$ fixe, dirigée suivant $0x$ ($b = c = 0$) et une autre onde, de même longueur d'onde, dirigée suivant un angle θ avec $0x$:

$$a' = a \cos \theta \quad b' = a \sin \theta \quad c' = 0.$$

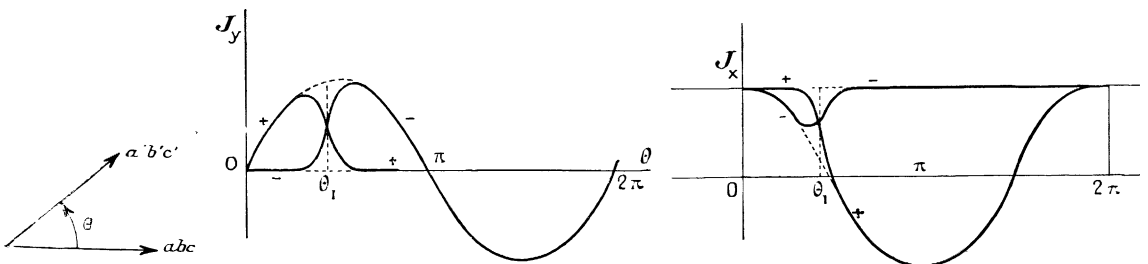


Fig. 6.

Pour chaque valeur de θ , portons en ordonnées les valeurs des composantes j_x ou j_y du courant ; s'il n'y a aucune orientation θ qui corresponde à une réflexion de Bragg, nous avons sur chacune des figures, deux courbes : l'une est une droite et l'autre une sinu-

soïde. Supposons au contraire que, pour un angle θ_1 , une réflexion de Bragg se produise sur un système de plans réticulaires et permette une interaction de nos deux faisceaux; les courbes prendront alors l'aspect représenté figure 6, avec entrecroisement des deux valeurs du courant correspondant aux signes + et - devant le radical.

Il n'est peut-être pas inutile d'indiquer que ces phénomènes d'interaction *laissent constant le courant total* correspondant aux deux ondes; on vérifie aisément sur (45) la relation

$$j_{x+} + j_{x-} = \frac{eh}{mV} \left(2a - \frac{x}{d} \right) = \frac{eh}{mV} (a + a'). \tag{47}$$

De même, l'interaction ne modifie pas l'énergie totale, car les équations (25) et (29) nous donnent

$$E_+ + E_- = E_{abc}^{\circ} + E_{a'b'c'}^{\circ}. \tag{47 bis}$$

Si donc les deux ondes (correspondant aux signes \pm devant le radical) étaient toujours également excitées dans le métal, notre effet ne modifierait rien ni au courant total, ni à l'énergie totale.

Mais ce n'est pas ainsi que se pose le problème: à température T (et en présence de champs électrique ou magnétique), chaque type de vibration ($a b c$) reçoit une excitation caractérisée par le nombre moyen d'électrons qui lui sont attribués. Ce nombre d'électrons dépend de l'énergie E et des valeurs j_x, j_y, j_z des composantes du courant. Les deux ondes \pm ne seront donc pas également excitées, puisque leurs énergies et courants diffèrent; et nous ne pouvons dire a priori quel sera le retentissement des perturbations que nous venons de calculer.

9. Position rigoureuse du problème des ondes dans un réseau. — Dans tout ce qui précède, nous avons utilisé une méthode d'approximations successives, et cherché la fonction d'onde Ψ sous forme d'un développement du type (13). Il est possible d'attaquer le problème autrement; d'après le théorème rappelé au début du § 3, notre onde a la forme

$$\Psi = A(x, y, z) e^{+2\pi i(ax+by+cz)}$$

où A est une fonction périodique, de période d , en x, y, z ; nous la développerons en série de Fourier triple

$$A(x, y, z) = \sum_{\alpha_1 \beta_1 \gamma_1} A_{\alpha_1 \beta_1 \gamma_1} e^{-\frac{2\pi i}{d}(x_1 x + \beta_1 y + \gamma_1 z)} \tag{48}$$

$\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ étant des entiers positifs ou négatifs; le potentiel P étant aussi développé de cette manière (éq. 10), notre équation d'onde (8) va se scinder en une triple infinité d'équations;

par exemple en égalant à zéro le coefficient de $e^{+2\pi i \left[ax + \dots - \frac{\alpha_1}{d} x + \dots \right]}$ on obtient

$$\left[\left(a - \frac{\alpha_1}{d} \right)^2 + \left(b - \frac{\beta_1}{d} \right)^2 + \left(c - \frac{\gamma_1}{d} \right)^2 - \frac{2m}{\hbar^2} E \right] A_{\alpha_1 \beta_1 \gamma_1} + \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{\alpha_2 \beta_2 \gamma_2} A_{\alpha_1 - \alpha_2, \beta_1 - \beta_2, \gamma_1 - \gamma_2} P_{\alpha_2 \beta_2 \gamma_2} = 0. \tag{49}$$

Voyons d'abord le cas non perturbé, où tous les $P_{\alpha_2 \beta_2 \gamma_2}$ sont nuls sauf P_{000} . Tous les A seront nuls, sauf l'un d'eux $A_{\alpha_1 \beta_1 \gamma_1}$, il faudra que l'on ait

$$\left(a - \frac{\alpha_1}{d} \right)^2 + \left(b - \frac{\beta_1}{d} \right)^2 + \left(c - \frac{\gamma_1}{d} \right)^2 - \frac{2m}{\hbar^2} (E - P_{000}) = 0 \tag{50}$$

cette solution correspond à une onde plane, définie par les coefficients

$$a' = a - \frac{\alpha_1}{d} \quad b' = b - \frac{\beta_1}{d} \quad c' = c - \frac{\gamma_1}{d}.$$

Nous nous intéressons tout particulièrement au cas où cette onde est l'onde abc elle-même, c'est-à-dire où l'énergie a pour valeur

$$E_0 = P_0 + \frac{\hbar^2}{2m} (a^2 + b^2 + c^2). \quad (12)$$

Une anomalie se produira si cette valeur E_0 annule d'autres expressions (50) correspondant à des $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ non nuls; nous retrouverons ainsi la condition de Bragg (15) ou (21).

Supposons tout d'abord que ce cas exceptionnel soit écarté, et voyons ce qui se passe si les $P_{a_i, \beta_i, \gamma_i}$ cessent d'être nuls; nous chercherons une solution correspondant à une énergie $E_0 + E'$ voisine de E_0 . Dans ces conditions, tous les $A_{\alpha_i, \beta_i, \gamma_i}$ sont petits, à l'exception de A_{000} , et nous obtiendrons une première approximation en négligeant, dans la somme $\Sigma_{\alpha_i, \beta_i, \gamma_i}$ (équation 49) tous les termes autres que A_{000} , ceci nous redonnera les calculs des équations (16) et (37); en effet, l'équation (49) correspondant à $\alpha_i = \beta_i = \gamma_i = 0$, montre tout d'abord que, dans cette seconde approximation, l'énergie est inchangée; les autres équations (49) se réduisent alors à (34) (37). On voit aisément comment on pousserait plus loin les approximations.

Il y aura exception à ces résultats si E_0 rend très petite une autre expression (50), c'est-à-dire si les conditions de réflexion sélective (15) ou (21) sont remplies. Alors, notre première approximation (en l'absence de perturbation P) comporte deux coefficients A_{000} et $A_{\alpha_i, \beta_i, \gamma_i}$ du même ordre de grandeur; le jeu des équations (49) se réduit à deux équations simultanées, qui ne sont autres que celles que nous avons posées en (26), (27) et (28). La suite des approximations se compléterait d'une manière analogue au cas précédent.

Nous voyons donc que notre jeu d'équations rigoureuses (49) aboutit à poser le problème tout à fait de la même manière que précédemment. Pour étudier la question en toute généralité, il faudrait écrire que le déterminant (triplement infini par les indices $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$) des équations (49) est nul, et étudier la racine E de cette équation, qui se réduit à E_0 lorsque les P sont nuls. Ce problème semble délicat, mais doit être résoluble par une généralisation des méthodes de Hill (1); Hill a en effet développé complètement les calculs dans le cas d'un réseau à une dimension (équation de Hill, § 2) et donné la valeur exacte du déterminant.

40. Les électrons liés, et leur couplage en ondes. — Nous venons d'étudier le cas d'électrons presque libres, en mouvement dans un réseau présentant de faibles inégalités de potentiel; il est un autre cas limite intéressant, celui d'électrons de faible énergie; rappelons rapidement les résultats obtenus par F. Bloch (2) et dont nous aurons besoin par la suite.

Soit un réseau (cubique pour simplifier) composé d'ions positifs assez éloignés les uns des autres pour que le potentiel auprès d'un ion diffère peu de celui dû à cet ion; $g_1 d, g_2 d, g_3 d$ (g_1, g_2, g_3 entiers) seront les coordonnées d'un ion, et $V(r)$ le potentiel de cet ion pour un électron situé à la distance r . Nous partirons d'une équation d'onde relative à un ion isolé; soit

$$\varphi_{d_1 d_2 d_3}(x, y, z) = \varphi(x - g_1 d, y - g_2 d, z - g_3 d) \quad (51)$$

une fonction propre correspondant à un niveau d'énergie E_0 .

Lorsque nous réunissons G^3 ions en un réseau cubique, nous obtenons un système G^3 fois dégénéré; nous devons donc choisir, comme première approximation, non pas les fonctions (51), mais des combinaisons linéaires de celles-ci

$$\Psi = \sum_{g_1, g_2, g_3} a_{g_1, g_2, g_3} \varphi_{g_1, g_2, g_3} \quad (52)$$

Le théorème général rappelé au début du § 3, nous permet aussitôt de voir que les coef-

(1) Voir par exemple WHITTAKER et WATSON. *Modern Analysis*, 2^e édition, p. 408.

(2) *Z. f. Physik*, t. 52 (1928), p. 561.

coefficients a seront de la forme

$$a_{y_1, y_2, y_3} = e^{+\frac{2\pi i}{G}(f_1 y_1 + f_2 y_2 + f_3 y_3)} \quad f_1 f_2 f_3 \text{ entiers.} \tag{53}$$

Les nombres $f_1 f_2 f_3$ peuvent prendre des valeurs entières, au nombre de G^3 ; ce pourront être, par exemple,

$$\left. \begin{array}{l} f_1 \text{ de } -\frac{G}{2} \text{ à } +\frac{G}{2} \\ f_2 \text{ de } -\frac{G}{2} \text{ à } +\frac{G}{2} \\ f_3 \text{ de } -\frac{G}{2} \text{ à } +\frac{G}{2} \end{array} \right\} \tag{54}$$

en tout autre jeu de valeurs couvrant les G^3 cas possible, c'est-à-dire tels que $e^{\frac{2\pi i f_1}{G}}$ prenne toutes les valeurs qui forment les G racines $G^{\text{ième}}$ de l'unité ; et de même pour f_2 et f_3 . Nous étudierons plus loin la manière de choisir entre ces divers jeux.

On vérifie sans peine que ce choix de coefficients lève bien la dégénérescence, et fournit G^3 valeurs d'énergie, légèrement différentes les unes des autres ; Bloch obtient ainsi

$$E = E_0 + \alpha - 2\beta \left(\cos \frac{2\pi f_1}{G} + \cos \frac{2\pi f_2}{G} + \cos \frac{2\pi f_3}{G} \right) + \dots \tag{55}$$

ce qui donne une variation du type représenté (fig. 7), si l'on suppose pour f_1 les limites (54).

Ces ondes transportent un courant minime ; les coefficients α et β qui s'introduisent dans la formule (55) peuvent être positifs ou négatifs. Nous retrouvons ici le phénomène bien connu en mécanique ondulatoire, et d'après lequel des électrons peuvent, malgré leur faible énergie, franchir les seuils de potentiel très élevés, qui séparent deux ions voisins.

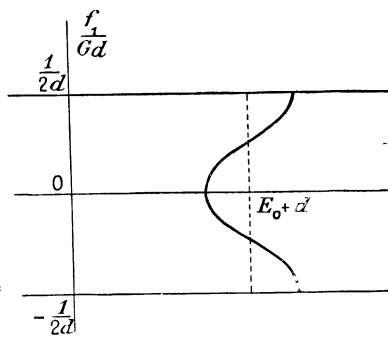


Fig. 7.

11. Le numérotage des ondes électroniques.

— Nous avons écrit, au § 3, notre onde sous la forme

$$\Psi = A(x, y, z) e^{+2\pi i(ax + by + cz)} \tag{6}$$

l'amplitude A étant une fonction périodique, avec la période d du réseau, suivant $xy z$; c'est le cas du réseau cubique, que nous conservons pour simplifier les formules.

Comment devons-nous choisir les coefficients a, b, c ? Il y a là une incertitude qu'il convient de souligner. En effet, l'onde (6) peut aussi bien s'écrire

$$\Psi = A'(x, y, z) e^{2\pi i(a'x + b'y + c'z)} \tag{56}$$

avec

$$A'(x, y, z) = A(x, y, z) e^{-\frac{2\pi i}{d}(lx + my + nz)}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} a' = a + \frac{l}{d} \\ b' = b + \frac{m}{d} \\ c' = c + \frac{n}{d} \end{array} \right. \quad l, m, n \text{ entiers.}$$

La nouvelle amplitude A' est encore une fonction périodique tout comme A ; ceci nous

donne une infinité de manières différentes d'écrire la même onde Ψ , et il faut faire un choix.

Pour fixer nos idées, revenons au réseau à une dimension, et à l'équation de Mathieu (§ 2); nous sommes arrivés, dans ce cas particulier, à une notation sans ambiguïté, qui découle des figures 1 et 2.

Ce numérotage était imposé, si nous y regardons de près, par la condition que l'onde se réduise au type normal

$$A_0 e^{+2\pi i a x}$$

avec A_0 constant, lorsqu'on faisait tendre vers zéro les inégalités de potentiel de réseau.

Les remarques du § 2 nous permettront de comprendre le cas beaucoup plus complexe des réseaux à 2 ou 3 dimensions. Là encore, tout comme dans le problème à 1 dimension le numérotage correct est imposé par la condition de retrouver une onde plane

$$A_0 e^{+2\pi i (ax + by + cz)} \quad A_0 \text{ constant,}$$

lorsqu'on fait tendre vers zéro les inégalités de potentiel qui constituent le réseau. Le rôle du réseau, dès qu'il commence à apparaître, est de diviser les ondes en une série de zones séparées par les plans correspondant aux conditions de Bragg (§§ 3 à 9).

Nous avons représenté, sur la figure 4, le cas d'un réseau à deux dimensions, et tracé les lignes sur lesquelles se produisent des discontinuités dans l'énergie; ces lignes sont celles pour lesquelles une condition de Bragg est satisfaite. Ces lignes limitent une succession de zones concentriques, présentant chacune une surface $\frac{1}{d^2}$ et comportant G^2 cellules, (ou ondes du réseau cyclique).

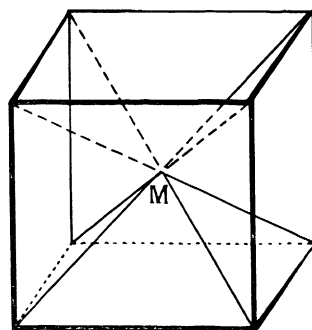
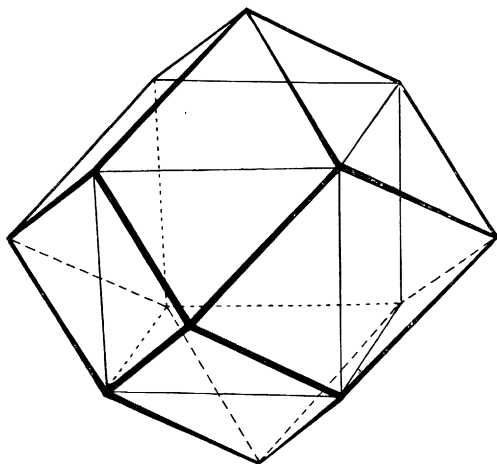
$$a = \frac{f_1}{Gd} \quad b = \frac{f_2}{Gd} \quad f_1 \text{ et } f_2 \text{ entiers}$$

la forme de ces zones est ici bien plus compliquée; des hachures différentes permettent de les reconnaître sur la figure 4.

Pour un réseau à trois dimensions, nous trouverons de même une suite de zones concentriques, séparées par des surfaces polyédriques formées par les plans qui donnent une discontinuité de l'énergie (condition de Bragg); chacune de ces zones a un volume $\frac{1}{d^3}$ et renferme G^3 cellules d'extension en phase, c'est-à-dire G^3 ondes du réseau cyclique.

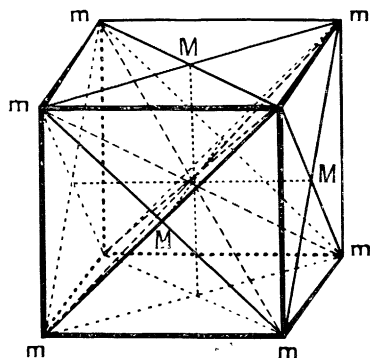
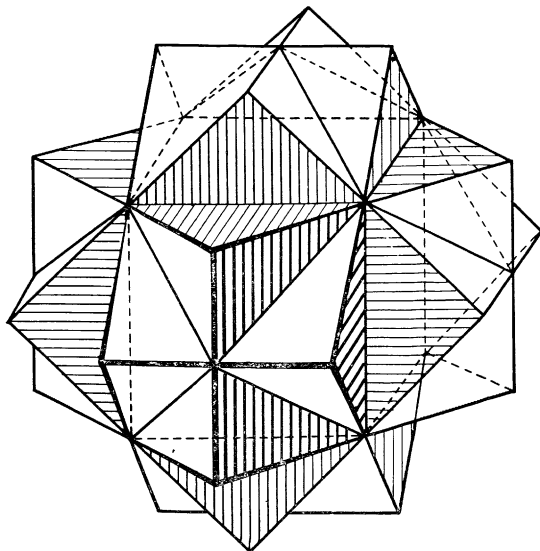
$$a = \frac{f_1}{Gd} \quad b = \frac{f_2}{Gd} \quad c = \frac{f_3}{Gd} \quad f_1 f_2 f_3 \text{ entiers.}$$

Zone 1. — Cube central.



Assemblage de la zone 2.

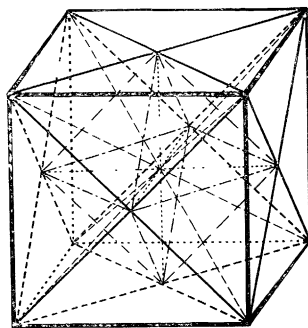
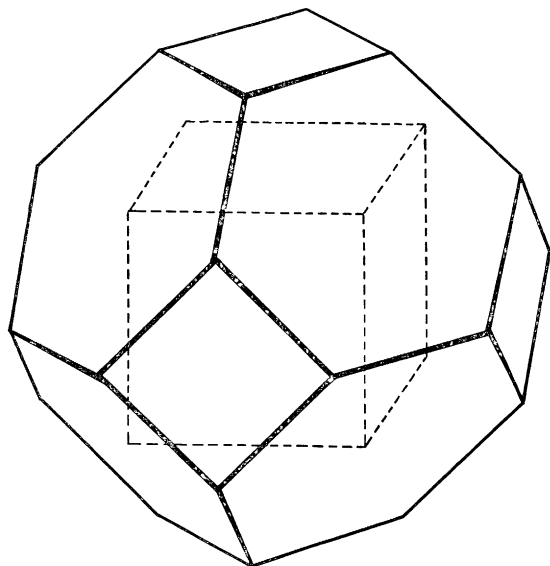
Zone 2 — Comprise entre le cube central et la surface ci-contre (dodécaèdre régulier).



Assemblage de la zone 3.

r

Zone 3. — Comprise entre le dodécaèdre précédent et la surface ci-contre (une double arête de toit, avec 4 pignons, construite sur chaque face du cube).



Assemblage de la zone 4.

Zone 4. — Comprise entre la surface précédente et celle représentée ci-contre.

J'ai représenté (fig. 8) les premières surfaces polyédriques qui se présentent: la première est le cube d'arête $\frac{1}{d}$; la seconde un dodécaèdre régulier et ainsi de suite. Une zone est le volume compris entre deux surfaces consécutives.

12. **Longueurs d'ondes correspondant aux différentes zones.** — La forme de ces diverses zones est assez compliquée, mais elles s'encastrent les unes dans les autres, de sorte que la surface extérieure, qui limite la $p^{\text{ième}}$ zone, renferme un volume total $p \frac{1}{d^3}$. Ceci va nous permettre d'évaluer les longueurs d'onde des ondes de la $p^{\text{ième}}$ zone. Admettons à

titre d'approximation assez grossière, que cette $p^{\text{ième}}$ zone soit une couche sphérique, de rayon ρ et d'épaisseur $\delta\rho$ assez petite.

$$\xi^2 = a^2 + b^2 + c^2 = \frac{1}{\lambda^2}$$

ρ est proportionnel à $\frac{1}{\lambda}$, où λ est la longueur d'onde. Le volume intérieur sera

$$\frac{4}{3} \pi \rho^3 = \frac{p}{d^3} \quad \rho = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{d} \left(\frac{3p}{4\pi} \right)^{1/3}.$$

La $p^{\text{ième}}$ zone correspondra donc à des longueurs d'onde voisines de

$$\lambda_p = d \left(\frac{4\pi}{3p} \right)^{1/3}. \quad (57)$$

Dans le réseau à une dimension, la $p^{\text{ième}}$ zone correspondait à des longueurs d'onde $\lambda_p = \frac{1}{\alpha}$ comprises entre $\frac{2d}{p-1}$ et $\frac{2d}{p}$.

Considérons maintenant un réseau formé d'ions monovalents, comportant un noyau de charge centrale Z ; supposons Z impair

$$Z = 2k + 1$$

nous admettrons que, dans le réseau, chaque ion comporte $2k$ électrons liés et 1 électron de valence libre. Lorsque l'ion est isolé (hors du réseau) je suppose que l'électron de valence est sur une orbite n_l ; lorsque l'ion est dans le réseau, nous pourrions admettre que les électrons libres seront sur les ondes correspondant à l'orbite n_l ; il s'agit d'évaluer quelle est, parmi les zones que nous avons distinguées, celle qui se forme par couplage des niveaux n_l .

La suite des niveaux correspondant à des nombres quantiques inférieurs à n nous donne une suite d'ondes de Schrödinger en nombre

$$1 + 4 + \dots + (n-1)^2 = \frac{(n-1)n(2n-1)}{6}.$$

La série des niveaux n_l ($l < n$) donne une série d'ondes propres dont le nombre est

$$1 + 3 + 5 + \dots + (2l-1) = l^2$$

Si nous admettons, ce qui est raisonnable ⁽¹⁾, que chacune de ces ondes propres donne (par couplage des G^3 électrons d'un réseau) une de nos zones, et que ces zones sont intérieures à la zone n_l , nous trouvons que la zone n_l est la $p^{\text{ième}}$.

$$p = \frac{(n-1)n(2n-1)}{6} + l^2 + 1. \quad (58)$$

Cette zone comprend des ondes de l'ordre de grandeur (57).

$$\bar{\lambda}_p = d \left(\frac{4\pi}{3p} \right)^{1/3} = d \left[\frac{8\pi}{(n-1)n(2n-1) + 6l^2 + 6} \right]^{1/3} \approx \frac{2d}{n} \left(\frac{\pi}{2} \right)^{1/3}. \quad (59)$$

Ainsi donc, lorsque nous formons un réseau, avec des atomes dont l'électron de valence

(1) Tous ces niveaux internes ne sont pas occupés, et il en reste un certain nombre de vides, comme le montre la répartition des électrons dans les atomes. Donc toutes les zones intérieures à la $p^{\text{ième}}$ ne seront pas occupées; celles qui donnent des énergies trop élevées resteront vides ($k < p - 1$).

est sur un niveau n , nous devons admettre que les ondes de Schrödinger, correspondant aux électrons libres dans le réseau, ont une *longueur d'onde vraie* de l'ordre de $\frac{2d}{n}$ (d distance des ions \pm dans le réseau).

La zone dans laquelle se placent ces ondes comprend d'ailleurs G^3 ondes stationnaires, capables de supporter 2 G^3 électrons (à raison de 2 électrons par onde, principe de Pauli) alors que nous n'en avons que G^3 à distribuer, dans l'hypothèse d'ions monovalents.

Il est facile de comprendre d'où provient la petitesse de la longueur d'onde $\bar{\lambda}_p$ (éq. 59). Au voisinage et à l'intérieur des ions positifs, l'onde Ψ présentera une série de nœuds très rapprochés, alors qu'entre les ions les nœuds seront assez écartés; si l'on ne s'intéresse qu'à la forme de l'onde entre les ions, on sera tenté de lui attribuer une longueur d'onde beaucoup plus grande; c'est cette grande longueur d'onde que l'on trouvera seule, si l'on considère les ions comme des charges ponctuelles.

Il y a là un problème tout à fait semblable à celui du numérotage des orbites extérieures des atomes complexes. Si l'on considère l'ion central comme ponctuel, l'électron externe sera supposé décrire une orbite d'hydrogène et on lui attribuera un nombre total de quanta n^* voisin de l'unité; mais lorsqu'on tient compte de la structure complexe de l'ion, on trouve le nombre vrai de quanta, égal à 2, 3, 4... dans les périodes successives de la table de Mendéléieff; le nombre apparent n^* est pourtant utile pour évaluer l'énergie de Rydberg $-\frac{Rh}{n^{*2}}$; nous aurons, de même, à définir plus loin une *longueur d'onde apparente* pour les électrons libres.

13. Représentation d'une zone dans le cube central. — Les ondes de la zone p , considérée plus haut (éq. 57-59) peuvent, au moyen de transformations du type (56), être ramenées toutes à l'intérieur de la première zone cubique.

$$-\frac{1}{2d} < a' < \frac{1}{2d} \quad -\frac{1}{2d} < b' < \frac{1}{2d} \quad -\frac{1}{2d} < c' < \frac{1}{2d} \quad (60)$$

Il y aura d'ailleurs, pour opérer cette réduction, autant de transformations différentes que de sous-sections dans la zone p .

Reportons-nous à la figure 4, relative au réseau à 2 dimensions, nous y voyons que

les zones	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
se divisent en	1	4	8	12	20	20	12	12	20	28 sous-sections.

Ces nombres indiquent les nombres de transformations (56) distinctes qui permettront de ramener toutes les parties de la zone en une zone unique autour de l'origine.

Dans le cas, plus simple, du réseau à 1 dimension (équation de Mathieu) la réduction se fait par soustraction (ou addition) d'un nombre entier l de fois $\frac{1}{d}$ sur le coefficient a ; cela signifie soustraction de $2l$ sur le nombre k ; la figure 1 se ramène alors à l'aspect ci-contre (fig. 9). La continuité des branches de courbe est assurée par le fait qu'aux extrémités de chaque section de la courbe 1 la tangente est verticale; ceci ressort des discussions plus détaillées des §§ 4 à 10 (fig. 3 et 7); les courbes obtenues figure 9 présentent alternativement un minimum ou un maximum d'énergie pour $a' = 0$. Lorsqu'on essaye de généraliser ces résultats pour les réseaux à 2 et 3 dimensions, on se convainc facilement que la fonction E (énergie) est toujours continue par rapport aux coefficients réduits $a' b' c'$ (60) mais présente une forme assez compliquée, avec un maximum, un minimum ou un col à l'origine ($a' = b' = c' = 0$); ce résultat est très apparent sur les formules (50) relatives aux électrons liés.

Les transformations (56) qui permettent de ramener toutes les sections de la zone dans le cube central sont des translations, parallèles aux axes, d'un nombre entier de fois $\frac{1}{d}$ (arête du cube central).

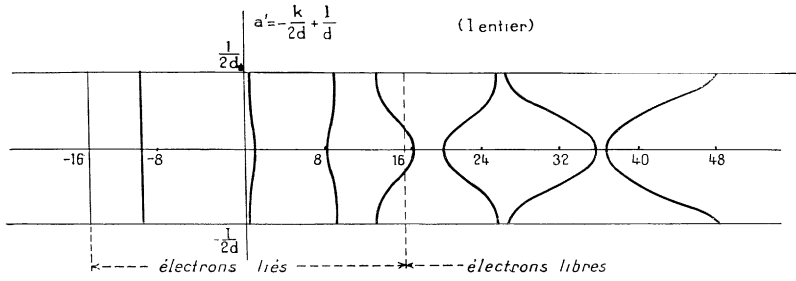


Fig. 9.

La figure 10 montre comment, dans le réseau à deux dimensions, des réductions (56) permettent de ramener les zones 2, 3, 4... à l'intérieur de la zone 1; les diverses sous-sections s'encastrent exactement les unes dans les autres et forment un puzzle assez complexe: en appréciant (approximativement) l'énergie d'après la distance au centre, sur la figure 4, j'ai marqué les positions probables des maxima (M) et minima (m) de l'énergie, ainsi que la nature du point central (M, m ou col); un point très important, c'est qu'il ne

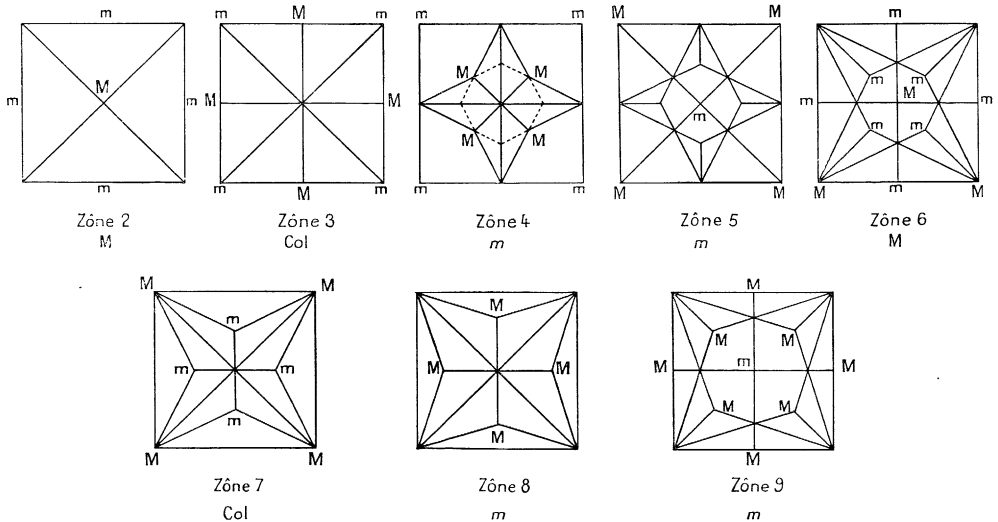


Fig. 10.

semble pas qu'il puisse se présenter de discontinuité de l'énergie dans la zone ($a' b' c'$) réduite. Pour le réseau à 3 dimensions, les résultats sont analogues, et la figure 8 montre l'assemblage des diverses zones.

14. L'hypothèse des électrons libres, et les longueurs d'ondes apparentes. — Cette première discussion nous montre donc la possibilité d'établir une correspondance biunivoque du type (60) entre toute zone et la zone centrale ($a' b' c'$). Jusqu'ici nous avons supposé que le potentiel, dans le réseau cristallin, était une donnée intangible, l'électron pouvant être placé au hasard sur une onde quelconque. En réalité, le problème se pose autrement; lorsqu'on place les électrons, ils commencent par remplir (à raison de 2 électrons

par onde, principe de Pauli) toutes les ondes d'énergie minima, c'est-à-dire la première zone. Lorsque cette zone est remplie, nous avons deux électrons liés auprès de chaque noyau; ceci modifie considérablement le champ électrique; c'est donc dans un champ périodique (réseau) très différent que nous allons placer les électrons suivants. *L'hypothèse des électrons libres* est alors la suivante : lorsqu'on place les derniers électrons (électrons de valence), le champ dans le réseau diffère peu du champ d'un réseau de charges ponctuelles (ions positifs ponctuels); lorsqu'on réduira alors (méthode 56 et 60) la $p^{\text{ième}}$ zone à une zone centrale cubique ($a' b' c'$), on obtiendra une énergie qui pourra se représenter approximativement par une formule

$$E = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} (a'^2 + b'^2 + c'^2) \quad (61)$$

comme si nous avions des électrons se mouvant dans une enceinte à potentiel moyen E_0 , avec une vitesse $\frac{\hbar a'}{m^*} \frac{\hbar b'}{m^*} \frac{\hbar c'}{m^*}$. Cette approximation pourra être admise jusqu'auprès de la surface limite (cubique) de la zone ($a' b' c'$), où se manifestera un écart, dû aux conditions de Bragg.

Dans cette formule (61), E_0 joue le rôle du potentiel moyen, mais rien ne prouve que l'on puisse lui assigner un sens aussi simple; nous avons écrit m^* pour le coefficient qui joue le rôle de la masse; il n'est pas certain du tout que m^* soit égal à la masse vraie m_0 des électrons; dans le cas des électrons liés, traités au § 10 (d'après F. Bloch) il est évident que l'on peut obtenir une formule du genre (61) en partant de (55) et développant les cosinus en série de Taylor;

$$\varepsilon = \alpha - 6\beta + \dots + 4\pi^2\beta d^2(a^2 + b^2 + c^2)$$

car $a = -\frac{f_1}{Gd}$; le coefficient $4\pi^2\beta d^2$ représente notre $\frac{\hbar^2}{2m^*}$ de (61), et ne nous donne aucune relation simple entre m_0 et m^* .

Le coefficient m^* pourra même, dans certains cas, devenir *négatif*, la fonction d'énergie ayant un maximum au centre de la zone réduite $a' b' c'$, comme nous le constatons plus haut.

Il importe, en tous cas, de ne pas confondre la formule (61) avec la formule analogue (12). La formule 61 représente approximativement l'énergie, à l'intérieur de la zone réduite ($a' b' c'$) et pour de petites valeurs des $a' b' c'$; la formule (12) représente la variation de l'énergie pour des électrons se mouvant dans un réseau à très faibles dénivellations de potentiel; elle s'applique surtout au cas des grandes valeurs des abc (vrais, non réduits) et au travers de toutes les zones limitées par les réflexions de Bragg (tant qu'on néglige les discontinuités causées par ces réflexions), la formule (12) renferme la masse vraie m_0 des électrons.

Nous avons présenté ces remarques sous une forme géométrique illustrée de nombreux schémas, pour en bien faire ressortir le sens; la possibilité de *décomposer l'extension en moments* $abc \left(\frac{p_x}{\hbar} \frac{p_y}{\hbar} \frac{p_z}{\hbar} \right)$ en zones de volume $\frac{1}{d^3}$, renfermant chacune G^3 cellules (ou résonateurs Ψ) résulte d'une manière tout à fait générale de la discussion donnée en S. Q. (§ 6, p. 256, voir les remarques suivant l'équation 31 bis); la possibilité de représenter chacune de ces zones dans la zone centrale, par des transformations 56 résulte de la nécessité que les exponentielles (31 bis. S. Q., p. 256) soient les G^3 racines de l'unité.

L'étude du § 10 nous montre aussi que chaque zone correspond à un niveau d'énergie de l'ion isolé; les G^3 ions donnent, par couplage dans le réseau, nos G^3 ondes Ψ ou cellules d'extension.

15. Discussion du rôle des discontinuités (conditions de Bragg) sur les électrons libres des métaux réels. — Considérons les électrons libres d'un métal; d'après l'hypothèse précédente nous aurons à les distribuer sur les résonateurs Ψ d'une zone

réduite (*a'b'c'*) centrée sur l'origine, et éventuellement sur les zones voisines de celle-ci. Cela dépendra du nombre d'électrons libres à distribuer.

Les raisonnements précédents ont été exposés pour le cas d'un réseau cubique, mais se généralisent aisément. Les métaux n'ayant jamais le réseau cubique, mais affectant d'autres structures, il convient de discuter les conditions réelles du problème.

Nous procéderons de la manière suivante : supposons que, dans le réseau, chaque ion occupe un volume *v*, et qu'il y ait γ électrons libres par ion; γ sera la valence des ions métalliques dans le réseau.

Si ces électrons forment un gaz complètement dégénéré, ils possèdent toutes les vitesses comprises entre 0 et une vitesse maximum *v'*, les ondes de de Broglie correspondantes ont les longueurs d'ondes comprises entre ∞ et une longueur d'onde minima λ_m [S. Q. p. 240. éq. 9]

$$\lambda_m = \frac{h}{mv'} = \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{-1/3} = \left(\frac{3\gamma}{8\pi v}\right)^{-1/3} \tag{62}$$

Appelons *b* l'équidistance maxima des plans réticulaires dans le réseau cristallin; il ne peut y avoir des réflexions de Bragg (ou plutôt des anomalies correspondantes de propagation) que si

$$\lambda_{\min} < 2b.$$

Nous allons donc évaluer l'expression

$$\left(\frac{\lambda_{\min.}}{2b}\right)^3 = \frac{\pi v}{3\gamma b^3} \tag{63}$$

Si cette expression est supérieure à 1, aucune réflexion de Bragg ne peut se produire; si elle est inférieure à 1, il y aura des réflexions de Bragg.

Prenons alors les divers types de réseaux cristallins trouvés pour les éléments métalliques.

I. *Cube à faces centrées.* — Soit *a* la longueur de l'arête du cube; il y a 4 ions par cube élémentaire.

$$v = \frac{1}{4} a^3$$

le système de plans donnant l'équidistance maxima est noté 111 et l'équidistance

$$b = \frac{1}{\sqrt{3}} a$$

l'expression (63) prend alors la valeur

$$\left(\frac{\lambda_{\min.}}{2b}\right)^3 = \frac{3^3 \cdot 2\pi}{12\gamma} = \frac{1,36}{\gamma} \tag{64}$$

Les métaux monovalents ($\gamma = 1$) ne présenteront pas d'anomalies par réflexions sélectives: les métaux polyvalents ($\gamma = 2, 3, 4$, etc.) en présenteront; or voici la liste des métaux de ce type (1).

Élément.....	Cu	Ag	Au	Ca	Ba	Al	Ce ₂	Th	Pb	Fe ₂	Co ₂	Ni ₂	Rh	Pd	Ir	Pt	In
Valence γ	2	1	3	2	2	3	3	4	2	3	3	2	3	4	4	4	3
	1		1			1(?)				2	2			2	3		1
Conductibilité électrique à 0° en unités 10 ⁴ cgs...	67	68	45	10		38			5	11,3	10	14,4	21	9,5	16	9	12

(1) Cf. MAUGUIN. *La structure des cristaux*. Presses universitaires.

A la liste correcte, j'ai ajouté l'indium, qui cristallise en un réseau très peu différent du cube à faces centrées. Nous voyons très nettement apparaître la très bonne conductibilité des métaux monovalents; à ceux-ci je serais tenté d'adjoindre l'aluminium, qui présente deux électrons 3_1 et un électron 3_2 qu'on peut supposer être seul libre dans l'état métallique.

II. *Cube à corps centré.* — Soit a l'arête du cube; il y a deux atomes par cube élémentaire

$$v = \frac{1}{2} a^3$$

les plans à équidistance maxima sont ceux du type (110)

$$b = \frac{\sqrt{2}}{2} a$$

l'expression (63) prend la forme

$$\left(\frac{\lambda_{\min}}{2b}\right)^3 = \frac{2^{3/2}\pi}{6\gamma} = \frac{1,48}{\gamma}. \tag{65}$$

Là encore, les métaux monovalents seuls ne présenteront pas de réflexions sélectives pour leurs électrons libres; ce sont de bons conducteurs, mais les métaux polyvalents ne semblent pas nettement défavorisés.

Elément	Li	Na	K	V	Ta	Cr	Mo	W	Fe (α , β et δ)
Valence γ	1	1	1	4 3 2	5	3 2	4 2	6 4	3 2
Conductibilité électrique à 0° (unité 10^4 cgs)	11,7	23	44		6,85	38			11,3

III. *Réseau hexagonal compact.* — Si a est le côté de l'hexagone de base, et c la hauteur du prisme, le volume attribué à un atome est

$$v = a^2 c \frac{\sqrt{3}}{4}$$

on sait que pour l'empilage compact de sphères, on obtient

$$\frac{c}{a} = 2 \sqrt{\frac{2}{3}} = 1,633$$

les plans à équidistance maxima sont parallèles à la base

$$b = \frac{1}{2} c,$$

d'où

$$\left(\frac{\lambda_{\min.}}{2b}\right)^3 = \frac{2\pi}{\gamma\sqrt{3}} \frac{a^2}{c^2} \tag{66}$$

ce rapport ne peut être supérieur à l'unité que pour $\gamma = 1$ et $\frac{c}{a} < 1.9$ environ

Élément	Be	Mg	Zn	Cd	Tl	Ti	Zr	Hf	Ce ₂	Co ₂	Ru	Os
Valence γ	2	2	4 2	2	3 1	4 3 2	4 3	4	3	3 2	3	4 2
Rapport $\frac{c}{a}$	1,58	1,624	1,89	1,89	1,62	1,59	1,59	1,64	1,63	1,633	1,59	1,59
Conductibilité élec trique à 0° (en 10 ⁹ cgs)		23	18	14	5,6	31				10(?)		10(?)

En dehors de ces groupes, il nous reste les réseaux du type diamant (C, Si, Ge, Sn_{gris}) dont les éléments sont tétravalents, de sorte que nous sommes sûrs qu'ils présentent des réflexions sélectives pour leurs électrons libres.

L'étain blanc, l'antimoine, le sélénium, qui ont des réseaux spéciaux seront dans le même cas par suite de leur polyvalence. Restent alors le mercure (réseau inconnu, valence 1) et le graphite.

Pour tous les réseaux (ou presque), les métaux monovalents ne doivent pas présenter les anomalies correspondant aux réflexions de Bragg pour les électrons libres; parmi ces métaux monovalents, nous trouvons les meilleurs conducteurs; il semble donc que ces anomalies de propagation doivent jouer un rôle assez sérieux dans le problème de la conductibilité.

Manuscrit reçu le 4 août 1930.