Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 24 (1971)

Heft: 1

Artikel: Une méthode de mesure et d'interprétation de la chaleur spécifique des métaux à basse température

Autor: Spitzli, Pierre

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739697

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: 01.07.2025

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

UNE MÉTHODE DE MESURE ET D'INTERPRÉTATION DE LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DES MÉTAUX À BASSE TEMPÉRATURE

PAR

Pierre SPITZLI

NOTIONS THÉORIQUES

La chaleur spécifique d'un corps est la somme de plusieurs contributions. Pour nos alliages, et dans le domaine de température considéré, ces contributions sont essentiellement d'origine électronique et phononique. Dans ce paragraphe nous donnons les diverses relations théoriques qui sont nécessaires à la séparation et à l'interprétation de ces contributions.

La chaleur spécifique molaire d'un corps est par définition le rapport $\delta Q^{\swarrow}/dT$ de la quantité de chaleur infiniment petite $\delta Q^{\swarrow}$ absorbée par une mole de ce corps à l'augmentation infinitésimale de température dT qui en résulte. En général la chaleur spécifique d'un corps est différente, qu'il soit chauffé à volume constant ou à pression constante, cette différence est cependant inappréciable aux basses températures. Ainsi nos mesures sont basées sur la définition de la chaleur spécifique à pression constante

$$C_p = (\delta Q^{\swarrow}/dT)_p$$

tandis que la plupart des calculs théoriques donnent la chaleur spécifique à volume constant qui est directement liée à la variation de l'énergie interne U du corps considéré

$$C_V = (\delta Q^{\swarrow}/dT)_V = (\partial U/\partial T)_V$$

Chaleur spécifique phononique

En accord avec la mécanique statistique, la contribution des vibrations thermiques à l'énergie interne d'un cristal vaut (réf. 1):

$$U_{ph} = \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{2} h\nu + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \right) g(\nu)\, d\nu$$

où $g(\nu)$ est la fonction caractérisant le spectre phononique, en ce sens que $g(\nu)\,d\nu$ donne le nombre d'oscillateurs dans l'intervalle de fréquence ν, $\nu + d\nu$.

Comme dans le domaine de température qui nous intéresse ce sont surtout les basses fréquences qui contribuent à l'énergie interne, nous pouvons admettre que notre cristal se comporte comme un milieu élastique continu, ce qui conduit pour $g(\nu)$ à un spectre de Debye:

$$g(\nu) = \frac{9N_A}{\nu_m^3}\,\nu^2 \quad \text{pour} \quad \nu \leqq \nu_m\,, \qquad g(\nu) = 0 \quad \text{pour} \quad \nu > \nu_m$$

où la norme $\int_0^\infty g(\nu)\,d\nu = 3N_A$ donne la valeur de la fréquence de coupure ν_m définissant la température de Debye:

$$\theta_0 = \frac{h\nu_m}{k} = \sqrt[3]{\frac{3N_A}{4\pi V}}\;\frac{h}{k}\left\langle \frac{1}{v^3} \right\rangle^{-1/3}$$

la moyenne devant être prise sur les modes transversaux et longitudinal et sur toutes les directions des vitesses de propagation des ondes dans le cristal. En introduisant encore la constante des gaz $R = N_A k$, on obtient:

$$U_{ph} = \frac{9}{8}R\theta_0 + 9\,RT\left(\frac{T}{\theta_0}\right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3\,dx}{e^x - 1}$$

à basse température, on peut étendre le domaine d'intégration, $\theta_0/T \to \infty$, pour obtenir l'approximation:

$$U_{ph} = \frac{9}{8}R\theta_0 + \frac{3}{5}\pi^4\,RT\left(\frac{T}{\theta_0}\right)^3$$

d'où pour la chaleur spécifique phononique la loi en T^3 bien connue:

$$C_{ph} = \frac{12\,\pi^4}{5}R\left(\frac{T}{\theta_0}\right)^3$$

Cependant selon la nature des forces responsables de la cohésion des atomes constituant les cristaux, on peut avoir, même à basse fréquence, un spectre phononique légèrement différent d'un spectre de Debye. Un développement de $g(\nu)$ en puissances paires de ν, conduit alors à une chaleur spécifique phononique ayant encore des termes d'ordre supérieur à T^3 (réf. 2):

$$C_{ph} = \alpha T^3 + \beta T^5 + \delta T^7 + \ldots$$

Une telle déviation de la loi en T^3 doit être considérée dans l'interprétation de la chaleur spécifique, chaque fois que le domaine de mesure s'étend à des températures supérieures à environ $\theta_0/100$. Il est d'usage de décrire ces déviations à l'aide d'une température de Debye variable:

$$\theta(T) = \frac{\theta_0}{\sqrt[3]{1 + \frac{\beta}{\alpha} T^2 + \frac{\delta}{\alpha} T^4 + \ldots}} \qquad \text{où} \qquad \theta_0 = \sqrt[3]{\frac{12\,\pi^4 R}{5\alpha}}$$

Notons encore que les vitesses de propagation des ondes longitudinales et transversales sont reliées aux modules d'élasticité. La température de Debye peut donc également être exprimée à l'aide de ces modules, pour un milieu isotrope on obtient une expression du type (réf. 1):

$$\theta = \left(\frac{3}{2}\right)^{7/2} \left(\frac{1}{17}\right)^{1/3} \frac{h}{k} \left(\frac{E}{\rho}\right)^{1/2} \left(\frac{\rho N_A}{\pi M}\right)^{1/3}$$

où E est le module d'élasticité de Young.

Chaleur spécifique électronique normale

A l'état normal la chaleur spécifique électronique d'un métal est due à l'énergie interne U_{el}^n d'un gaz de QN_A électrons quasi-libres. En se rapportant à un cristal d'un atome-gramme, on a (réf. 1):

$$U_{el}^n = 2\,N_A \int_0^\infty E\,N(E)\,F(E)\,dE \qquad \text{avec} \qquad Q = 2\int_0^\infty N(E)\,F(E)\,dE$$

où $N(E)$ est la densité d'états électroniques par atome et pour une direction de spin, tandis que $F(E)$ est la fonction de Fermi:

$$N(E) = \frac{V_a}{(2\pi)^3} \oint \frac{d\sigma}{|\,grad_k\,E(\vec{k})\,|} \qquad F(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}$$

Si le niveau de Fermi $E_F = E_F(T)$ est proche du bas de la bande d'énergie considérée, on peut avoir un gaz électronique non dégénéré, même à basse température. Dans ces conditions $kT \gg E_F$ et on obtient pour l'énergie interne l'expression classique:

$$U_{el}^n = (s+1)\,Q\,kN_A\,T$$

où s caractérise la dépendance énergétique de la densité d'états, sous la forme $N(E) \sim E^s$. Pour une bande usuelle tridimensionnelle $s = \frac{1}{2}$, pour une bande unidimensionnelle $s = -\frac{1}{2}$. Dans ces cas la chaleur spécifique électronique est constante:

$$C_{el}^n = (s+1)\,kN_A\,Q$$

Cependant, dans la plupart de nos mesures on peut admettre la condition $kT \ll E_F$, c'est-à-dire que l'on doit avoir un gaz électronique fortement dégénéré. Ainsi, en première approximation l'énergie interne se réduit à:

$$U_{el}^{n} = U_{el}^{n}(0) + \frac{1}{3}(\pi k T)^2 N_A N(E_F)$$

ce qui donne pour la chaleur spécifique électronique une dépendance linéaire en température:

$$C_{el}^{n} = \gamma T \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{2}{3}\pi^2 k^2 N_A N(E_F)$$

On voit ainsi que la connaissance de la chaleur spécifique électronique à basse température est importante par le fait que le coefficient γ est proportionnel à la valeur de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi. Toutefois la densité $N(E_F)$ ainsi déterminée doit être corrigée pour tenir compte de la diffusion électrons-phonons. On obtient alors une densité d'états de « structure de bande » $N_{SB}(E_F)$ qui est reliée à $N(E_F)$ par la formule de Migdal (réf. 3):

$$N_{SB}(E_F) = \frac{N(E_F)}{1 + N_{SB}(E_F)\, V_{ph}}$$

Pour utiliser cette équation il faut connaître la valeur du paramètre V_{ph} de l'interaction électrons-phonons, valeur que l'on devrait pouvoir déduire des propriétés supraconductrices.

L'état supraconducteur

La supraconductivité étant un phénomène électronique, on admet que la modification de la chaleur spécifique, lorsqu'on passe de l'état normal à l'état supraconducteur, est entièrement due à un changement de la chaleur spécifique électronique. Cette hypothèse est confirmée par l'absence de toute modification importante des paramètres du réseau et des propriétés élastiques (réf. 4).

Une théorie quantique de la supraconductivité a été élaborée avec succès par Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS, réf. 5). Cette théorie est basée sur le fait qu'en présence d'une interaction attractive, les électrons au voisinage de la surface de Fermi se condensent en un état d'énergie plus faible, où chaque électron est apparié avec un autre électron de quantité de mouvement et de spin opposés. Il en résulte que l'état électronique fondamental comprenant le maximum de paires est séparé du premier état excité par une bande interdite 2Δ. La largeur de cette bande interdite, nulle à la température de transition T_c, varie jusqu'à atteindre au zéro absolu la valeur:

$$2\Delta_0 = 3.52\, k T_c$$

Une des conséquences de l'existence de cette bande interdite est que la chaleur spécifique électronique s'exprime, aux très basses températures, par une loi exponen-

tielle. A la limite inférieure de notre domaine de mesure, nous pouvons utiliser les approximations suivantes (réf. 6):

$$C_{el}^{s} \simeq 26\,\gamma\, T_c\, e^{-1.62\, T_c/T} \quad \text{pour} \quad \frac{1}{12}\, T_c < T < \frac{1}{7}\, T_c$$

$$C_{el}^{s} \simeq 8.5\,\gamma\, T_c\, e^{-1.44\, T_c/T} \quad \text{pour} \quad \frac{1}{6}\, T_c < T < \frac{2}{5}\, T_c$$

Pour les températures intermédiaires, la largeur de la bande interdite varie rapidement et les valeurs théoriques de C_{el}^{s} doivent être calculées numériquement. On trouve ainsi une dépendance en température qui est peu différente de la loi en T^3 donnée par le modèle à deux fluides de Gorter-Casimir:

$$C_{el}^{s} \simeq 3\,\gamma\, T_c\,(T/T_c)^3$$

A la température de transition, la chaleur spécifique électronique passe, selon le modèle de BCS, de 2.43 $\gamma\, T_c$ pour l'état supraconducteur, à γT_c pour l'état normal. Autrement dit, la température de transition T_c est caractérisée par une discontinuité de la chaleur spécifique électronique donnée par:

$$C_{el}^{s} - C_{el}^{n} = 1.43\,\gamma\, T_c$$

La théorie de BCS fournit également une relation entre la température de transition T_c et les propriétés phononiques et électroniques de l'état normal:

$$kT_c = 1.14\,\langle \hbar\omega \rangle\, e^{-\frac{1}{N(E_F)V}}$$

Dans cette relation valable pour les couplages faibles $(N(E_F)\,V \ll 1)$, V est le paramètre d'interaction électron-électron, différence entre l'interaction attractive due aux phonons V_{ph} et la répulsion coulombienne U_c; $\langle \hbar\omega \rangle$ est l'énergie moyenne de phonons qui est proportionnelle à la température de Debye θ_0; et $N(E_F)$ est la densité d'états électronique au niveau de Fermi E_F.

Si l'on veut maintenant introduire la densité d'états de structure de bande, il suffit de remplacer $N(E_F)$ par $N_{SB}(E_F)$ divisé par le facteur de renormalisation $1 + N_{SB}(E_F)\,V_{ph}$, on obtient alors, toujours pour les couplages faibles, la relation (réf. 7):

$$T_c \sim \theta_0\, e^{-\frac{1+\lambda}{\lambda-\mu^*}}$$

où $\lambda = N_{SB}(E_F)\,V_{ph}$ est la constante de couplage électrons-phonons, $\mu^* = N_{SB}(E_F)U_c$ le paramètre de l'interaction de Coulomb effective.

Pour les couplages forts, McMillan (réf. 8) a montré que l'interaction de Coulomb U_c est encore augmentée par le couplage électrons-phonons de telle sorte qu'il faut remplacer U_c par $U_c\,[1+(\langle\omega\rangle/\omega_0)\,N_{SB}(E_F)\,V_{ph}]$; d'où

$$T_c \sim \theta_0 \, e^{-\frac{1+\lambda}{\lambda-\mu^*\left(1+\frac{\langle\omega\rangle}{\omega_0}\lambda\right)}}$$

Cependant, il faut noter que ces relations ne sont pas valables lorsqu'on a une brusque variation de la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi. En effet, par exemple pour une densité d'états

$$N(E) \begin{cases} = 0, & \text{pour } E < 0 \\ = \text{constante}, & \text{pour } E > 0 \end{cases}$$

Cohen, Cody et Vieland (réf. 9) ont trouvé, sous les conditions $E_F = kT_0$, $T_c < T_0 \simeq$ 100°K, que

$$T_c \sim \sqrt{\theta_0 T_0} \, e^{-\frac{1+\frac{1}{2}\lambda}{\lambda-\mu^*}}$$

Tandis que pour un gaz d'électrons en interaction unidimensionnelle, où l'on a une densité d'états

$$N(E) \begin{cases} = 0, \text{ pour } E < 0 \\ \sim E^{-\frac{1}{2}}, \text{ pour } E > 0 \end{cases}$$

Fröhlich (réf. 10) obtenait une expression de la forme:

$$T_c \sim T_0 \, e^{-\frac{1}{\lambda-\mu^*}}$$

Pour ce dernier type de bande, Labbé, Barišić et Friedel (réf. 11) ont encore calculé le comportement de T_c sous les conditions $T_c \gtrsim T_0$.

MESURE DE LA CHALEUR SPÉCIFIQUE

Le choix de la méthode de mesure de la chaleur spécifique et la conception de l'appareillage sont essentiellement dictés par deux conditions, à savoir, d'une part la faible quantité de matière des échantillons disponibles, et d'autre part le fait que ces échantillons ne puissent pas toujours s'obtenir en lingot non poreux. Pratiquement, ces conditions nous contraignent à utiliser une méthode de mesure quasi-statique avec établissement et rupture mécanique du contact thermique entre l'échantillon et le milieu référentiel.

Thermomètre et corps de chauffe

La chaleur spécifique étant le quotient de la chaleur fournie à l'accroissement de température observé, nous devons munir l'échantillon d'un corps de chauffe et d'un thermomètre. Mais pour avoir une mesure précise, la capacité thermique de ces

addenda doit être faible par rapport à celle de l'échantillon. C'est pourquoi nous utilisons une résistance de chauffage et un thermomètre constitués d'un film de carbone (fig. 1). Ce film est réalisé par application sur l'échantillon d'une couche isolante de laque Isola 209, puis de trois contacts en cuivre argenté, et enfin d'une couche d'Alcooldag. Après séchage la résistance du film à 300°K est d'environ 4 kΩ. L'adjonction de la résistance de chauffage et du thermomètre au carbone n'apporte qu'une faible correction, généralement de l'ordre du ‰, à la capacité thermique totale mesurée, les principales corrections étant dues aux masses de laque et de cuivre.

Pour mesurer la chaleur spécifique, l'échantillon doit être thermiquement isolé; en pratique, nous réalisons cette isolation en suspendant l'échantillon, par des fils de coton, dans une enceinte évacuée. A l'échantillon, la fixation des fils est assurée par deux gorges taillées aux extrémités de celui-ci.

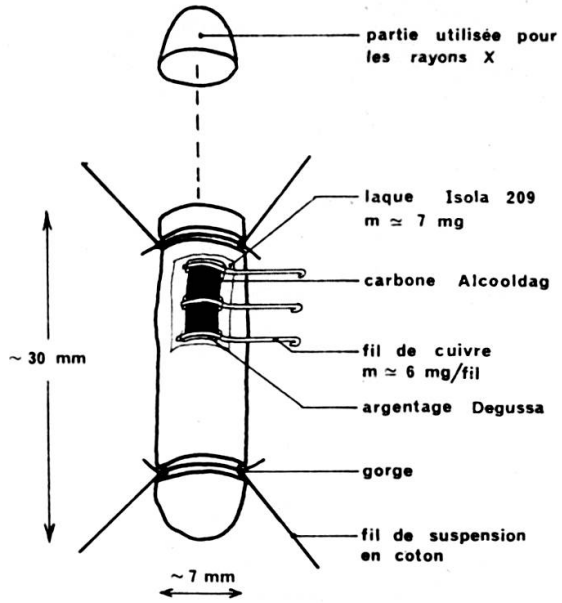

FIG. 1. — Film de carbone appliqué sur un échantillon.

Calorimètre

Le calorimètre est essentiellement une enceinte étanche, évacuée à la température ambiante, de sorte qu'à 4 °K la pression partielle de l'hélium restant est inférieure à 10^{-12} torr. Au centre de cette enceinte se trouve l'échantillon suspendu par quatre fils de coton. Sa mise en température est assurée par un contact mécanique formé d'une paire de pinces commandées depuis la tête du cryostat par l'intermédiaire d'un levier contenu dans un soufflet métallique. La partie supérieure de l'enceinte est une base en cuivre massif constituant le référentiel de température, toutes les parties mobiles, de même que l'arrivée des fils électriques, sont en court-circuit thermique avec ce référentiel. C'est également sur ce référentiel que se trouve brasée

l'enveloppe en cuivre du thermomètre à gaz, munie des résistances de chauffage et de réglage de la température (utilisées pour les $T > 4.2$ °K). Le référentiel est relié à la tête du cryostat par de minces tubes en acier inoxydable longs d'environ 50 cm, un des tubes contient la tige du levier, un autre les fils électriques, et le troisième est le

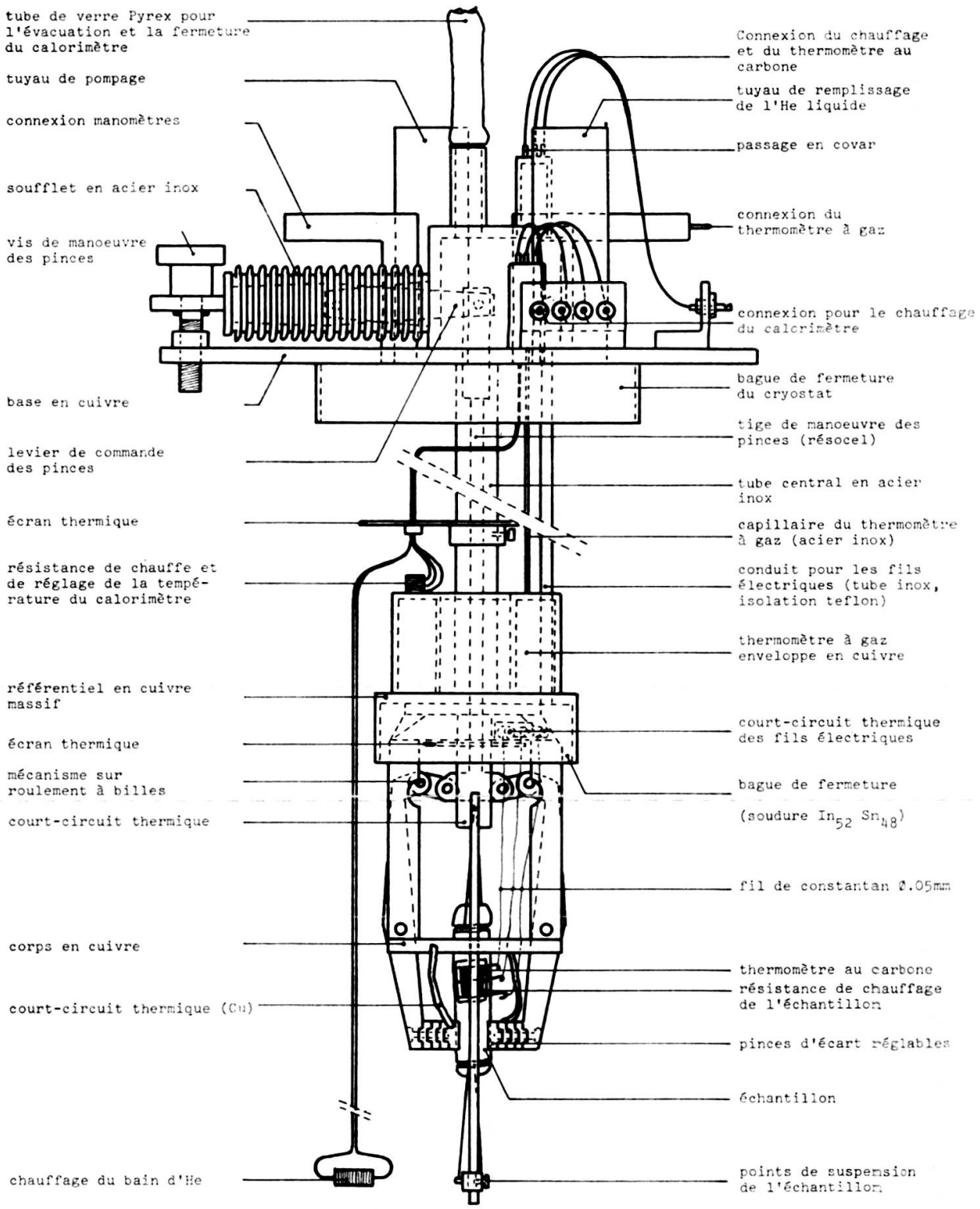

FIG. 2. — Calorimètre et tête du cryostat.

capillaire du thermomètre à gaz (diamètre intérieur 0,6 mm). Une vue générale du calorimètre et de la tête du cryostat est donnée dans la figure 2; pour la clarté du dessin, le couvercle fermant l'enceinte calorimétrique a été désoudé (soudure $In._{52}Sn._{48}$).

Thermométrie

L'utilisation d'un thermomètre au carbone a un désavantage, par rapport à un thermomètre au germanium par exemple, c'est qu'il doit être étalonné lors de chaque mesure, sa reproductibilité n'étant satisfaisante que si l'on ne sort pas du domaine des basses températures ($T \lesssim 35$ °K). Cet étalonnage s'effectue avec les pinces serrées, l'échantillon étant en court-circuit thermique avec la base référentielle de cuivre massif. Les points de calibrations sont déterminés en stabilisant à certaines valeurs la température du référentiel et en mesurant la résistance correspondante du film de carbone. Le dispositif utilisé est schématiquement représenté dans la figure 3.

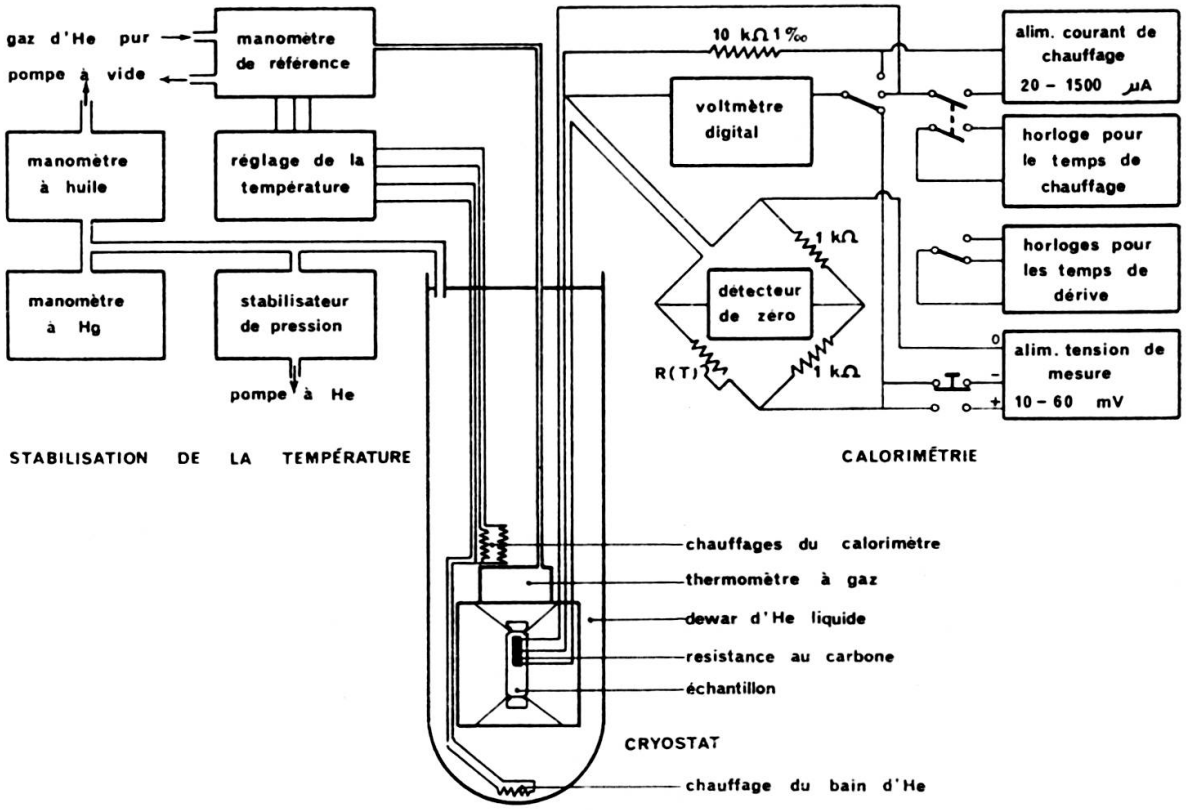

FIG. 3. — Schéma du dispositif de mesure de la chaleur spécifique.

Pour les températures inférieures à 4.2 °K le calorimètre est complètement immergé dans le bain d'hélium liquide et la température du référentiel est fixée en stabilisant la pression de vapeur du liquide. La valeur de cette pression p, au voisinage du référentiel, est déterminée soit à partir de la différence de hauteur h_{Hg} lue sur un manomètre à mercure (750 mm Hg $> p >$ 40 mm Hg):

$$p = (1-0.004)\, h_{Hg} + p_{\text{hydros.}}, \quad [p] = \text{mm Hg}$$

soit à partir de la différence de hauteur h_{huile} lue sur un manomètre à huile (50 mm Hg$>p>$0.6 mm Hg):

$$p = \frac{1}{12.7}\, h_{\text{huile}} + p_{\text{hydros.}}, \quad [p] = \text{mm Hg}$$

Dans ces relations 0.004 h_{Hg} est la réduction barométrique tenant compte de la dilatation relative du mercure et de la réglette d'acier à 23 °C par rapport à 0 °C, le facteur 12.7 est la densité du mercure rapportée à celle de l'huile, tandis que $p_{\text{hydros.}}$ est la pression hydrostatique due à la hauteur h_{He} d'hélium liquide situé au-dessus du référentiel:

$$p_{\text{hydros.}} = \rho_{He}/\rho_{Hg} \cdot h_{He}$$

la densité de l'hélium liquide ρ_{He} étant une fonction donnée de la pression p (réf. 12). Au-dessous du point λ ($p<37.8$ mm Hg), on ne tient plus compte de la pression hydrostatique car l'hélium à l'état superfluide a une conductivité thermique quasi-infinie. Finalement, la pression de vapeur p déterminée ci-dessus est convertie en température à l'aide de l'« Echelle ^{4}He 1958 » (réf. 13), température qui à l'équilibre thermique est également celle du référentiel et de l'échantillon.

Pour les températures supérieures à 4.2 °K, le calorimètre est tout d'abord complètement immergé dans le bain d'hélium liquide. La température du référentiel, déterminée comme précédemment, étant stabilisée à $T_0 \simeq 4.17$ °K, on remplit le thermomètre à gaz d'hélium gazeux très pur, jusqu'à une pression $\bar{p}_0$ comprise entre 60 et 120 mm Hg. Une fois T_0 et $\bar{p}_0$ connus, le thermomètre à gaz est calibré et l'on peut abaisser le niveau d'hélium liquide jusqu'au-dessous du calorimètre, tout en fixant la température du bain à environ 2.5 °K. Ainsi la vapeur froide dégagée par le bain permet de stabiliser la température du calorimètre entre 4 et 35 °K. Cette stabilisation est contrôlée par un manomètre de référence dans lequel toute variation de la hauteur de mercure de la colonne reliée au volume-thermomètre ouvre ou ferme le circuit électrique commandant une des résistances de chauffage du calorimètre. La hauteur de l'autre colonne mesure la pression $\bar{p}$ du gaz contenu dans le volume-thermomètre. On convertit alors cette pression $\bar{p}$ en une température T, égale à la température du référentiel, à l'aide de l'équation d'état du gaz parfait et en tenant compte du premier coefficient du viriel:

$$T = \left(\frac{T_0}{\bar{p}_0} - 0.00149\,\frac{°\text{K}}{\text{mm Hg}}\right)\bar{p} + 0.00149\,\frac{°\text{K}}{\text{mm Hg}}\,\bar{p}_0$$

Pour toute température, la résistance du thermomètre au carbone, monté sur l'échantillon, est mesurée par un pont de Wheatstone à six décades (O. Wolff MW31). Ce pont est alimenté sous une tension électrique de valeur constante mesurable par

un voltmètre digital (Solartron LM 1420.2). Ainsi la puissance dissipée par le film de carbone, de l'ordre de 10^{-7} W à 4 °K, est pratiquement inversément proportionnelle à sa résistance, résistance qui croît lorsque la température diminue. Pour équilibrer le pont on annule les déviations de courant observées par un détecteur de zéro (Keithley 150 B), déviations consécutives à l'inversion du signe de la tension d'alimentation.

Après avoir relevé les points de calibrations, environ un point tous les intervalles de température $\Delta T = 5\% T$, nous disposons d'un certain nombre de paires $R(I)$, $T(I)$. Le problème de l'étalonnage du thermomètre au carbone revient alors à faire passer une courbe lisse par un réseau de N points I de coordonnées $R(I)$, $T(I)$. La recherche de l'équation de cette courbe se fait sur un ordinateur CDC 3800. Pour cela nous utilisons un programme dont la partie centrale permet de déterminer les JM coefficients $X(J)$ d'un polynôme de degré JE ajusté sur un réseau de NT points I de coordonnées $S(I)$ et $U(I)$. Nous avons ainsi NT équations d'erreur de résidu $E(I)$:

$$\sum_{J=1}^{JM} X(J)\, S(I)^{J-JM+JE} - U(I) = E(I),\ I = 1, 2, \ldots, NT$$

La résolution de ce problème par la méthode des moindres carrés, se ramène à la recherche des solutions d'un système de JM équations linéaires à JM inconnues, les coefficients $X(J)$ (réf. 14):

$$\sum_{K=1}^{JM} A(J, K)\, X(K) + A(J, JM+1) = 0, \qquad J = 1, 2, \ldots, JM$$

avec

$$A(J, K) = \sum_{I=1}^{NT} S(I)^{J-JM+JE}\, S(I)^{K-JM+JE} PI$$

et

$$A(J, JM+1) = -\sum_{I=1}^{NT} S(I)^{J-JM+JE}\, U(I)\, PI$$

PI étant un poids statistique. La résolution de ce système se fait selon l'algorithme concentré de Gauss, lors de pas de calcul les nouveaux éléments de matrice $A(J, K)$ sont exprimés en fonction des anciens $A(J, K)$ par la relation

$$A(J, K) = A(J, K) - \frac{A(J, I-1)\, A(I-1, K)}{A(I-1, I-1)}$$

On obtient finalement une matrice triangulaire dont les éléments $A(J, K)$ permettent de calculer successivement les coefficients $X(J)$:

$$X(JM+1-J) = \frac{A(JM+1-J, JM+1) + \sum_{K=JM+2-J}^{JM} A(JM+1-J, K)\, X(K)}{-A(JM+1-J, JM+1-J)}$$

Pour déterminer l'équation de la courbe passant par les N points de calibrations, on utilise cette partie du programme pour effectuer successivement trois approximations. Pour chacune de ces approximations on prend un poids PI proportionnel à $T(I)$, le facteur de proportionnalité étant 1. ou 0.2 suivant que la température $T(I)$ est inférieure ou supérieure à 4.2 °K:

$$PI = T(I)\left[1. - 0.4\,\frac{|T(I) - 4.2| + T(I) - 4.2}{|T(I) - 4.2| + 0.001}\right]$$

Première approximation: polynôme $JM = 2$ et $JE = 1$ par le réseau de $NT = N$ points I de coordonnées:

$$S(I) = \text{Log}\, R(I), \qquad U(I) = \frac{1.}{T(I)}$$

résultat:

$$TO(I) = \frac{1.}{X(1) + X(2)\,S(I)}$$

définition:

$$CO = \exp\left[-X(1)/X(2)\right]$$

Deuxième approximation: polynôme $JM = 2$ et $JE = 1$ par le réseau de $NT = N$ points I de coordonnées:

$$S(I) = \left[\log R(I)/CO\right]^{3/2}, \qquad U(I) = \frac{1.}{T(I)}$$

résultat:

$$T1(I) = \frac{1.}{X(1) + X(2)\,S(I)}$$

définitions:

$$DO = X(1), \qquad AO = X(2)$$

Troisième approximation: polynôme $JM = 7$ et $JE = 6$ par le réseau de $NT = N$ points I de coordonnées:

$$S(I) = \frac{1.}{DO + AO\left[\text{Log}\, R(I)/CO\right]^{3/2}}, \qquad U(I) = T(I) - S(I)$$

résultat:

$$T2(I) = S(I) + \sum_{J=1}^{7} X(J)\,S(I)^{J-1}$$

résidu en millidegrés:

$$D(I) = 1000.\left[T(I) - T2(I)\right]$$

valeurs imprimées:

$$R(I),\ U(I),\ T(I),\ T2(I),\ D(I)$$

Notons que la valeur $U(I)$ imprimée doit être regardée comme étant le résidu de la deuxième approximation. La troisième approximation ne fait que développer ce résidu en une somme de puissances de la fonction déterminée lors de la deuxième approximation.

Calcul et impression du résidu moyen, en millidegrés:

$$DDT = 1000. \sqrt{\frac{1.}{NT} \sum_{I=1}^{NT} [T(I) - T2(I)]^2}$$

Elimination du point I dont le carré du résidu est maximum et excède une valeur donnée: pour ce calcul on donne un poids plus faible aux points dont la température $T(I)$ est supérieure à 4.2 °K, c'est-à-dire qu'on admet une plus grande marge d'erreur pour les points mesurés au thermomètre à gaz. Ainsi le carré du résidu muni de son poids est:

$$DD(I) = 10.^6 \left[1. - 0.37 \frac{|T(I) - 4.2| + T(I) - 4.2}{|T(I) - 4.2| + 0.001} \right] [T(I) - T2(I)]^2$$

Soit alors DDM la valeur maximum de $DD(I)$, si $DDM - DDMAX \leq 0$ avec $DDMAX = 200.$, l'étalonnage est terminé. Dans le cas contraire, le programme élimine le point I correspondant à DDM, puis détermine une nouvelle fonction $T2$ à partir des $NT = N-1$ points I restants. On peut ainsi éliminer au maximum trois points de calibration. La dernière fonction $T2$ établie sera la fonction d'étalonnage du thermomètre au carbone, donc la fonction que nous utilisons pour les calculs de calorimétrie.

Calorimétrie

Le thermomètre au carbone étant étalonné dans un certain domaine de température, par exemple $1.2 < T < 4.2$ °K, ou $3.8 < T < 15$ °K, ou encore $10 < T < 35$ °K, on effectue immédiatement la mesure de la chaleur spécifique dans ce domaine (selon le schéma de la fig. 4). Pour cela on amène l'échantillon à la température inférieure limitant ce domaine et on desserre les pinces afin de l'isoler thermiquement. La mesure consiste alors à fournir à l'échantillon une certaine quantité de chaleur connue δQ et à déterminer la variation de température dT qui en résulte. L'appareillage utilisé est indiqué dans la figure 3.

L'échantillon reçoit l'énergie électrique $\delta Q = V \cdot I \cdot \delta t$ dissipée par la résistance au carbone. Le temps de chauffage δt, de l'ordre de 6 à 180 secondes, est donné au 100e de seconde par une horloge digitale (notre construction). La tension V, de l'ordre de 0.1 à 10. volts, est mesurée au début, $V1$, et à la fin, $V2$, de la période de chauffage par un voltmètre digital (Solartron LM 1420.2). Le courant I, stabilisé à différents paliers entre 20 et 1500 μA, est mesuré chaque fois avec le voltmètre digital

par l'intermédiaire d'une résistance de précision (10 kΩ, 0.1 %). En pratique δQ est, pour chaque pas I, donné par:

$$Q(I) = \frac{V1 + V2}{2.} \, 10^{-3} \; COUR \; TEMPS$$

$[V1] = [V2] =$ volts
$[COUR] = \mu A$
$[TEMPS] =$ secondes

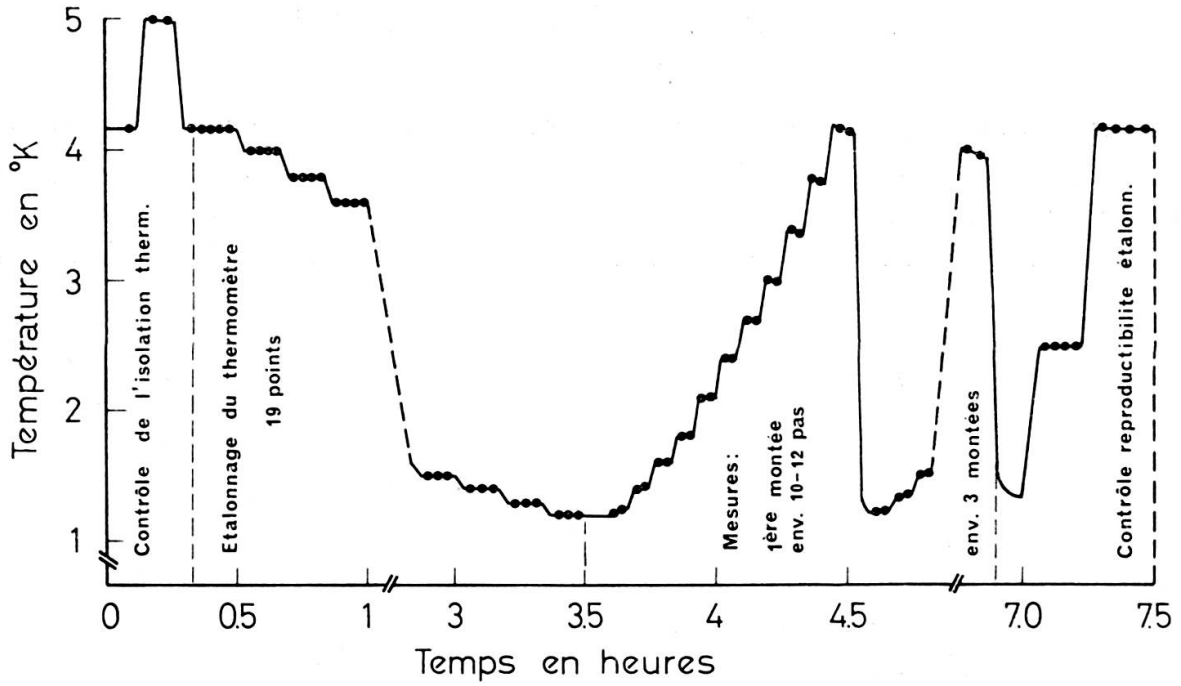

FIG. 4. — Schéma d'une mesure entre 1.2 et 4.2 °K: température de l'échantillon en fonction du temps.

La détermination de la variation de température, dT, est un problème plus complexe. En effet, l'isolation thermique de l'échantillon ne peut pas être absolument parfaite, il y a toujours un certain échange d'énergie entre l'échantillon et son enceinte. Cet échange, dû au rayonnement, à la conduction thermique des fils électriques, ou encore à certaines vibrations, se manifeste aussi bien dans le domaine des températures inférieures à 4.2 °K pour lesquelles le calorimètre plonge toujours dans le bain d'hélium liquide à 1.2 °K, que dans les domaines de températures supérieures à 3.8 °K où l'on s'arrange pour que la température de l'enceinte suive à peu près la température de l'échantillon. Cet échange, aussi faible qu'il soit (en moyenne de l'ordre de 10^{-7} W), entraîne une dérive de la température; il faut donc entre chaque chauffage δQ déterminer cette dérive. En pratique, ceci revient à mesurer à l'aide du pont de Wheatstone deux résistances $S1$ et $S2$, et avec une horloge le temps de dérive $D1$ écoulé entre ces mesures. Une seconde horloge, couplée à la première, mesure le temps de dérive $D2$ correspondant à la période de chauffage, on peut ainsi extrapoler les valeurs que la résistance devrait prendre juste avant, et juste après, cette I^e^ période de chauffage (voir fig. 5), soit:

$$R(I1) = S2(I) + \frac{S2(I) - S1(I)}{2.D1(I)} D2(I)$$

et :

$$R(I2) = S1(I+1) + \frac{S1(I+1) - S2(I+1)}{2.D1(I+1)} D2(I)$$

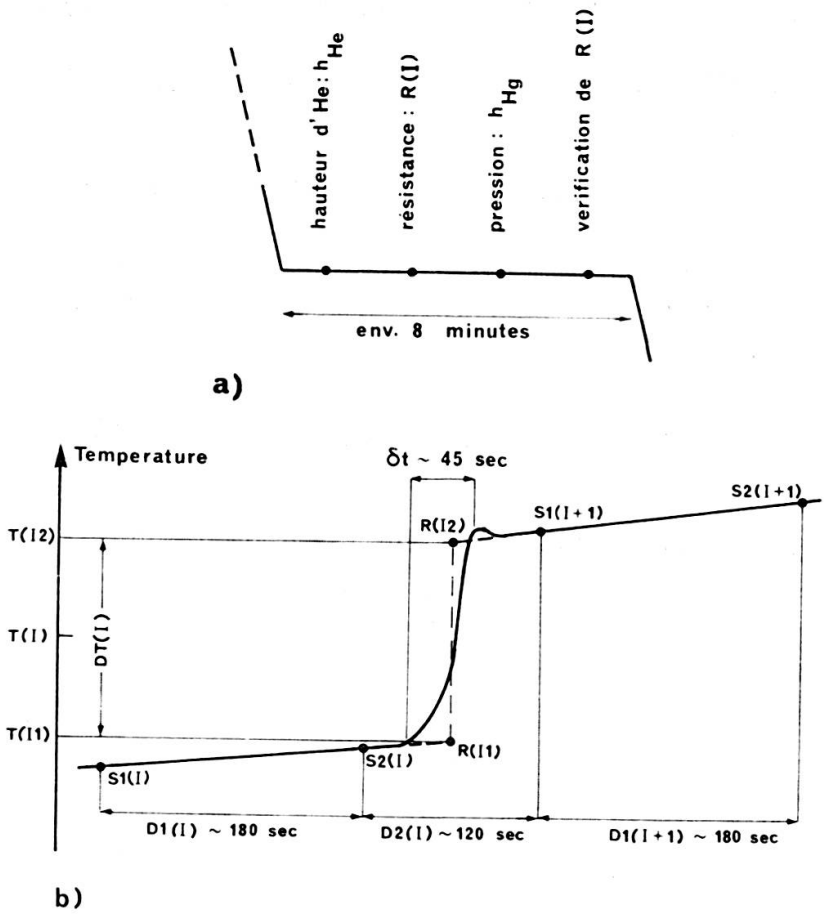

FIG. 5. — a) Détail d'un pas d'étalonnage entre 1.2 et 4.2 °K; b) Détail d'un pas de mesure.

Les résistances $R(I1)$ et $R(I2)$ sont transformées en températures à l'aide de la fonction $T2$ déterminée lors de l'étalonnage du thermomètre au carbone:

$$R(I1) \xrightarrow{T2} T(I1), \qquad R(I2) \xrightarrow{T2} T(I2)$$

d'où pour la variation de température dT l'expression:

$$DT(I) = T(I2) - T(I1)$$

Ainsi à chaque température moyenne $T(I)$ correspond la capacité thermique globale $C(I)$:

$$T(I) = \frac{T(I1) + T(I2)}{2.}, \qquad C(I) = \frac{Q(I)}{DT(I)}$$

mais pour obtenir la capacité thermique de l'échantillon on doit soustraire à $C(I)$ trois contributions de l'ordre du %, à savoir:

1. — La capacité thermique de la masse PL (en mg) de la laque Isola 209 supportant le film de carbone. D'après nos mesures cette capacité thermique est donnée entre 1.5 et 16 °K, à moins de 5%, par l'équation:

$$C209(I) = 0.005\, PL\ T(I)\left[1. - \exp(-0.006\, T(I)^2)\right]$$

2. — La capacité thermique de la masse PC (en mg) des fils de contact en cuivre. D'après Osborne et al. (réf. 15) on a:

$$CCU(I) = PC\ T(I)\left[1.1\ 10^{-5} + 7.4\ 10^{-7}\ T(I)^2 + 3.1\ 10^{-10}\ T(I)^4\right]$$

3. — La capacité thermique équivalente à l'énergie électrique perdue dans les fils de conduction. Soit RF la résistance d'un de ces fils de constantan et $RC(I)$ la résistance du film de chauffage, on a:

$$CFIL(I) = C(I)\ RF/RC(I) \qquad \text{avec} \qquad RC = 10^6 \frac{V1 + V2}{COUR}$$

Soit finalement P le nombre d'atome-grammes de substance constituant l'échantillon, pour cette substance le rapport C/T, de la chaleur spécifique C à la température T, est alors donné en mJ/at-g °K^2 par:

$$CM(I) = \frac{C(I) - COR(I)}{P\ T(I)} \qquad \text{avec} \qquad COR = C209 + CCU + CFIL$$

Pour cette partie du programme de calcul, on imprime les résultats suivants:

$$T(I1),\ T(I2),\ DT(I),\ Q(I),\ C(I),\ COR(I),\ T(I),\ T(I)^2,\ CM(I)$$

Si pour un même échantillon il y a encore un autre domaine de mesure, le programme effectue alors immédiatement les calculs de l'étalonnage et des points de mesure de ce nouveau domaine. Finalement, il imprime pour chaque échantillon une liste complète, ordonnée par températures croissantes, de toutes les valeurs $T(I)^2$, $T(I)$, et $CM(I)$ calculées pour les divers domaines de mesure. On a ainsi la liste des coordonnées des points I à porter dans les graphiques usuels $C/T = f(T^2)$ et $C/T = f(T)$.

Remarquons encore qu'en pratique, lors de la mesure de la chaleur spécifique, se pose toujours le problème de la valeur qu'il est nécessaire de donner au pas de mesure, c'est-à-dire à la variation de température dT, pour minimaliser l'erreur sur le résultat final. La valeur de dT est limitée par deux conditions, à savoir d'un côté l'incertitude laissée par la correction de la dérive, et de l'autre côté l'erreur provenant de la méthode de calcul de la température moyenne.

En effet, à 4 °K par exemple, la correction de la dérive laisse une incertitude de 10^{-8} W. Pour avoir une précision d'environ 1 % il faut, dans une période de chauffage de l'ordre de 100 secondes, founir une énergie environ égale à 10^{-4} J. Pour un échantlon de 0.2 atome-gramme, ceci revient à faire un pas d'au moins 0.2 °K. Ainsi, de manière générale, on peut écrire:

$$dT_{\text{minimum}} = \frac{5}{100} T(I)$$

Mais dT ne doit pas être trop grand, car à la température moyenne $T = (T_1+T_2)/2$ nous mesurons la chaleur spécifique moyenne

$$\bar{C} = \frac{1}{dT} \int_{T_1}^{T_2} C(T)\, dT$$

alors que, par exemple, pour un échantillon à l'état normal la valeur exacte est

$$C = \gamma T + \alpha T^3$$

En introduisant $dT = T_2 - T_1$ on obtient l'erreur absolue

$$\bar{C} - C = \alpha T \left(\frac{dT}{2} \right)^2$$

ce qui donne dans le cas le plus défavorable, $\gamma \simeq 0$, une erreur relative égale à

$$\frac{\bar{C} - C}{C} = \frac{1}{4} \left(\frac{dT}{T} \right)^2$$

Si l'on veut déterminer la chaleur spécifique à mieux qu'un % on a ainsi la condition

$$dT_{\text{maximum}} = \frac{2}{10} T(I)$$

En pratique on choisit donc des pas de mesure dT compris entre 5 et 20% de $T(I)$, tout en veillant que les pas soient beaucoup plus petits dès que la chaleur spécifique varie rapidement (par exemple près d'une transition supraconductrice). En tenant compte encore des erreurs sur le courant, les tensions et le temps de chauffage, on arrive à la conclusion que le quotient C/T, de la chaleur spécifique à la température, est généralement mesuré à 2% près.

Analyse des valeurs

Nous avons établi pour l'ordinateur CDC 3800 un programme de calcul permettant l'analyse de la chaleur spécifique à l'état normal, selon l'expression « basse température » usuelle

$$\frac{C}{T} = \gamma + \alpha T^2 + \beta T^4 + \delta T^6 + \ldots$$

Le programme est conçu pour effectuer indépendamment quatre interpolations, la première avec deux coefficients γ et α, la deuxième avec trois coefficients γ, α et β, la troisième avec quatre coefficients γ, α, β et δ, et la quatrième avec cinq coefficients γ, α, β, δ et ε. L'opérateur choisit ensuite la meilleure interpolation d'après le signe et l'ordre de grandeur des coefficients ($\gamma, \alpha > 0$ et éliminer les interpolations dans lesquelles deux termes du même ordre de grandeur tendent à se compenser). Nous décrivons ci-après la méthode de calcul et les expressions utilisées dans ce programme:

Soit TCM la température maximum de la transition supraconductrice mesurée magnétiquement. Si $TCM > 4.2$ °K, on calcule tout d'abord l'entropie de la phase supraconductrice en faisant passer par les points de mesure un polynôme de degré $JE = 9$ ayant $JM = 8$ coefficients, c'est-à-dire un polynôme dont la dérivée première est nulle à l'origine $T = 0$. Pour cela on pose

$$S(I) = T(I), \; U(I) = CM(I) \quad \text{avec} \quad T(I) \leqq 1.2\ TCM$$

et on effectue les calculs en reprenant la partie du programme des moindres carrés utilisé lors de l'étalonnage, ceci avec le même poids PI.

Résultat:

$$U0(I) = \sum_{J=1}^{8} X(J)\, T(I)^{J+1}$$

avec le résidu:

$$D(I) = CM(I) - U0(I)$$

valeurs imprimées:

$$T(I)^2, T(I), CM(I), D(I)$$

Ainsi l'entropie à la température $T11 = 1.1\ TCM$ est donnée par:

$$EN10 = \sum_{J=1}^{8} \frac{X(J)}{FLOAT(J) + 2.}\, T11^{J+2}$$

Les résidus $D(I)$ permettent de vérifier graphiquement si l'entropie est correctement calculée. Si tel n'est pas le cas on peut trouver la correction d'entropie DEN en pesant les surfaces positives et négatives du graphe de $D(I)$ en fonction de $T(I)$, la nouvelle valeur étant

$$EN11 = EN10 + DEN$$

Si $TCM \leqq 4.2$ °K on ne tient pas compte de l'entropie et l'on pose $EN11 = 0$. Introduisons encore une variable $ET11$ qui prend les valeurs 0. ou 1. suivant que l'entropie $EN11$ est nulle ou positive.

Ceci étant établi, on effectue alors le calcul des coefficients de la chaleur spécifique en essayant, par la méthode des moindres carrés, de faire passer par les points

$$S(I) = T(I)^2 \quad \text{et} \quad U(I) = CM(I)$$

divers polynômes de degré JE ayant JM coefficients. Pour cela on reprend à nouveau la partie du programme utilisée lors de l'étalonnage, mais maintenant avec un poids statistique PI tel qu'à basse température ($T < \sim 2$ °K) l'erreur absolue ΔC sur la chaleur spécifique soit pratiquement constante tandis qu'aux températures supérieures on ait plutôt l'erreur relative $\Delta C/C$ constante, ainsi:

$$PI = \frac{1.}{T(I)^2 + 1./P}, \quad P \text{ étant le nombre d'atome-grammes}$$

Pour tenir compte ou non de l'entropie on doit caractériser le JP-ème polynôme ($JP = 1, 2, 3, 4$) par:

$$JE = JP \quad \text{et} \quad JM = 1 + JP - IFIX(ET11)$$

et effectuer pour $S(I)$ et $U(I)$ les substitutions suivantes:

$$S(I)^{J-JM+JE} \longrightarrow S(I)^{J-JM+JE} - ET11 \frac{T11^{2(J-JM+JE)}}{2.FLOAT(J-JM+JE) + 1.}$$

$$U(I) \longrightarrow U(I) - \frac{EN11}{T11}$$

Le nombre de points de mesure utilisés dans ce calcul dépend du degré du polynôme essayé:

pour $JP = 1$: $1.1\,TCM < T(I) \leqq 6$ °K mais au moins cinq points $T(I)$ au-dessus de TCM

pour $JP = 2$: $1.1\,TCM < T(I) \leqq 10$ °K mais au moins tous les points $T(I)$ inférieurs à $1.3\,TCM$

pour $JP = 3$ et 4: tous les points $T(I)$ supérieurs à $1.1\,TCM$

Résultats: si $EN11 > 0$ on doit ajouter une unité à l'indice des coefficients $X(J)$ et calculer séparément $X(1)$:

$$X(JM+1-J) \longrightarrow X(JM+2-J) \qquad J = 1, 2, \ldots, JM$$

$$X(1) = \frac{EN11}{T11} - \sum_{J=2}^{JM+1} \frac{X(J)}{2.FLOAT(J) - 1.} T11^{2(J-1)}$$

si $EN11 = 0$ les indices sont inchangés. Ainsi les $X(J)$ avec $J = 1, 2, 3, \ldots$ sont respectivement les coefficients γ, α, β, ... de la chaleur spécifique à l'état normal. La contribution de chaque terme étant appelée UJ, la somme $UTOT$ et le résidu D, on a:

$$UJ(I) = X(J)\,T(I)^{2J-2} \qquad UTOT(I) = \sum_{J=1}^{5} X(J)\,T(I)^{2J-2}$$

$$D(I) = CM(I) - UTOT(I)$$

Valeurs imprimées:

$T(I)^2$, $T(I)$, $CM(I)$, $D(I)$, $U1(I)$, $U2(I)$, $U3(I)$, $U4(I)$, $U5(I)$, $UTOT(I)$ et les coefficients $X(J)$; $J = 1, 2, 3, 4, 5$

Si $X(J)$ avec $J \geq 2$ représente la contribution du réseau, on peut calculer la température de Debye extrapolée à l'origine $\theta(T = 0)$ et sa variation en fonction de la température $\theta(T)$ pour des pas $\Delta T = 0.5\,°K$:

$$THETA(K) = (1944000./X2M(K))^{1/3}$$

avec

$$X2M(K) = X(2) + X(3)TM(K)^2 + X(4)TM(K)^4 + X(5)TM(K)^6$$

et

$$TM(K+1) - TM(K) = 0.5\,, \qquad 0 \leq TM(K) \leq MAX(T(I))$$

On peut également obtenir pour ces mêmes températures TM la valeur interpolée du quotient de chaleur spécifique C/T:

$$CSTM(K) = X(1) + X2M(K)\,TM(K)^2$$

Valeurs imprimées:

$$TM(K)^2,\ TM(K),\ CSTM(K),\ THETA(K)$$

Si l'on introduit une température de transition supraconductrice $TC \neq 0$, notre programme de calcul détermine encore, selon la formule de McMillan les valeurs de la constante de couplage λ pour un ensemble de paramètre $\mu^* = PMU = 0.10, 0.11, \ldots, 0.20$:

$$Z(K) = \frac{PMU(K)\,W(K) + 1.04}{(1. - .62\,PMU(K))\,W(K) - 1.04} \quad \text{avec} \quad W(K) = \frac{THETA(0)}{1.45\,TC}$$

Du coefficient de la chaleur spécifique électronique γ on tire la densité d'états:

$$DENS = 0.2115\ X(1)$$

et la densité d'états de structure de bande selon la formule de Migdal:

$$Y(K) = DENS/(1. + Z(K))$$

Valeurs imprimées:

$$TC, X(1), THETA(0), DENS$$

$$PMU(K), Z(K), Y(K) \quad \text{pour} \quad K = 1, 2, \ldots, 11$$

A partir des tables de valeurs, imprimées pour chacun des polynômes essayés, nous pouvons facilement choisir la meilleure interpolation. Les tables de valeurs correspondant à cette interpolation nous fournissent alors directement tous les éléments nécessaires à la présentation des résultats.

Incertitudes sur γ et θ_0

Le coefficient de la chaleur spécifique électronique γ et la température de Debye θ_0 sont déterminés par extrapolation des valeurs de la chaleur spécifique totale mesurée à l'état normal. Il en résulte que les incertitudes sur γ et θ_o sont d'autant plus grandes que la température de transition supraconductrice T_c est plus élevée, c'est-à-dire que l'extrapolation est plus longue.

Si $T_c < 1.5$ °K, les incertitudes sur γ et θ_0 sont données, en première approximation, par les erreurs expérimentales systématiques: gradient de pression lors de l'étalonnage du thermomètre au carbone, étanchéité des manomètres à mercure et à huile, calibration du voltmètre, etc. Dans le domaine des températures inférieures à 4.2 °K, ces erreurs systématiques ne dépassent pas, en tout, le demi-pour-cent. De plus, dans ce cas les extrapolations avec des polynômes de deux, trois ou même quatre coefficients donnent pratiquement les mêmes résultats.

Pour $1.5 < T_c < 4.2$ °K, si l'extrapolation avec un binôme donne approximativement le même résultat qu'avec un trinôme, on peut dire que les incertitudes sur γ et θ_0 proviennent essentiellement des erreurs systématiques. Celles-ci peuvent atteindre le pour-cent dans les cas où l'on doit prendre passablement de points de températures supérieures à 4.2 °K (calibration du thermomètre à gaz). Si les résultats de ces deux extrapolations sont notablement différents, leurs différences donnent les incertitudes sur γ et θ_0, car on peut dire que celles-ci sont entièrement dues à l'incertitude sur le choix de la fonction d'extrapolation.

Si $T_c > 4.2$°K, la valeur de γ (α étant admis positif) est principalement fixée par l'entropie $EN11$ calculée à la température $T11 > T_c$. Il en résulte que l'erreur sur γ est, en première approximation, égale à l'erreur sur le quotient $EN11/T11$. Celle-ci étant de l'ordre du pour-cent, l'erreur relative sur γ est exprimée par:

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} = \frac{EN11}{\gamma \cdot T11} \cdot 1\,\%$$

Pour θ_0, si deux polynômes ayant un nombre de coefficients différents donnent des valeurs de θ_0 proches l'une de l'autre, alors l'incertitude sur θ_0 n'est pratiquement

due qu'aux erreurs possibles sur la calibration du thermomètre à gaz. Par contre, si tous les polynômes admissibles donnent des valeurs de θ_0 sensiblement différentes, il y a incertitude sur le choix de la fonction d'extrapolation et l'écart moyen entre les diverses valeurs obtenues donne la marge d'erreur sur θ_0.

Remerciements

Je remercie le professeur J. Muller pour la façon dont il m'a accueilli dans son laboratoire et a dirigé ce travail. Je tiens aussi à exprimer ma gratitude au professeur F. Heiniger pour les très nombreux et très utiles conseils dont il m'a fait bénéficier. Ma reconnaissance va également à notre souffleur de verre M. W. Schweizer pour la réalisation des manomètres et des vases Dewar, ainsi qu'à notre mécanicien M. E. Overney pour la construction des calorimètres. Ce travail a bénéficié du soutien matériel du Fonds national suisse et de la Commission fédérale pour l'encouragement de la Recherche scientifique.

RÉFÉRENCES

1) Voir par exemple Wilson, A. H., *The Theory of Metals*, Cambridge University Press (1965).
2) Barron, T. H. K. et J. A. Morrison, *Can. J. Phys. 35*, 799 (1957).
3) Migdal, A. B., Sov. Phys. *JETP 7*, 996 (1958).
4) Alers, G. A. et D. L. Waldorf, *Phys. Rev. Lett. 6*, 677 (1961).
5) Bardeen, J., L. N. Cooper et J. R. Schrieffer, *Phys. Rev. 108*, 1175 (1957).
6) Boorse, H. A., *Phys. Rev. Lett. 2*, 391 (1959).
7) Schrieffer, J. R., *Theory of Superconductivity*, W. A. Benjamin Inc., New York (1964).
8) McMillan, W. L., *Phys. Rev. 167*, 331 (1968).
9) Cohen, R. W., G. D. Cody et L. J. Vieland (à paraître).
10) Fröhlich, H., *Proc. Roy. Soc. 223A*, 296 (1954).
11) Labbé, J., S. Barišić et J. Friedel, *Phys. Rev. Lett. 19*, 1039 (1967).
12) Berman, R. et C. F. Mate, *Phil. Mag. Serie 8, 3*, 461 (1958).
13) Van Dijk, H., M. Durieux, J. R. Clement et J. K. Logan, *J. Res. Nat. Bur. Stand. — A Phys. Chem. 64*, 4 (1960).
14) Stiefel, E., *Einführung in die numerische Mathematik*, B.G. Teubner Vlg., Stuttgart (1961).
15) Osborne, D. W., H. E. Floton et F. Schreiner, *Rev. Sci. Instr. 38*, 159 (1967).

Institut de Physique de la Matière Condensée
Université de Genève, CH — 1211 Genève 4

Manuscrit reçu le 11 décembre 1970.