

Physique et chimie, deux sciences complémentaires *

par Sir Nevill Mott (Prix Nobel de Physique)

(Cavendish Laboratory, Cambridge.)



C'est pour moi un grand honneur d'être invité par la Société Chimique de France à participer à l'Assemblée de Bordeaux, et à parler sur ce sujet : « La physique et la chimie, deux sciences complémentaires ». Depuis mes premières années de recherche, je connais plusieurs physiciens français, et l'un de mes plus grands plaisirs était toujours mes visites à Paris, à Grenoble et à leurs centres de recherche. Ma compréhension de la chimie est plus récente, et elle est due, en grande partie, à M. Hagenmuller ; voilà pourquoi je me trouve, ici, dans son Université.

M. Hagenmuller et moi, nous nous intéressons surtout aux solides. Quand je vous donnerai mes idées sur les relations entre nos deux disciplines, vous verrez que ces idées sont tirées de nos études sur la science de l'état solide.

A l'Université de Cambridge, je suis venu à la physique après avoir fait des études de mathématiques. J'assistais à mes cours de physique juste avant la sortie des premiers ouvrages sur la mécanique quantique, ceux de Heisenberg, Schrödinger et de de Broglie. Je me rappelle un cours, auquel j'ai assisté en 1925, qui traitait des électrons dans les solides. Dans les métaux, les électrons étaient représentés comme libres, et on pouvait se servir de l'effet Hall pour en estimer le nombre. « Pourquoi, ai-je demandé à mon professeur, sont-ils libres dans les métaux, et non dans les isolants ? » « Dans les isolants, m'a-t-il dit, ils sont piégés par des liaisons chimiques. »

Voilà une bonne explication chimique qui ne m'a pas tout à fait satisfait. L'année suivante j'ai abordé la recherche en physique théorique au Cavendish laboratory de Lord Rutherford. Bien que Rutherford ait reçu le Prix Nobel de chimie (pour la série radioactive), il n'a jamais exprimé beaucoup de respect pour la science, à part la physique. « Il n'y a que deux sciences, disait-il à ses collaborateurs, la physique et la philatélie » (« stamp collecting » en anglais). Il voulait souligner l'accumulation des faits. Je crois qu'en comparaison avec l'étude des noyaux, celle des solides lui aurait paru semblable à la philatélie.

Sous cette influence, comme la plupart des jeunes chercheurs de l'époque, je me suis occupé des problèmes théoriques des atomes et des noyaux, surtout des chocs entre électrons et noyaux, bien que Rutherford n'ait pas eu beaucoup de respect pour cette théorie non plus. Par conséquent, je n'étais pas actif dans le domaine des premières applications aux solides de la mécanique ondulatoire. Celles-ci ont été réalisées surtout par Bloch, Peierls, Brillouin et

* Conférence plénière présentée, le jeudi 11 septembre 1980, à Bordeaux, à l'Assemblée générale annuelle de la S.C.F.

Wilson. C'est Wilson qui a donné la première explication de la différence entre les métaux et les isolants. Selon lui, un électron dans un champ périodique peut se déplacer librement; on ne peut pas admettre qu'il soit « piégé » dans une liaison chimique. Mais les solutions de l'équation de Schrödinger ont divisé en bandes les états possibles pour un électron. Lorsqu'une bande est complètement occupée, le principe de Pauli prédit que le nombre de particules qui se déplacent dans une direction quelconque est exactement égal au nombre de celles qui se déplacent dans la direction opposée. Selon ce modèle, si on enlève un électron, il est possible de produire un courant électrique par formation d'un trou positif.

Il y avait des rapports très intimes entre ce modèle et celui des orbitales moléculaires en chimie. Pour autant que je m'en souviens, tout le monde l'acceptait. On a exposé l'histoire de cette époque dans une édition spéciale du *Proc. Roy. Soc. (London)* qui s'appelle « The Beginnings of Solid State Physics » (1). Il est intéressant de voir comment les chercheurs, qui ont contribué par leurs mémoires à cette publication, ont réagi les uns sur les autres, de sorte qu'est devenu clair, tout à coup, ce qu'était un métal. Un métal est une substance dans laquelle il y a une bande qui n'est pas complètement occupée, les états n'étant remplis que jusqu'à une énergie que nous avons appelée l'énergie de Fermi.

Bien que les orbitales moléculaires et les fonctions de Bloch dans les solides soient exactement les mêmes, si on considère un solide comme une molécule géante, il y a un autre point de vue sur les liaisons métalliques, qui a été proposé par Pauling dans son livre « The Nature of the Chemical Bond ». C'est à ce moment que je me suis intéressé, pour la première fois, aux solides. J'étais impressionné par le modèle de Bloch et Wilson que je trouvais essentiel pour expliquer les expériences; j'étais un peu choqué par le point de vue de Pauling, malgré quelques discussions avec lui. Il a écrit dans son livre : « A reasonable interpretation of the presence of 0.72 of a metallic orbital per atom... is that the unsynchronized resonance of electron-pair bonds from one interatomic position to another by the jump of one electron to an adjacent atom leads to great stabilization of the metal by resonance energy, and to the characteristic properties of metals ».

Entre les mains de Pauling, ce point de vue a eu du succès, car il expliquait l'énergie de cohésion des métaux et des alliages, tandis que celui de Bloch était essentiel pour expliquer les propriétés pour lesquelles les électrons, au voisinage de l'énergie de Fermi, étaient responsables, c'est-à-dire la conductibilité et le magnétisme. Je ne suis pas sûr qu'il soit possible, même maintenant, de concilier les deux modèles. Considérons, par exemple, une molécule de benzène (figure 1). Selon le modèle que propose Pauling pour les métaux, on devrait trouver une résonance entre les deux configurations (a) et (b). Selon le modèle de Mullikan, chaque électron dans la liaison double peut circuler indépendamment des autres. C'est exactement le modèle de Bloch pour les métaux, si on représente le métal par un anneau à rayon infini. Naturellement, les électrons ne peuvent être totalement indépendants, par suite de l'interaction électrostatique qui existe entre eux. Pour les substances où les bandes sont étroites, cette interaction peut être très importante. Cependant, pour un anneau infini, la résonance serait très lente et sans importance. Dans ce cas, le métal devient un isolant antiferromagnétique. Voici ce que nous appelons une « transition métal-isolant », ou « transition de Mott ».

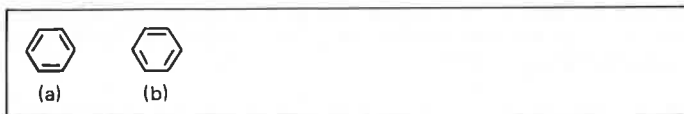


Figure 1. La molécule de benzène.

J'ai quitté Cambridge pour Bristol, en 1933, et je me suis intéressé aux solides grâce, surtout, aux expériences sur les rayons X mous de Herbert Skinner (2) au laboratoire de l'Université. Lorsque le quantum d'énergie est dû à une transition entre les électrons de conduction et un niveau profond, par exemple l'émission L_{III} du sodium ou de l'aluminium, Skinner a observé des bandes d'émission,

dont quelques-unes sont reproduites à la figure 2. Ce qui est frappant, c'est que la limite supérieure de la bande apparaît subitement. C'est exactement ce que prédit le modèle d'un gaz dégénéré d'électrons. Pourtant, nous étions étonnés, parce que la théorie négligeait complètement l'interaction entre les électrons, pour laquelle l'énergie potentielle est : $e^2/|r_1 - r_2|$. Ce terme n'est pas du tout négligeable en comparaison avec l'énergie de Fermi et les autres termes de l'équation de Schrödinger; grâce à lui des niveaux occupés auraient pu exister au-dessus de la limite de Fermi.

C'est peut-être Jones, Skinner et moi (3), qui avons donné la première explication de l'existence, malgré cette interaction, de cette limite abrupte. Nous avons démontré que la vie moyenne d'un électron, excité par une faible énergie ΔE au-dessus de la limite de Fermi, tendait vers l'infini comme $1/\Delta E$, lorsque $\Delta E \rightarrow 0$. La vie moyenne est déterminée par l'effet Auger; grâce à l'interaction $e^2/|r_1 - r_2|$ l'électron ne peut donner son énergie qu'à des électrons dont les états sont situés au-dessus de l'énergie de Fermi à une énergie inférieure à ΔE . De la même façon, le trou laissé par l'émission d'un quantum d'énergie près de la limite a une longue vie moyenne. C'est pourquoi, la zone comprenant les états proches de cette limite ne devient pas appréciable, tandis que la limite inférieure de la bande reste très floue. C'est ce que montrent les résultats de figure 2.

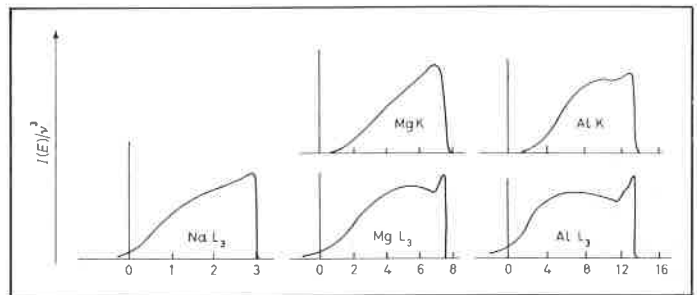


Figure 2. Bandes d'émission des métaux légers (Skinner, référence 2). L'intensité $I(E)$ divisée par v^3 est donnée en fonction de $h\nu$ (en eV).

Landau a développé les mêmes idées d'une façon plus précise. Il a montré que ce n'est pas seulement la limite de Fermi qui garde son existence physique malgré l'interaction, mais aussi la surface dans « l'espace de longueurs d'ondes (k-space) ». Nous l'appelons maintenant « surface de Fermi ». Des calculs sur les surfaces de Fermi sont illustrés (figure 3) dans l'ouvrage classique de Hans Bethe, le « Handbuch der Physik » (1933), sur les électrons dans les métaux. Il l'a écrit quand il avait vingt-sept ans, soit huit ans seulement après l'équation de Schrödinger. Avant les considérations de Landau, on se demandait si ces surfaces correspondaient à des idéalizations mathématiques, résultats d'une théorie trop simple, ou si elles étaient quelque chose de réel dans la nature, susceptibles d'une détermina-

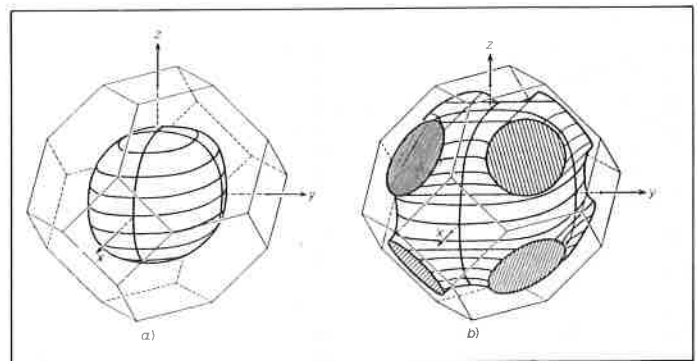


Figure 3. Forme calculée des surfaces de Fermi (Sommerfeld et Bethe) avec : (a) un électron par atome, (b) deux électrons.

tion expérimentale. Depuis lors, nous savons que c'est cette dernière proposition qui est vraie. La détermination par l'expérience et par le calcul de la surface de Fermi est devenue une grande partie de la physique des solides, et on sait que la conductivité et la supraconductivité, le magnétisme et la chaleur spécifique sont, en principe, déterminés par les électrons dont les états sont situés au voisinage de cette surface. Voici une partie de la science où, si j'ose dire, la physique ne doit pas beaucoup à la chimie. En revanche, lorsqu'il s'agit de la cohésion des métaux, et surtout des alliages, les progrès ont dépendu autant de la chimie que de la physique. Lorsqu'on parle du transfert de charge des atomes électronégatifs vers les atomes électropositifs, des déterminations de la densité de charge et du spin de chaque atome, de l'effet Mössbauer ou de la RMN, il est inutile de se demander si c'est une question de chimie ou de physique.

J'ai parlé des idées concernant les deux sciences. Il n'est nécessaire de relever qu'une des technologies les plus importantes, celle de la microélectronique, s'est développée grâce aux théoriciens, aux chimistes, aux physiciens et aux ingénieurs. Sans les travaux des chimistes, qui ont préparé des cristaux de silicium très purs, le transistor et tout ce qui l'a suivi auraient été impossibles; il faut se rappeler que, jusqu'aux travaux de Lark-Horowitz, qui ont eu lieu pendant la deuxième guerre mondiale, on prenait le silicium pour un « mauvais métal », à cause des propriétés des échantillons de l'époque.

Je veux revenir aux idées sur la chimie, pour vous montrer comment, dans la physique des solides, lorsqu'il s'agit des propriétés des électrons loin de la surface de Fermi, les idées de la chimie peuvent être essentielles. Il s'agit des propriétés des semiconducteurs amorphes. Tout le monde sait que les propriétés électriques des semiconducteurs cristallins, comme le silicium, sont déterminées par de petites quantités d'impuretés. Ils sont « dopés ». Le silicium, par exemple, est dopé par le phosphore. L'atome de phosphore, avec cinq électrons à la périphérie d'une couche complète ne peut former que quatre liaisons avec ses voisins de réseau, le cinquième se trouvant dans la bande de conduction, où il est piégé par un faible champ d'attraction électrostatique. A la température ambiante, la plupart de ces électrons sont libres, contribuant ainsi à la conductibilité. Mais le fonctionnement des semiconducteurs amorphes, c'est-à-dire des verres, est très différent. C'est Kolomiets (4) à Leningrad qui a montré qu'un verre, tel que As_2Te_3 , ne peut pas être dopé par Ge, par exemple. De tels verres sont des semiconducteurs; la conductibilité varie avec la température comme $\exp(-W/kT)$, W étant de l'ordre de 10 kcal/mole (1/2 ev). Néanmoins, l'addition de quelques % de Ge n'a qu'une influence assez faible sur la valeur de W . Cependant, si une couche de ce verre est recristallisée, W peut atteindre des valeurs très faibles, et même être nul.

Pour expliquer ceci, il faut d'abord admettre que le modèle de Bloch-Wilson ne s'applique pas aux verres, parce qu'il dépend de la réflexion des ondes de de Broglie par le réseau. Dans le verre, il n'y a pas de réseau cristallin. Par conséquent, il y a quinze ans, les théoriciens de la physique des solides se demandaient s'il pouvait y avoir des semiconducteurs amorphes; ils s'attendaient à ce que le « gap » devienne très flou, comme la réflexion Bragg des rayons X. Ils avaient, peut-être, oublié que les verres sont transparents, quelques-uns dans l'infra-rouge et quelques-uns même dans la partie visible du spectre. Il faut que le « gap » existe. Pourtant, pour l'expliquer, on a dû oublier le modèle de Bloch-Wilson, malgré son succès pour les cristaux. Il faut, au contraire, se tourner vers la chimie. Dans les verres, on doit admettre que les électrons sont piégés par des liaisons chimiques. Dans les verres stables, chaque atome est entouré par un nombre d'atomes proches, voisins, égal au nombre d'électrons capables de former ces liaisons chimiques. C'est cette hypothèse, vérifiée par les rayons X, qui semble être vraie pour la plupart des verres (5). Cependant, cette explication ne suffit pas pour des couches déposées, par exemple des couches de silicium amorphe. C'est le cas de couches formées par dépôt lors d'un « glow discharge » de SiH_4 comprenant des traces de PH_3 ; quoiqu'une proportion importante des atomes de phosphore semble avoir la coordinence 3, donc sont inactifs comme donneurs, d'autres atomes ont la coordinence 4, comme dans le silicium à l'état cristallin. C'est ce qui a permis la formation des jonctions $p-n$ et un développement très important sur le plan industriel.

L'étude des propriétés électroniques des verres, et des composés où un atome quelconque est situé au hasard dans le réseau, reste un domaine de travail où la chimie et la physique devraient être unies, au lieu d'être complémentaires. Considérons, par exemple, les composés $La_{1-x}Sr_xVO_3$, dont M. Dougier (6) a mesuré la conductivité et le pouvoir thermoélectrique à l'école de M. Hagenmuller, à Bordeaux. Ses résultats de mesures de conductivité sont reproduits à la figure 4. Pour le chimiste, il est évident qu'il y a une bande de conduction $3d$. Il y a un mélange d'ions vanadium dans les états $3d^4$ et $3d^3$, et c'est ainsi qu'un transfert d'électrons produit un courant :

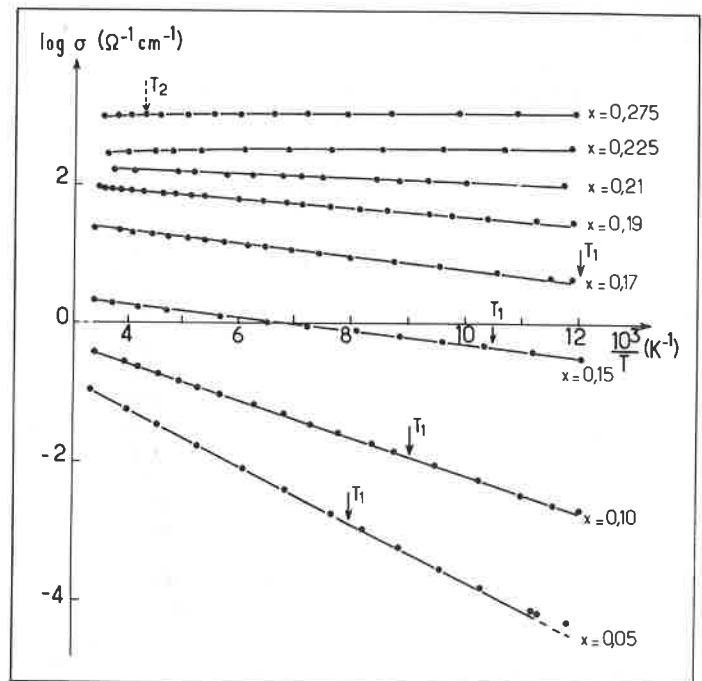
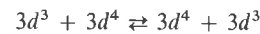


Figure 4. Variation du logarithme de la conductivité avec l'inverse de la température pour le système $La_{1-x}Sr_xVO_3$ (selon Dougier et Hagenmuller).

Cependant, comment comprendre que la conduction devient métallique (c'est-à-dire sans énergie d'activation) pour de grandes concentrations de Sr, tandis que pour les concentrations faibles, il n'y a plus de conduction métallique. Le résultat peut s'expliquer grâce au célèbre ouvrage (1958) de Philip Anderson « Absence of diffusion in certain random lattices ». Selon celui-ci, dans une bande de conduction où le champ électrique est aléatoire (dans ce cas, grâce aux ions La^{3+} et Sr^{2+}), ce sont surtout les états proches de la limite supérieure de la bande qui deviennent « localisés », c'est-à-dire qu'ils deviennent des pièges pour les électrons. En 1967 (8), j'ai proposé l'existence d'une énergie critique, qui est le seuil de mobilité, (mobility edge). Cette énergie E_c sépare des états localisés de ceux qui ne le sont pas (extended states). Pour les échantillons qui ont une conductivité métallique, l'énergie de Fermi E_F pour le gaz dégénéré de la bande $3d$ doit se trouver au-dessus de E_c . Pour les échantillons semiconducteurs, c'est tout à fait le contraire, les électrons se mettant en mouvement grâce à l'énergie des phonons, qui les excite jusqu'à E_c . L'énergie d'activation est alors $E_c - E_F$.

Sur la figure 4 on voit que, juste avant d'atteindre la concentration pour laquelle l'énergie d'activation se manifeste, la conductivité est de l'ordre de $200 \Omega^{-1} cm^{-1}$. J'ai appelé cette conductivité « minimum metallic conductivity σ_{min} », et sa valeur devrait être environ :

$$\sigma_{min} \sim 0.025 e^2 / \hbar a \quad (1)$$

où a est l'échelle du champ aléatoire. Il y a beaucoup de systèmes qui fonctionnent comme celui qui est représenté à la figure 4, avec σ_{min}

donné par l'équation I. Néanmoins, la situation théorique n'est pas du tout claire, beaucoup de théoriciens, y compris Philip Anderson (9), ne croyant pas à l'existence de σ_{\min} . Bien que je crois qu'ils aient tort, il est intéressant qu'une propriété des électrons, qui dépend de l'équation de Schrödinger :

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0$$

où V est le potentiel d'un champ aléatoire, sans considérer l'interaction $e^2/|r_1 - r_2|$, n'arrive pas à donner de réponse à cette question. Je trouve ici une partie de la science où la physique et la chimie expérimentales donnent des résultats plus certains que la théorie; et je suis sûr que cela donnerait satisfaction à l'esprit de Rutherford.

Bibliographie

- (1) The Beginnings of Solid State Physics, Sir Nevill Mott, *Proc. Roy. Soc. A (London)*, 1980, **371**, pp. 1-177.
- (2) H. W. B. Skinner, *Reports on Progress in Physics*, 1930, **5**, 257.
- (3) H. Jones, N. F. Mott and H. W. B. Skinner, *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 378.
- (4) B. Kolomiets, *Phys. Status Solidi*, 1964, **7**, 359.
- (5) N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*, 2nd ed., Oxford 1979.
- (6) P. Dougier, Thèse ès sciences physiques, Bordeaux, 1975.
- (7) P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, 1958; **109**, 1492.
- (8) N. F. Mott, *Advances in Physics*, 1967, **16**, 49.
- (9) E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello and T.V. Ramakrishnan, *Phys. Rev. Lett.*, 1979, **42**, 673.

Vient de paraître : un livre indispensable à tous les chimistes



LE COMPENDIUM DE LA NOMENCLATURE EN CHIMIE ANALYTIQUE

Traduction française du « Compendium of analytical nomenclature » (règles définitives de 1977) publié, en 1978, par la Division de chimie analytique de l'IUPAC.

1 volume de 256 pages édité par la S.C.F.

- Prix pour France, Europe, Afrique du Nord : 300 F. T.T.C.
- Pour les autres pays : 330 F.
- Pour les Membres de la S.C.F. (1 exemplaire par personne physique ou morale) : 180 F. T.T.C.

Adresser les commandes à la Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris, accompagnées du règlement par chèque bancaire ou chèque postal (280-28 Paris W) à l'ordre de la Société Chimique de France. Le livre est aussi en vente au siège de la Société.