

L'aspect corpusculaire des électrons et la notion de valence dans les oxydes métalliques

X. OUDET

Laboratoire de Magnétisme et Matériaux Magnétiques
CNRS, 1, place Aristide Briand, 92195 Meudon Cedex, France

RESUME. Partant du caractère isolant des oxydes tels que $Ca_{0,86}Sr_{0,14}CuO_2$, CuO et NiO , ce travail a pour but de déterminer quels sont les électrons de conduction des supraconducteurs à température critique élevée en supposant que ce ne sont pas les électrons $3d$ du cuivre. Les diverses raisons de considérer les électrons, en particulier ceux de valence, localisés sur une trajectoire orbitale sont discutées. Cette localisation caractérise l'aspect corpusculaire de l'électron. L'aspect ondulatoire est attribué au caractère fluide de sa masse et de sa charge. Cette conception de l'électron permet de comprendre l'état quantique comme une résonance entre les mouvements propre et orbital, elle permet également de proposer un modèle de liaison métallique. L'existence des composés des gaz rares est expliqué à partir de l'ellipticité croissante des trajectoires orbitales de la couche la plus externe.

Les liaisons ioniques et covalentes dans $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ et dans les monochalcogénures de terres rares LnX et les propriétés électriques de ces corps sont alors discutées. Cette discussion conduit à l'hypothèse que les électrons de valence les plus externes "6s" pour les éléments des terres rares donnent des liaisons ioniques non pas par transfert de charge, mais en restant sur leur atome. C'est l'un des électrons, "6s" de Ln qui donne la liaison métallique dans les LnX . Ce sont les électrons "6s" de La et "5s" de Sr qui sont les électrons de conduction dans $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$. Cette approche permet une explication des propriétés électriques des oxydes MO des métaux $3d$.

ABSTRACT. Starting from the insulating character of oxides like $Ca_{0,86}Sr_{0,14}CuO_2$, CuO , NiO , the purpose of this work is to determine which are the conduction electrons of high T_c copper based superconductors, supposing that they are not the $3d$ copper electrons. Several reasons to suppose the valence electrons localized on an orbital trajectory are discussed. This localization characterizes the corpuscular aspect of the electron. The wave-aspect is attributed to the

fluid character of its mass and of its charge. This conception of the electron allows to understand the quantum state as a resonance between the own and orbital motions, it also allows to propose a model of metallic bond. The existence of rare gas compounds is explained from the increasing ellipticity of the orbital trajectories of the outer most shell.

*The ionic and covalent bonds in $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ and in monochalcogenides of rare earths LnX and their electrical properties are then discussed. This discussion leads to the hypothesis that the “6s” outermost valence electrons of the rare earth elements give rise to ionic bond but with neutral atoms and not with charge transfer. It is one of the “6s” electrons of Ln which gives the metallic bond of the LnX . It is this “6s” electron of La and the corresponding “5s” electron of Sr which are the conduction electrons in $La_{1.85}Sr_{0.85}CuO_4$. This approach allows an explanation of the electrical properties of the 3d metal oxides MO .**

1. Introduction.

La découverte d’oxydes supraconducteurs à température critique T_c élevée est pour le physicien et le chimiste du solide une source de recherches passionnantes. Parmi elles la détermination de l’élément porteur des électrons de conduction soulève bien des interrogations. Dans le cadre du modèle ionique il a semblé que cet élément était nécessairement le cuivre. Pourtant divers résultats conduisent à douter de cette hypothèse. La synthèse du composé $Ca_{0.86}Sr_{0.14}CuO_2$ qui est isolant, est un de ces résultats [1,2]. Ce composé possède en effet une structure cristalline qui est un élément constitutif, pour $n > 1$, des supraconducteurs $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$ ou de leurs homologues $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$ qui possèdent des $T_c > 100K$. En fait ce résultat pose à nouveau le problème de la conductibilité électrique dans les oxydes tel que TiO et VO [3]. Dans le modèle ionique actuel les électrons de valence les plus externes “ns” des métaux sont supposés occuper des états quantiques des anions. Par suite dans un oxyde conducteur les seuls électrons qui puissent être supposés responsables de la conductibilité sont les électrons profonds des couches incomplètes. Mais le caractère isolant des oxydes NiO [4], MnO et CuO [5] par exemple reste une difficulté notoire de ce modèle. Ces résultats font pressentir que le cuivre n’est pas l’élément porteur des électrons de conduction.

* An english version is available from the author.

Son rôle nous est suggéré par une autre propriété. Dans tous les oxydes supraconducteurs à T_c élevée le cuivre forme des plans CuO_2 où il a la coordinence plan carré, propriété caractéristique du cuivre. Ce dernier résultat conduit à supposer que le rôle du cuivre est avant tout de déterminer, dans ces composés, leur structure en feuillet par sa propriété bien établie d'avoir la coordinence plan carré.

Le but de ce travail est de déterminer dans ces oxydes quels sont les électrons de conduction en supposant les plans CuO_2 isolants. Les arguments décisifs dans cette recherche nous les tirons des propriétés de symétrie de l'espace soit du cristal soit de la liaison entre deux atomes. C'est d'abord la comparaison de la conductibilité électrique de $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ qui est anisotrope à celle des monochalcogénures des terres rares LnX avec $X = S, Se,$ et Te qui ont les propriétés de symétrie de la structure cubique $NaCl$ qui permettra de proposer une alternative au modèle classique de conductibilité électrique dans les oxydes ou les composés ioniques. La solution passe par l'abandon du modèle ionique avec transfert de charges pour supposer que la liaison ionique est obtenue à partir d'atomes neutres par les électrons "ns" les plus externes. Dans cette approche ce sont ces électrons de certains cations qui sont les électrons de conduction et donnent la liaison métallique. Toutefois la conductibilité électrique de $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ étant anisotrope, avant de pouvoir proposer une telle solution il faut disposer d'états quantiques "s" permettant de comprendre cette anisotropie. Il y a là un point important qui nécessite d'examiner notre compréhension de l'état quantique et de la valence. Cet examen constitue la deuxième partie de ce travail, préalable nécessaire pour déterminer l'origine des électrons de conduction dans $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ qui fera l'objet de la troisième partie. La quatrième partie proposera quelques conclusions.

2. Etat quantique et valence.

Les résultats du calcul du moment magnétique d'un atome effectué avec Lochak [6] et ceux du moment paramagnétique [7] apportent pour notre compréhension de l'état quantique des résultats nouveaux importants. En effet ils partent de l'hypothèse que le moment magnétique ou paramagnétique d'un électron qui apporte sa contribution est le même que celui qu'il aurait s'il occupait le même état quantique dans un atome d'hydrogène isolé. Ces travaux étayés par un grand nombre de comparaisons à l'expérience, montrent une certaine discernabilité

des électrons. Ils permettent par suite d'envisager une approche nouvelle dans la compréhension de l'état quantique. Cette possibilité est d'ailleurs renforcée par le fait que les états quantiques utilisés sont ceux du modèle de Dirac dans lequel les états "s" ont un moment cinétique orbital non nul. Par suite il est possible d'envisager un modèle d'électron à la fois corpusculaire et ondulatoire.

Pour appréhender la nécessité de disposer de l'aspect corpusculaire, il est utile de mettre en relief les difficultés inhérentes aux modèles qui utilisent des atomes ou des ions à symétrie sphérique. Dans ce but considérons la matière cristallisée. Par leurs propriétés de symétrie l'étude des cristaux nous révèle un espace anisotrope. La radiocristallographie nous a appris à déterminer l'arrangement périodique des atomes dans un cristal en conformité avec les propriétés de symétrie du cristal.

En assimilant l'atome à une sphère nous avons appris à comprendre un certain nombre de règles qui gouvernent l'occupation de l'espace du cristal. Par exemple la structure cubique faces centrées c.f.c. est celle qui permet à des sphères identiques d'occuper l'espace avec le maximum de compacité et de symétrie. De même en décrivant les composés équiatomiques avec des ions sphériques il est simple de reconnaître un certain nombre de règles qui conduisent un halogénure alcalin à choisir la structure *NaCl* ou *CsCl*. Malgré toute la richesse de ces analyses nous ne sommes pas à l'abri de difficultés sérieuses.

Par exemple le strontium cristallise avec la structure c.f.c. à la pression atmosphérique et à la température ambiante. A une pression supérieure à 35kbar il prend la structure cubique centrée c.c. [8,9]. Dans une description sphérique des atomes cette transformation de phase est surprenante car la structure c.c. avec huit plus proches voisins est moins compacte que la structure c.f.c. qui a douze plus proches voisins. La même transformation de phase est observée avec l'ytterbium pour une pression supérieure à 40kbar [10]. La difficulté vient de ce qu'en assimilant les atomes à des sphères nous donnons à l'élément constitutif de l'espace cristallin des propriétés isotropes, ce qui nous interdit d'espérer comprendre les caractéristiques essentiellement anisotropes du cristal.

Cette relation entre les causes et les effets des éléments de symétrie a été discutée par Pierre Curie en 1894 [11]. Il s'exprimait ainsi :

Lorsque certaines causes produisent certains effets, les éléments de symétrie des causes doivent se retrouver dans les effets produits.

Lorsque certains effets révèlent une certaine dissymétrie, cette dissymétrie doit se retrouver dans les causes qui lui ont donné naissance.

Comme un même atome peut occuper des sites cristallographiques avec des propriétés de symétrie différentes, c'est en fait la profonde dissymétrie des atomes que nous révèle l'état cristallin.

Toutefois il n'est pas toujours possible de comprendre les propriétés dissymétriques de l'espace qui est construit par les atomes, si nous considérons uniquement les propriétés ondulatoires de l'électron. En effet comment comprendre pour les métaux alcalins ou alcalino-terreux leurs structures cristallines si, pour les électrons de liaison, nous disposons uniquement des fonctions d'onde sphérique. En d'autres termes comment comprendre l'attraction, c'est à dire la formation de la liaison entre atomes sphériques, problème qui à notre connaissance n'est pas résolu. Un modèle d'électrons qui respecte à la fois l'aspect ondulatoire et corpusculaire de l'électron permet de proposer une solution à ce problème, et de disposer d'atomes dissymétrique dont les cristaux sont le reflet. Nous introduirons ce modèle au paragraphe 2.1. Il nous permettra au paragraphe 2.2 de proposer une description de la liaison métallique. Nous rappellerons ensuite au paragraphe 2.3 ce qui caractérise un composé ionique et différentes raisons de proposer un modèle ionique sans transfert de charge.

2.1 *L'électron onde et corpuscule.*

L'hypothèse de Louis de Broglie d'associer à tout grain de matière des propriétés ondulatoires aussi bien que corpusculaires était basé sur la conviction d'une unité profonde entre ces deux aspects de la matière [12]. Curieusement cette intuition si fructueuse a conduit les chercheurs à oublier bien souvent l'aspect corpusculaire. Pourtant Schrödinger qui, par son équation, a rendu possible cette tendance restait convaincu que seule la synthèse entre les deux approches devait conduire à une meilleure solution [13]. Il écrivait :

“Le point de vue pris ici est que les points matériels consistent davantage ou ne sont rien d'autres que des systèmes d'ondes. Cette conception extrême peut être fausse, en effet elle n'offre pas la plus petite explication du pourquoi, seuls de tels systèmes d'ondes semblent être réalisés dans la nature et correspondent aux points-masse de masse et de charge définies. D'un autre côté le point de vue opposé qui néglige complètement les ondes découvertes par L. de Broglie et traite uniquement le mouvement des points matériels, a conduit à des difficultés si graves de la mécanique de l'atome et ceci après plus d'un siècle de développement et de raffinement qu'il semble non seulement sans danger mais même

souhaitable, pour un temps au moins, de fournir un effort exagéré sur sa contre-partie.

En allant dans ce sens, nous devons évidemment réaliser qu'une compréhension profonde de l'ensemble des aspects des phénomènes physiques ne peut probablement être obtenue que par une synthèse harmonieuse entre ces deux extrêmes".

Il y a maintenant soixante cinq ans que cet effort sur l'aspect ondulatoire a été proposé, aussi est-il temps de se rappeler que l'électron n'est pas uniquement une onde. Considérons dans ce but l'existence d'un moment cinétique ; il semble difficile qu'une telle propriété existe sans le mouvement de l'électron localisé dans un volume plus ou moins petit. En fait, à ses débuts l'état quantique fut découvert comme des conditions spéciales sur le mouvement d'un point matériel. A cette époque du fait des petites dimensions de l'électron, l'importance de donner un volume et un caractère fluide à sa masse a échappé à la sagacité des chercheurs. La détermination des états quantiques à partir d'un électron-point matériel ignore que cet électron n'est pas nécessairement un solide. Il en résulte la nécessité de trouver des conditions quantiques pour chaque degré de liberté, ce qui apparait laborieux. Par contre dès lors que l'électron est conçu comme un fluide l'ensemble des divers degrés de liberté se trouve simultanément quantifié. D'où le succès des équations de Schrödinger et Dirac qui trouvent d'un seul coup l'ensemble des états quantiques possibles.

2.1.1 La discernabilité des électrons.

Mais qu'il s'agisse de l'aspect ondulatoire ou corpusculaire nous savons depuis sa découverte que la propriété quantique est celle d'un électron dans un potentiel central. C'est ce que montre les séries spectrales des atomes hydrogénoïdes [14] et leur compréhension grâce aux modèles quantiques. En magnétisme et en paramagnétisme nous avons vu qu'un électron dans un atome d'un cristal conserve le même moment cinétique total que dans un atome d'hydrogène isolé [6,7]. Ces résultats montrent que, dans un solide comme dans l'atome isolé, l'état quantique est la propriété d'un électron dans un potentiel central, et soulignent le caractère individuel de la propriété quantique. Par ailleurs l'étude du magnétisme des solides permet de reconnaître chaque état quantique tel qu'il est défini par les nombres quantiques, n nombre quantique principal, k nombre quantique orbital et u nombre quantique magnétique, qui caractérisent les solutions de l'équation de Dirac. Rappelons par

exemple que le moment magnétique de Ni métal est de $0,60\mu_B$ c'est à dire la contribution d'un des états quantiques $3d$ de l'atome d'hydrogène, de même pour Co métal avec $1,80\mu_B$, quant à celui de Fe métal avec $2,20\mu_B$ c'est la somme des contributions de deux états, soit $1,80\mu_B$ et $0,40\mu_B$. Ainsi la propriété magnétique apparaît comme une sonde quantique permettant de reconnaître les électrons susceptibles d'apporter leur contribution. Sous cet angle les électrons sont donc discernables. Cet aspect individuel de l'état quantique est également apparant en paramagnétisme puisque les même contributions permettent de calculer le moment paramagnétique. Or en paramagnétisme seul un petit nombre d'atomes, répartis dans le solide de manière aléatoire du fait de l'agitation thermique, apportent leur contribution. Il y a là un aspect des phénomènes qui rend peut être encore plus évident le caractère individuel de la propriété quantique.

Ce caractère individuel de la propriété quantique que montre l'étude du magnétisme des solides, se retrouve également avec l'étude des cristaux dans la comparaison des distances métal-oxygène ou métal-métalloïde comme nous le rappèlerons dans la deuxième partie 2.1 : par exemple dans La_2O_3 la distance 2.72Å caractérise les liaisons ioniques obtenues avec les électrons "6s" et la distance 2.40Å la liaison covalente obtenue avec l'électron de valence profond du lanthane.

Ces résultats indiquent une certaine discernabilité des électrons, ce qui conduit à réexaminer le principe de leur indiscernabilité couramment admis dans les interprétations qui nécessitent de décrire l'état quantique des électrons. Cette hypothèse vient de ce que dans le solide un électron ne semble pas appartenir à un atome plus qu'à un autre. Cette hypothèse est parfois justifiée en soulignant que nous ne pouvons pas savoir où se trouve un électron donné. Si cette constatation est juste il importe de remarquer que le problème n'est pas de savoir où sont les différents électrons mais de savoir si les électrons entre eux occupent une place qui dépend de celles occupées par les autres. Il y a là un problème de corrélations qui conduit à introduire une certaine dicernabilité entre les électrons. Dans ce but remarquons qu'avant la formation du solide les atomes étaient isolés et leur électrons de liaisons leur appartenaient, en ce sens ils étaient discernables. Faut-il supposer qu'ils perdent leur appartenance à un atome lors de la formation du solide? Les résultats obtenus en magnétisme et dans l'étude des cristaux montrent qu'il y a lieu de supposer qu'ils restent sur leur atome d'origine. Ainsi il est possible de dire que l'électron appartient à un atome, cette appartenance

venant de ce que l'électron a un moment cinétique total et un moment magnétique d'un des états quantiques de l'atome.

Toutefois il faut garder présent à l'esprit que dès lors qu'il y a interaction avec un autre atome, l'électron qui participe à cette interaction peut être considéré comme appartenant aux deux atomes. Cette double appartenance a une conséquence importante dans l'étude de l'énergie de cohésion entre atomes. En effet, considérons un électron e_A d'un atome A, en plus de l'énergie de liaison à l'atome A, elle implique l'existence d'un terme venant de ce que e_A appartient également à l'atome B. Or ce terme supplémentaire de cohésion étroitement lié dans cette approche à la discernabilité des électrons est, dans les calculs actuels, introduit grâce à l'hypothèse de leur indiscernabilité. Ainsi l'introduction de la discernabilité des électrons ne semble pas devoir modifier l'essentiel des calculs de cohésion, qu'ils soient relatifs à la molécule ou au cristal [15-18].

2.1.2 L'origine de l'état quantique.

En fait pour bien appréhender cette discernabilité la difficulté, dans les applications actuelles de la mécanique quantique en particulier à l'étude des cristaux, vient à notre sens de l'absence d'hypothèse reconnue qui explique l'origine de l'état quantique. Pourtant dans sa thèse [13] Louis de Broglie proposait une image qui en était déjà une. Il écrivait en effet:

“..la trajectoire du mobile est un rayon de son onde de phase, celle-ci doit courir le long de la trajectoire avec une fréquence constante et une vitesse variable... La propagation est donc analogue à celle d'une onde liquide dans un canal fermé sur lui-même et de profondeur variable. Il est physiquement évident que, pour avoir un régime stable la longueur du canal doit être en résonance avec l'onde;...”

Il y a dans cette présentation de l'état quantique une propriété importante, la trajectoire de l'électron, qui est difficilement dissociable de son caractère corpusculaire. La nécessité de considérer la trajectoire des électrons est en fait aujourd'hui rarement souligné. Cet état de fait est à rattacher au principe même de la mécanique quantique qui s'interdit de considérer la localisation des électrons. Julg dans une discussion sur la liaison chimique, qui implique la localisation des électrons de liaisons, souligne le dilemme [19] puis il écrit:

“La notion de liaison ferait partie des précisions que demande le chimiste et qui serait inaccessible à la théorie quantique, au même titre que les trajectoires des particules”. Puis il ajoute: *“Ce n'est pas parce*

que la mécanique quantique ne permet pas de définir celles-ci qu'elles n'existent pas."

Si la notion de liaison chimique ne semble pas contestable il est sans doute utile de garder présent à l'esprit que l'existence d'un moment magnétique associé à chaque état quantique implique celle d'une trajectoire associée à cet état. En effet il n'y a pas de moment magnétique sans mouvement d'une charge sur une trajectoire fermée.

Compte tenu de cette discussion et guidé par la nécessité de comprendre l'origine des électrons de conduction dans les oxydes ou composés métalliques ainsi que par celle de disposer d'atomes dissymétriques nous utiliserons le modèle d'électron "Onde et Corpuscule" que nous avons déjà considéré [20]. Dans ce modèle la masse-charge fluide de l'électron est animée d'un mouvement dont le centre de gravité décrit une trajectoire fermée. L'électron est supposé relativement localisé par rapport aux dimensions de sa trajectoire. Ce double aspect de mouvement et de localisation représente l'aspect corpusculaire. Pour un électron dans un potentiel central si l'on ne tient pas compte du mouvement de rotation propre qu'est le spin, les différentes trajectoires possibles sont celles du modèle de Bohr [21], Sommerfeld [22] et Wilson [23]. L'aspect ondulatoire résulte des ondes qui prennent naissance dans cette masse-charge fluide.

Le modèle d'électron "Onde et Corpuscule" permet de proposer une hypothèse pour expliquer l'existence d'états quantiques. Considérons l'électron avec son moment cinétique propre bien défini. Du fait des mouvements propre et orbital il y a deux systèmes d'ondes qui prennent naissance dans la masse fluide. Ces deux systèmes d'ondes interfèrent et conduisent l'électron vers des états plus stables que d'autres. Par ailleurs puisqu'il y a conservation du moment cinétique total même dans un atome complexe situé dans un solide, nous sommes conduits à supposer que la condition de stabilité maximum est que le moment cinétique total soit un multiple du spin. C'est ce que permet l'introduction de la constante de Planck " \hbar " qui apparait ainsi comme constante de quantification du moment cinétique. Les valeurs possibles de ce moment sont celles données par l'équation d'onde de Dirac.

Pour bien comprendre cette conception de l'état quantique, il importe de garder présent à l'esprit que dans la théorie de Dirac il n'y a pas de moment orbital nul, au nombre quantique ℓ du modèle de Schrödinger correspond le nombre k qui est caractéristique du nombre quantique orbital et qui a pour valeurs possibles soit $k = \ell$, soit $k = -\ell - 1$ avec $\ell \geq 0$.

Lorsque $\ell = 0$ la seule valeur possible du nombre quantique orbital est $k = -1$. C'est ce que nous avons rappelé dans "l'électron: Onde et Corpuscule" [20] puis repris avec Lochak dans "Moment angulaire total et moments magnétiques atomiques" [6].

Revenons maintenant à l'origine de l'état quantique; grâce aux propriétés magnétiques des électrons $3d$ et $4f$ nous avons pu établir la conservation du moment cinétique total. Mais si cette conservation est bien dû, comme nous le pensons, à l'origine même de l'état quantique, tous les états quantiques y compris les états "s" la possèdent. C'est ce point qui rend possible la description de la liaison ionique à partir d'atomes neutres que nous proposerons avec l'étude des oxydes métalliques au paragraphe 3.

Cette conception de l'origine de l'état quantique éclaire la discussion de la notion de spin [6]. En effet la propriété quantique étant le fait d'un électron gravitant dans un potentiel central, et il n'y a pas lieu de supposer un couplage particulier entre électrons de spin opposé. C'est une hypothèse qui sous-tend malheureusement bien des interprétations. L'étude du magnétisme et tout particulièrement celle de la notion de spin ne montre pas l'existence de couplage particulier entre états de spin opposé; rappelons par exemple que les deux états "s" d'une même couche "n" sont ceux d'un même type de spin mais avec deux nombres quantiques magnétiques "m" différents.

L'absence de couplage particulier entre états de spin opposé est confirmée indirectement par l'étude de la distribution statistique de l'énergie thermique [24]. Dans cette étude la distribution est déterminée indépendamment de toutes propriétés quantiques et est applicable au calcul de la conductibilité électrique [25] et de la susceptibilité paramagnétique [7]. Il n'y a donc pas lieu de supposer que la distribution statistique de l'énergie thermique des électrons de conduction dépend de leurs propriétés quantiques, comme le suppose la statistique de Fermi-Dirac. La description de la liaison métallique que nous allons maintenant abordée montre comment se forment les bandes d'énergie dans les solides.

2.2 La liaison métallique

Une des propriétés importantes des métaux est leur capacité à être traversé par un courant électrique. Dans une étude précédente, nous avons supposé que dans un conducteur métallique, en dehors de toute excitation thermique ou électrique, tout électron de conduction est localisé

sur un atome. Cette hypothèse a permis un calcul simple de la conductivité électrique en fonction de la température [25]. Il est donc possible de proposer un modèle de liaison métallique construit à partir d'électrons gravitant sur une trajectoire. Toutefois avant d'aborder la liaison elle-même il est intéressant, en particulier dans une recherche sur la valence et la liaison, de souligner qu'une autre des propriétés caractéristiques des métaux est leur capacité à former des alliages avec d'autres métaux. En effet les métaux sont des éléments qui ont la particularité de se combiner à un ou plusieurs autres métaux en proportions variables. Par rapport au très grand nombre de combinaisons chimiques qui obéissent à la loi des proportions définies il y a là une propriété importante que la liaison métallique doit permettre d'éclairer.

Considérons le sodium métallique, chaque atome possède un électron de valence qui est aussi l'électron de conduction. Cet électron gravite sur une trajectoire fermée ou presque fermée. Pour le sodium lorsque l'atome est isolé cette trajectoire est une ellipse. Dans le solide du fait des autres potentiels la trajectoire n'est plus une ellipse. Ceci étant précisé notre hypothèse est que les propriétés du cristal résultent des propriétés des atomes avant sa formation. Aussi nous continuerons à qualifier les trajectoires d'elliptiques voulant souligner ainsi que les propriétés que nous étudions résultent de ce caractère initial.

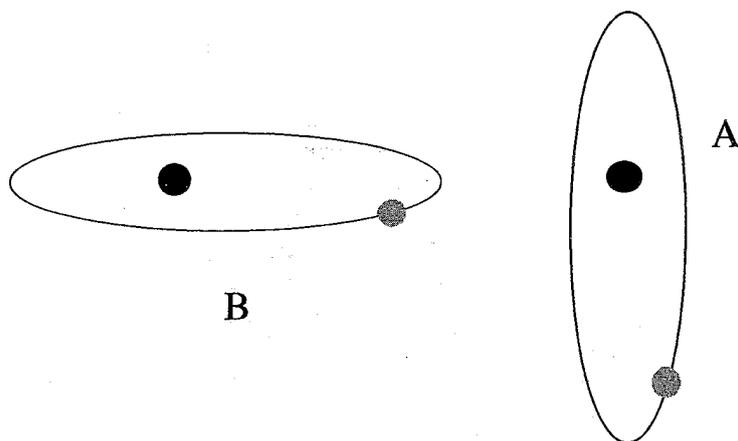


Figure 1. La liaison métallique. Les cercles noirs symbolisent les cœurs des atomes A et B, les cercles ombrés, les électrons de valence. Dans cette représentation les orbites sont supposées appartenir à des plans voisins de

plans perpendiculaires. Soulignons qu' il s'agit d'une image car les orbites n'ont pas de raison d'être planes.

Soient alors dans le cristal ou le liquide deux atomes voisins A et B (figure 1) et soit e_A et e_B leurs électrons de valence et N_A et N_B leurs noyaux respectifs. Lorsque l'électron e_B passe entre les noyaux N_B et N_A il est non seulement attiré par le noyau de son atome B mais également par celui de l'atome A. Tout électron peut ainsi être attiré par un ou plusieurs noyaux d'atomes voisins. Dans une approche différente la liaison est parfois expliquée à partir de l'hypothèse de fluctuations relatives [19,26]. Cette hypothèse suppose que lorsque deux atomes sont liés au sens classique, il y a échanges continuels des électrons entre les atomes avec une certaine probabilité que deux électrons soit sur un même atome. Considérons à nouveau la liaison entre deux atomes A et B, comme nous l'avons déjà souligné, elle donne à l'électron e_B , qui tourne au tour du cœur de son atome, une certaine appartenance à l'atome A avec lequel il interagi. Sous cet angle nous retrouvons en partie l'idée de liaison par fluctuations relatives avec cette différence que la fluctuation est périodique au lieu d'être aléatoire. Ceci étant, il reste que la notion de fluctuation relative a été proposée pour expliquer la liaison dans des molécules et ne s'applique pas à la liaison métallique. Pour les métaux il est généralement admis que le cristal est construit des ions positifs Na^+ et de la mer des électrons de valence, supposés libres de se déplacer dans le cristal, la cohésion étant assurée par l'attraction entre les électrons et les ions. Toutefois ce modèle ne décrit pas comment se forme le liquide ou le cristal à partir des atomes isolés. Si nous avons des atomes sphériques comme il résulte de leur description à l'aide des seules fonctions d'onde, la charge apparente dans une direction quelconque restant toujours la même il ne devrait pas y avoir attraction mais répulsion. En effet toute attraction nécessite pour les atomes en présence un caractère dipolaire électrique qui ne saurait être expliqué à partir de la symétrie du rôle joué par chacun d'eux et par la distribution initialement sphérique de la charge de leur électron de valence. Nous retrouvons là pour le phénomène de l'attraction l'hypothèse de Pierre Curie: "Lorsque certains effets, ici l'attraction, révèlent une certaine dissymétrie, cette dissymétrie doit se retrouver dans les causes, dans ce cas la géométrie de l'atome, qui lui ont données naissance."

Il importe de souligner que dans cette discussion avec des atomes sphériques le carré de la fonction d'ondes est considérée comme une densité de charge qui si elle varie dans le temps garde à chaque instant la symétrie sphérique. Si par contre nous supposons le carré de la fonction

d'onde ne conserve pas dans le temps la symétrie sphérique, l'atome possède alors une dissymétrie et la critique à partir de l'hypothèse de Pierre Curie disparaît.

C'est en particulier le cas dans une tentative récente de synthèse entre la mécanique quantique et classique proposé par Julg [27]. Dans ce modèle l'électron a une trajectoire classique mais celle-ci est constamment perturbée de telle sorte qu'elle tend à remplir tout l'espace et peut de ce fait être considérée comme fermée. Les perturbations sont dues au reste de l'univers. Tout en restant dans ce modèle si nous considérons la trajectoire de l'électron dans un cristal les atomes voisins introduisent des potentiels répulsifs ou attractifs qui à notre sens confinent les oscillations de la trajectoire dans le voisinage de la liaison dont l'électron est responsable. Sous cet angle il s'embble que les deux approches se rejoignent.

Considérons à nouveau l'attraction entre des atomes dont l'électron de liaison gravite autour du cœur, du fait de la forme même de l'atome, elle n'est pas directionnelle. En effet le noyau N_A peut attirer l'électron e_B dans un grand nombre de directions. C'est par suite cette attraction qui détermine l'état liquide. La comparaison pour les métaux alcalins de l'énergie de cohésion à la chaleur latente de vaporisation, tableau 1, montre que cette dernière représente de l'ordre de 80% de l'énergie de cohésion. Tant que cette attraction n'est pas assujettie aux propriétés périodiques du cristal, en d'autres termes tant que l'agitation thermique est importante la direction de cette attraction reste aléatoire, le métal est dans l'état liquide. Dans cette approche, lorsque la température est suffisamment basse, le choix d'une structure cristalline par rapport à l'état liquide est déterminée par l'orientation des différentes trajectoires orbitales les unes par rapport aux autres qui conduit à l'énergie de cohésion la plus élevée. C'est là notre hypothèse, sans la dissymétrie introduite par la trajectoire orbitale nous ne disposerions pas d'une cause pour comprendre le choix de la structure cristalline.

L'hypothèse d'une trajectoire orbitale pour les électrons fait apparaître un terme de cohésion qui semble bien être à l'origine de ce changement d'état. En effet dans l'état cristallin les électrons de conduction occupent chacun sur leur atome, du fait des propriétés périodiques, un même état quantique. Considérons à nouveau mais cette fois uniquement dans le cristal, A et B deux atomes voisins, figure 1. Les électrons de conduction étant dans un même état quantique, ils décrivent leur trajectoire avec une même période T . De ce fait, il existe une synchronisation des mouvements qui renforce l'attraction entre atomes. Ainsi, par

exemple, lorsque e_B est dans le voisinage de l'atome A il est attiré par le noyau de A d'autant plus que e_A tend, compte tenu des autres charges, à occuper la position la plus éloignée possible de e_B pour minimiser les répulsions entre e_A et e_B . A partir d'une position donnée pour e_A et e_B correspondant au maximum de cohésion entre les deux atomes, ces électrons se déplaceront de manière à donner aux deux atomes à chaque instant, l'énergie de cohésion maximum. Du fait de la synchronisation le mouvement corrélé se conserve. Cette attraction entre atomes voisins identiques se répète de proche en proche. La synchronisation idéale suppose l'absence de désordre thermique, elle est caractéristique du zéro degré absolu. Lorsque la température croît, il y a des perturbations, les périodes des mouvements de e_A et e_B ne sont pas toujours égales. Par suite les électrons correspondants tendent à passer simultanément entre les atomes A et B. Cette situation s'oppose à la cohésion donnant l'état solide et montre par opposition le caractère cohésif de la synchronisation.

Tableau 1. Quelques données thermodynamiques pour les métaux alcalins. Z est le N° atomique, T_f et T_v sont les températures de fusion et de vaporisation en degrés Kelvin, H_f , H_v et E_c , les chaleurs latentes de fusion et vaporisation et l'énergie de cohésion en $KJ mol^{-1}$ [28,29].

	Z	T_f	T_v	H_f	H_v	E_c
Lithium	3	453,69	1615	2,99	134,7	157,9
Sodium	11	370,96	1156	2,6	89,6	107,6
Potassium	19	336,4	1033	2,33	77,08	90,2
Rubidium	37	312,04	959,2	2,34	69	82,2
Césium	55	301,55	942,4	2,14	66	77,6

Ce terme de cohésion associé au mouvement corrélé des électrons de liaisons est à comparer au supplément de cohésion associé à la liaison hydrogène lors de la solidification de l'eau. En effet la comparaison des chaleurs latentes de vaporisation et de fusion des métaux alcalins montre que l'énergie qui stabilise l'état solide est faible, avec 2 à 3 $KJ mol^{-1}$ elle est de l'ordre de 5% de l'énergie de vaporisation. La chaleur latente de fusion de l'eau est de 6 $KJ mol^{-1}$ pour deux liaisons intermoléculaires.

Voyons maintenant ce qui différencie un métal d'un métalloïde. La synchronisation qui pour les métaux alcalins détermine l'état cristallin existe également pour tout électron de valence identique d'atomes d'un

même élément, elle n'est pas réservée aux métaux alcalins ni même aux métaux. Ce qui caractérise les métaux, c'est le petit nombre d'électrons de valence sur la couche la plus externe "n". Le plus grand nombre ont seulement un ou deux électrons "ns" sans électron "np". Pour ces atomes le cœur de l'atome est une charge positive qui peut attirer les électrons de valence d'atomes voisins dans un très grand nombre de directions. Ainsi le cœur d'un atome de métal attire facilement tout électron de valence d'un autre atome de métal qui n'appartient pas nécessairement à la même espèce chimique. C'est la charge positive du cœur et le faible nombre de leurs électrons de valence qui caractérisent les métaux et qui est à l'origine de leur grande capacité à former des alliages.

Pour les métalloïdes, du fait du grand nombre d'électrons sur les couches les plus externes "ns" et "np", l'atome reste avec une charge apparente négative dans le plus grand nombre de directions de l'espace. Il en résulte que la liaison métallique ne peut plus avoir lieu entre atomes de ces éléments; d'où cette grande différence entre les métaux et les métalloïdes.

Pour compléter la description de la liaison métallique, il est intéressant de souligner que la formation des bandes vient de l'attraction d'un électron de valence par d'autres potentiels que celui de son atome. Il n'y a pas à supposer une multiplication des états quantiques à l'état solide. Si la chaleur spécifique des métaux décroît et tend vers zéro avec la température absolue T , cela vient de la corrélation entre les électrons de conduction à l'origine de la liaison. En effet, s'il y a corrélation, les électrons de conduction ne sont pas indépendants en d'autres termes ils ne sont pas libres, par suite l'énergie absorbée en fonction de la température ne peut pas être proportionnelle au nombre de ces électrons. De part les liaisons, ceux-ci, lorsque T tend vers zéro, tendent à ne faire plus qu'un tout, d'où la décroissance de la chaleur spécifique. Ainsi comprise la décroissance de la chaleur spécifique est justement une des preuves de la localisation des électrons de conduction.

Enfin ce modèle de liaison métallique permet de comprendre la capacité des métaux et alliages à être traversés par des courants électriques. Supposons que dans une zone d'un solide, il y ait création de charge positive, les électrons de conduction de quelques atomes ayant quitté leurs atomes dans une direction donnée. Pour un solide métallique les électrons de conduction voisins de ces atomes seront alors plus attirés par ces derniers que par leur propre atome. Toutefois, compte tenu des distances entre atomes et l'extension spatiale de la trajectoire orbitale,

il peut se faire que l'électron de conduction soit toujours plus attiré par le cœur de son atome que celle d'un de ses voisins. Il y a alors un gap à franchir, le corps devient un semi-conducteur. Il apparaît ainsi une distance critique qui sépare ces deux situations qui n'est autre que la distance de Mott dans l'étude de la transition isolant-métal [30]. Quelques aspects de ce modèle de liaison métallique ont déjà été abordés dans un travail récent sur les propriétés de valence dans les oxydes supraconducteurs à base de cuivre [31].

2.3 Les composés ioniques et la valence.

Nous savons qu'un certain nombre de corps appelés ioniques sont solubles dans l'eau. Ce sont les propriétés électriques des solutions de ces corps qui ont conduit Faraday à appeler "ions" les individualités responsables de ces propriétés. C'est de cette propriété que ces solides tirent leur nom. Il en est de même de la liaison chimique caractéristique de ces corps. Le chlorure de sodium $NaCl$ peut être considéré comme un bon représentant des cristaux ioniques. La notion d'ion a pris corps et c'est imposée avec la notion de valence et l'interprétation de celle-ci par transfert de charge. La notion de valence est issu de l'interprétation de la stabilité de la composition d'un grand nombre de corps et des proportions simples entre leurs différents éléments constitutifs. Elle a été exprimée par les chimistes du dix-neuvième siècle comme: "la capacité de combinaison ou de substitution à l'hydrogène." L'hydrogène a par définition la valence un, l'oxygène a la valence deux puisqu'il donne H_2O , le calcium a la valence deux puisqu'il donne CaO , et ainsi de suite.

En théorie de la valence la formation du chlorure de sodium fut expliquée ainsi: le sodium cède son électron de valence au chlore. Le sodium en perdant son électron de valence acquiert la configuration électronique de l'atome qui le précède dans la classification périodique, le néon. Le chlore quant à lui gagne un électron et atteint ainsi la configuration électronique de l'atome qui le suit, l'argon. Dans les deux cas, les ions formés ont la configuration électronique d'un gaz rare, avec huit électrons sur la couche externe. L'absence, avant 1962, de composés connus des gaz rares, appelé de ce fait inertes, a conduit à croire à une stabilité exceptionnelle de cette configuration à huit électrons [32].

Différents faits d'expérience et calculs théoriques [15,18] ont conduit à reconnaître qu'il n'y a jamais de composé avec des liaisons purement ioniques. Une liaison serait purement ionique s'il y avait transfert complet de l'électron de valence du métal sur l'état quantique vacant du

métalloïde. A l'inverse une liaison serait purement covalente si le métal gardait son électron de valence.

Quelque soient les limites reconnues du modèle ionique, il reste tributaire d'une stabilité particulière des couches complètes, hypothèse qui rendait bien compte de l'absence de composés des gaz rares. Il est important de garder présent à l'esprit que l'hypothèse de cette stabilité implique qu'elle est suffisamment forte pour maintenir séparées des charges électriques de signe opposées plutôt que des atomes neutres. Une telle conception suppose implicitement l'existence d'une propriété quantique particulière pour les couches pleines en question. Or l'interprétation de l'état quantique exposé plus haut ne permet pas de supposer une stabilité particulière des couches "n(s,p)" complètes au point de maintenir un déséquilibre de charges ni de leur interdire toute propriété chimique. Il y a toutefois un enseignement important dans cette apparente stabilité des couches "n(sp)". En effet comme nous l'avons souligné la liaison entre deux atomes donne une double appartenance à l'électron de liaison. L'électron de liaison tout en restant sur son atome avec des caractéristiques quantiques de celui-ci, occupe en partie l'espace d'un des états quantiques vacant de l'atome avec lequel il est en liaison. Il rend ainsi instable une autre liaison avec un autre électron sur cet espace quantique vacant. En d'autres termes la liaison tend à localiser temporairement l'électron de valence dans le voisinage du métalloïde sans pour autant que celui-ci perde son identité d'origine. C'est ainsi que, dans une combinaison chimique de type ionique, les atomes des métalloïdes semblent avoir huit électrons sur leur couche externe et que ceux des métaux semblent perdre leurs électrons de liaison, mais la réalité est différente. Pour les corps ioniques cette discussion autorise la description des liaisons à partir d'atomes neutres.

En fait nous avons déjà montré que les électrons de valence profonds restent sur leur atome. Il ont en effet des propriétés magnétiques caractéristiques du métal [6,7]. Dans la deuxième partie nous discuterons différentes propriétés de solides ioniques qui nécessitent de décrire ces corps avec des atomes neutres. En cela nous ne ferons que prolonger pour les électrons de valence les plus externes donnant les liaisons les plus ioniques ce que les propriétés magnétiques des composés des métaux 3*d* ou 4*f* avaient déjà permis d'établir pour les électrons de valence profonds qui donnent des liaisons plus covalentes que les électrons de valence les plus externes.

Pour appréhender plus facilement la description des composés ioniques à partir d'atomes neutres nous commencerons par discuter le cas

des composés des gaz rares, puis nous rappellerons les résultats nouveaux apportés par les supraconducteurs à température critique élevée dans le domaine de la valence et de la liaison ionique.

2.3.1 La liaison dans les composés des gaz rares.

Avec la découverte des composés des gaz rares [33-38] la liaison dans ces corps a d'abord été expliquée en utilisant le modèle ionique avec transfert de charges. Par exemple dans la molécule XeF_2 qui est linéaire, il a été supposé qu'un électron du xenon peut passer sur le fluor pour former les ions Xe^{1+} et F^{1-} et que de plus il y a une résonance entre cette configuration avec l'un des atomes de fluor et la même avec l'autre atome de fluor [16]. Il est également possible d'expliquer la formation de ces composés dans le cadre de la méthode des orbitales moléculaires. La stabilité croissante de ces composés avec leur masse croissante s'explique par la décroissance conjointe de leur potentiel d'ionisation ou par leur électronégativité [39]. Mais considérons les différents électrons sur leur trajectoire, nous avons une image qui montre que ces deux méthodes peuvent être considérées comme deux faces d'une même réalité. Cette image conduit à décrire ces composés en s'appuyant sur le modèle donneur-accepteur, dans la covalence de coordination, utilisée par exemple pour décrire les complexes tel $Cl_3[Cr(OH)_6]$ ou les acides oxygénés.

En effet la stabilité croissante des composés de gaz rares est à rapprocher de l'ellipticité croissante des trajectoires des électrons avec le nombre quantique "n" (avec les mêmes restrictions pour la notion de trajectoire elliptique que pour la liaison métallique). Ainsi lorsque "n" croît, la trajectoire des électrons les plus externes s'écarte de plus en plus du reste de l'atome. Du fait des propriétés du mouvement sur une trajectoire elliptique, ces électrons lorsque "n" est suffisamment grand passent la plus grande partie du temps sur la partie externe au cœur de l'atome. Par suite lorsque "n" croît ils deviennent des attracteurs de plus en plus puissants pour des charges positives. Considérons alors un atome de fluor, nous pouvons supposer que l'état quantique vacant laisse une fenêtre ouverte sur la charge positive du noyau. Cette fenêtre est un centre attracteur pour des charges négatives, en particulier pour les électrons "n" des gaz rares. C'est ainsi à notre sens qu'il faut comprendre la formation des composés des gaz rares et leur stabilité croissante avec "n". Mais comme nous l'avons souligné lorsqu'il y a liaison, il y a une double appartenance de l'électron: d'une part à son atome d'autre part à celui avec lequel il est en liaison. Ce dernier point permet de lui

attribuer, comme le fait la méthode des orbitales moléculaires, une fonction d'onde qui a en partie des caractéristiques d'un des états quantiques vacants de l'atome avec lequel son propre atome est en liaison. Mais en même temps le mouvement périodique de l'électron donne également à la liaison un caractère ionique résonnant. Nous voyons ainsi l'intérêt de considérer l'aspect corpusculaire des électrons pour la description des liaisons dans les composés de gaz rares, en même temps que les limites des approches antérieures, il permet d'en mieux comprendre leurs fondements. Cette description de la liaison est très proche de celle que nous proposerons pour les liaisons ioniques.

2.3.2 La valence dans les supraconducteurs.

Les propriétés de valence des composés supraconducteurs à T_c élevée apportent des résultats expérimentaux nouveaux qui montrent la fragilité du modèle ionique. Un des plus importants de ces résultats concerne la loi des proportions définies qui se trouve elle-même en difficulté. En effet, la supraconductivité à T_c élevée a été découverte sur un composé du type $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ [4043], puis retrouvée sur la famille homologue en remplaçant Ba par Sr . En substituant du lanthane par du baryum ou du strontium, il y a perte d'une unité de valence par atome substitué. Pour que l'équilibre des valences soit satisfait, il a été supposé qu'il y avait formation de cuivre à la valence trois donnant l'ion Cu^{3+} . En cherchant à mettre en évidence la valence trois du cuivre, seul le cuivre deux a pu être observé. C'est en ce sens que la loi de Proust n'est pas satisfaite. Pour comprendre ce déséquilibre nous avons supposé avec Bhandage un rôle de valence de la couche xenon du baryum ou krypton du strontium par analogie aux composés des gaz rares [44,45]. Nous ne reviendrons pas sur ce travail, mais il est important de voir dans ces résultats, une grave difficulté de notre compréhension de la valence et par suite de la liaison.

En plus du problème d'équilibre de valence, il a été observé des trous quantiques sur l'oxygène. L'expression "trou quantique" signifie que l'ion oxygène au lieu de correspondre à O^{2-} comme le voudrait le modèle ionique par transfert de charge correspond à O^{1-} tout en restant bivalent, c'est à dire à un ion avec un état quantique non occupé, qui est supposé de type $2p$. En s'appuyant sur l'analyse de la structure La_2O_3 l'existence de ces trous conduit à décrire les plans CuO_2 des oxydes supraconducteurs avec des liaisons $Cu-O$ où l'atome de cuivre garde ses deux électrons de valence $4s$, c'est-à-dire avec des atomes de

cuivre neutres [44,45]. Les atomes d'oxygène de ces plans sont ceux sur lesquels sont observés les trous $2p$. La liaison est le résultat de l'attraction d'un électron de valence du cuivre par la charge positive visible sur l'atome d'oxygène au travers du trou $2p$.

Cette mise en évidence des trous quantiques vient d'abord de l'absence de cuivre trois dans un composé comme $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$. En effet l'équilibre des charges entre les métaux et l'oxygène conduit à l'existence d'ions O^{1-} , existence qui n'implique pas que l'oxygène soit à la valence un. L'existence de trous sur les atomes d'oxygène a également été mis en évidence en spectroscopie par l'observation de la transition $1s-2p$. En général dans un composé comme CaO on observe pour le niveau K (soit $1s$ en notation quantique) un début d'absorption des rayons X pour une énergie voisine de $533 eV$ [46]. Comme l'oxygène est supposé être un ion O^{2-} avec huit électrons sur les couches $2s$ et $2p$, cette énergie est par suite celle nécessaire pour expulser un électron $1s$ à l'extérieur de l'ion O^{2-} .

Pour tous les supraconducteurs à base d'oxyde de cuivre il a été observé une raie d'absorption K voisine de $529 eV$. Cette valeur nettement inférieure au seuil d'absorption K associé à l'ion O^{2-} , a, par suite, été attribuée à la présence de trous sur certains atomes d'oxygène. Par ailleurs, comme ces trous sur l'oxygène sont observés sur des composés à base de cuivre, ils apparaissent comme caractéristiques de la liaison $Cu-O$. Il faut aussi noter que des trous $2p$ sur l'oxygène apparaissent également dans des composés comme $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ où il n'y a pas d'unité de valence manquante [47]. Compte tenu de l'existence des composés des gaz rares la question se pose de savoir si cette découverte des trous dans les oxydes supraconducteurs à base de cuivre n'est pas tout simplement le cas particulier qui vient nous révéler une propriété générale que l'interprétation de la liaison ionique par transfert de charges nous interdisait de reconnaître. L'étude de la conductibilité des oxydes va nous montrer qu'effectivement les composés ioniques doivent être décrits à partir d'atomes neutres.

3. Les oxydes métalliques.

Dans le modèle ionique les électrons de valence les plus externes "ns" sont supposés occuper des états quantiques des anions. Par suite dans un oxyde conducteur les seuls électrons qui puissent être supposés responsables de la conductibilité sont les électrons profonds des couches

incomplètes. Il existe toutefois des difficultés, que nous avons rappelées dans l'introduction, qui conduisent à rechercher une autre solution.

3.1 Les électrons de valence profonds.

Considérons le corps La_2CuO_4 , il est rendu conducteur en remplaçant une fraction du lanthane par du strontium. Si nous nous plaçons dans une description ionique par transfert de charges, pour le composé dopé, les ions en présence sont: La^{3+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} et O^{2-} . Les seuls électrons de conduction envisageables sont ceux du cuivre sur la couche $3d$. En effet dans la description ionique toutes les autres couches sont complètes et donc stables par hypothèse. C'est ainsi également qu'est expliquée la conductibilité des oxydes TiO , Ti_2O_3 , VO , V_2O_3 etc.. Mais ce modèle est en difficulté avec les oxydes isolants tel que NiO ou CuO par exemple. Par ailleurs l'oxyde $Ca_{1,85}Sr_{0,15}CuO_2$, élément constitutif de nombreux supraconducteurs est un isolant [1,2]. De plus récemment Bianconi a montré que les résultats en spectroscopie sur le composé $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ étaient difficilement compatibles avec le cuivre comme source d'électrons de conduction [48]. Ces résultats conduisent à chercher un autre atome que le cuivre comme porteur des électrons de conduction.

Dans ce but examinons si l'électron de valence profond du lanthane peut être retenu comme électron de conduction. Dans une approche ionique classique le caractère métallique de l'oxyde LaO [49] conduit à envisager cette éventualité. Dans ce but considérons l'oxyde La_2O_3 ; l'étude de la structure cristalline montre que l'électron de valence profond du lanthane reste sur son atome et donne naissance à une liaison $La-O$ fortement covalente [44,45]. Cette hypothèse est corroborée par plusieurs travaux en magnétisme [6,7] ou en spectroscopie des rayons X [50], de plus ces travaux montrent que l'électron de valence profond du lanthane occupe un état $4f$. Dans La_2O_3 les deux autres électrons de valence "6s" déjà présents avec le baryum donnent des liaisons ioniques. Les distances des liaisons $La-O$ sont voisines de: 2,40 Å pour la liaison covalente et 2,72 Å pour les liaisons ioniques. Revenons alors au composé $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$. Le long de l'axe c il y a un seul type de distance $La-O$ qui a pour valeur 2,35 Å, soit entre les atomes A et B sur la figure 2. Elle caractérise la liaison covalente entre les atomes d'oxygène et de lanthane obtenue avec l'électron de valence profond du lanthane. Les autres distances $La-O$ sont de type ionique et leur direction est très écartée de l'axe c .

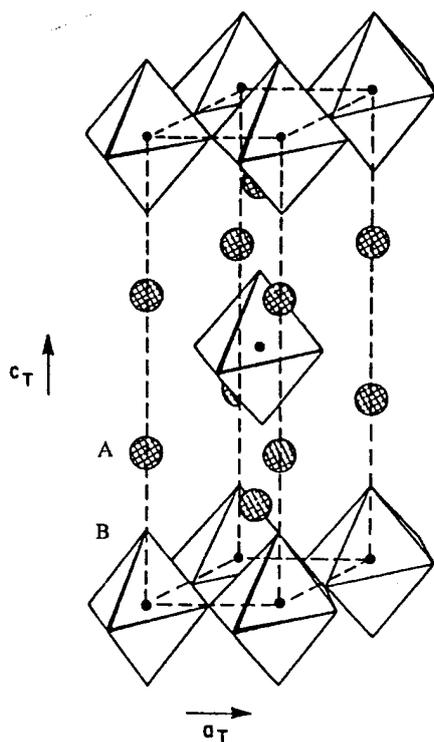


Figure 2. La structure de $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO$ et les distances $La-O$ d'après [42]. Les cercles hachurés pour les atomes La et Sr , les petits cercles noirs pour les atomes de Cu . Les atomes d'oxygène définissent les sommets des polyèdres.

Ce fait est remarquable car les oxydes supraconducteurs à base de cuivre sont fortement anisotropes et la résistivité dans l'état métallique est beaucoup plus forte dans la direction c que dans le plan perpendiculaire [51-53]. Ce point semble indiquer que l'électron de valence profond du lanthane ne saurait être rendu responsable de la conductibilité de $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$.

Nous savons par ailleurs que la liaison covalente $La-O$ est très forte. Le groupe LaO reste stable jusqu'à des températures de l'ordre de $6000^\circ K$ [54]. Dans l'oxyde La_2O_3 le lanthane forme un réseau hexagonal compact dans lequel les atomes d'oxygène occupent deux sites: octaédrique et tétraédrique. Dans le site octaédrique les liaisons sont uniquement

ioniques, dans le site tétraédrique il y a une liaison covalente. L'oxygène du site octaédrique peut être facilement remplacé par diverses espèces chimiques comme S , Se , SO_4 ,... tandis que celui du site tétraédrique reste stable. En fait le groupe LaO apparaît comme une entité chimique du type cation ayant la valence un. C'est en particulier le cas dans les composés $(LaO)_2S$, $(LaO)_2Se$, $(LaO)_2SO_4$, $(LaO)Cl$. Ces propriétés conduisent à supposer que l'électron de valence profond du lanthane est bloqué par la liaison à laquelle il donne naissance et qu'il ne peut pas être un électron de conduction.

Ainsi pas plus l'électron de valence profond du lanthane qu'un des électrons $3d$ du cuivre ne semble devoir être retenu comme électron à l'origine de la conductibilité électrique de $La_{1,85}Sr_{0,85}CuO_4$.

Il faut donc trouver une autre source pour les électrons de conduction. L'étude du magnétisme et du paramagnétisme nous a déjà familiarisé avec des électrons de valence profonds qui restent sur leur atome. La conclusion de la discussion qui vient d'être faite est qu'il doit en être de même pour les électrons de valence les plus externes "ns". La description des liaisons dans les composés des gaz rares donnée au paragraphe précédent permet d'envisager un modèle ionique sans transfert de charge. Nous supposons donc que les électrons de valence les plus externes "ns" qui donnent les liaisons ioniques restent sur leur atome d'origine et qu'ils décrivent des trajectoires orbitales. En cela nous ne faisons que prolonger aux électrons de valence "ns" ce que le magnétisme a déjà montré pour les électrons de valence $(n-1)d$ ou $(n-2)f$. Il est alors possible de montrer que ce sont les électrons "ns" qui sont responsables du caractère conducteur des oxydes ou des autres composés métalliques.

3.2 Les électrons de valence les plus externes.

Considérons les monochalcogénures des terres rares : LnS , $LnSe$ et $LnTe$. Ils cristallisent tous avec la structure $ClNa$ (figure 3). Ces corps présentent une propriété remarquable, tout en cristallisant avec la même structure chaque famille se divise en deux groupes: ceux avec un grand paramètre et ceux avec un petit paramètre [55,56]. Les LnX avec un grand paramètre sont isolants ou semiconducteurs, ceux avec un petit paramètre ont une conductivité de type métallique. La distance $Ln-X$, pour ceux avec un grand paramètre correspond à des liaisons de type ionique, pour ceux avec un petit paramètre elle correspond à des liaisons de type covalent. Avec quelques différences il en est de même pour les monoxydes connus LnO [49].

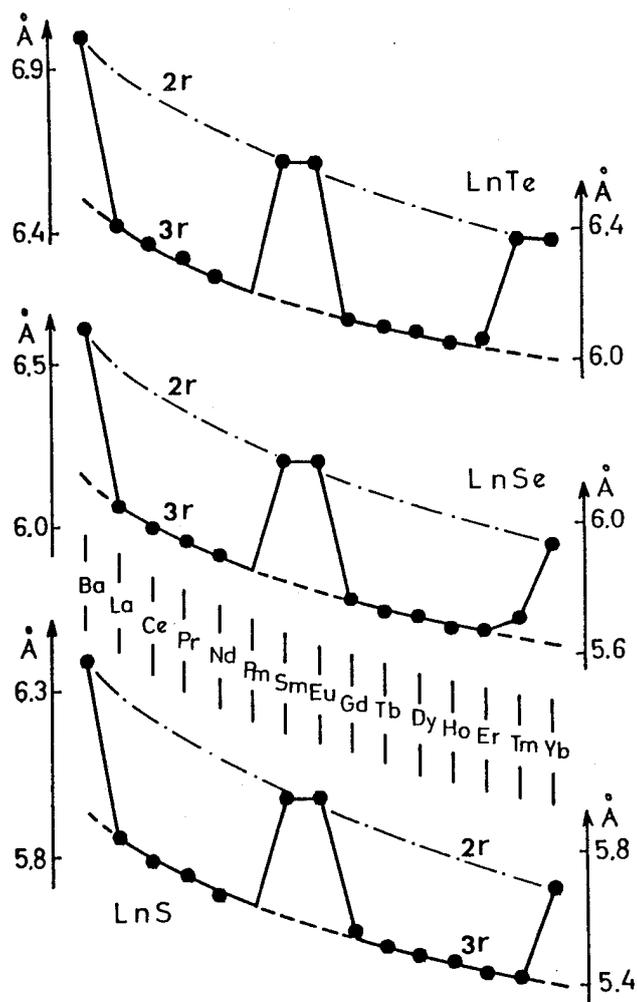


Figure 3. La variation du paramètre de maille des monochalcogénures des terres rares et du baryum [55]; pour les labels $2r$ et $3r$ voir [56].

Considérons les LnX avec un petit paramètre. Dans l'approche classique l'électron profond de la terre rare, qui par rapport au baryum lui donne son troisième degré d'oxydation, est supposé former une bande de conduction. Là encore dans une description ionique classique il n'y a

pas d'autre possibilité. Dans l'étude "Structures Cristallines et liaisons" [55,56] nous avons montré pour ces LnX , indépendamment de la notion de bande de conduction, l'existence d'une liaison forte cation-cation, que nous avons attribué à l'électron de valence profond de la terre rare.

Reprenons l'étude de la valence à partir du baryum. Cet élément est bivalent, ses électrons de valence sont les deux électrons "6s". Ce sont eux qui stabilisent BaO . Avec le lanthane, dans des corps comme LaO , ou LaS , il semblait naturel de supposer comme pour le baryum, que les deux électrons "6s", qui sont les plus externes, soient les premiers en cause dans la combinaison chimique donnant naissance à des liaisons principalement ioniques. En fait dans LaO ou LnS la distance $La-O$ ou $Ln-S$ est caractéristique de la liaison covalente dont nous savons par l'étude de la structure cristalline de La_2O_3 qu'elle est obtenue avec l'électron de valence profond.

Puisque l'électron de valence profond ne peut pas être considéré comme celui qui est responsable de la conductibilité métallique nous sommes conduit à supposer que ce sont l'électron de valence profond et l'un des deux électrons "6s" qui donnent naissance aux deux liaisons de valence avec les atomes de soufre ou d'oxygène. *Quant au deuxième électron "6s" c'est lui qui donne au composé son caractère conducteur par une liaison directe cation-cation.*

C'est l'hypothèse que nous prenons pour le lanthane dans ses monochalcogénures et son monoxyde pour expliquer leurs propriétés métalliques. Cette hypothèse est applicable à l'ensemble des LnX métalliques qui cristallisent tous avec la même structure. La liaison métallique telle qu'elle a été décrite et le caractère très elliptique de la trajectoire orbitale des états "6s" offrent une image simple de cette propriété.

L'hypothèse de la liaison métallique entre cations par l'un des deux électrons les plus externes apporte une réponse au cas de NiO , et se trouve par là corroborer. En effet nous savons que les monochalcogénures des éléments $3d$ ainsi que leurs monoxydes présentent également des liaisons cation-cation comme le montre la comparaison des volumes moléculaires [55,56]. Pour les mêmes raisons qu'avec les terres rares ces liaisons sont à attribuer aux électrons $4s$. Comme il peut y avoir jusqu'à deux liaisons cation-cation avec des corps comme TiS ou VS il faut envisager jusqu'à deux liaisons cation-cation par les électrons $4s$. Là encore c'est à de telles liaisons qu'il faut attribuer le caractère métallique des oxydes comme VO ou TiO .

Mais comme nous l'avons souligné dans la description de la liaison métallique, il y a une distance critique entre des atomes donnant la liaison métallique. Lorsque la plus grande dimension de la trajectoire orbitale devient inférieure à la distance critique, l'électron de liaison reste toujours plus attiré par le noyau de son atome que par celui d'un autre et le corps devient semiconducteur ou isolant. C'est à une telle situation qu'il faut attribuer le caractère isolant des monoxydes $3d$, tel que CuO par exemple. En effet, entre un élément et le suivant, il y a accroissement d'une unité de charge électrique sur le noyau. Cette charge croissante du noyau provoque une contraction de l'ensemble de l'atome et en particulier des trajectoires électroniques les plus externes. Lorsque cette contraction est suffisante, la plus grande dimension de la trajectoire orbitale devient inférieure à la distance critique et l'oxyde correspondant devient isolant. C'est ainsi qu'il faut comprendre pour les monoxydes $3d$ le passage du type métallique au type isolant.

Pour être suffisante cette explication doit également permettre de comprendre l'absence pour les monochalcogénures de terres rares d'un passage du type métallique au type isolant comparable au cas des monoxydes $3d$. Il y a deux aspects qui favorisent la liaison métallique pour les LnX . D'une part la très forte ellipticité des trajectoires "6s" favorise plus la liaison cation-cation de type métallique que la plus faible ellipticité des trajectoires "4s". D'autre part, à chaque unité de charge supplémentaire, la charge croissante relative, c'est-à-dire la charge croissante apparente rapportée à la charge totale du noyau, est beaucoup plus faible pour la série des terres rares que pour celle des métaux $3d$. Le numéro atomique Z est 21 pour Sc et 57 pour La . Or c'est la charge croissante relative qui détermine la contraction des trajectoires orbitales. Il en résulte que dans la série des terres rares, cette contraction est beaucoup plus faible que dans celle des métaux $3d$. C'est ainsi qu'il faut comprendre que la liaison cation-cation dans les monochalcogénures des terres rares reste métallique, tandis qu'elle devient isolante et covalente à partir de MnO pour la série de monoxydes $3d$. Ce caractère covalent est relativement facile à établir pour le cuivre comme nous l'avons montré avec Bhandage dans une étude récente [44,45]. C'est ainsi qu'il faut comprendre le cas de NiO : les trajectoires orbitales 4s du nickel sont trop peu étendues pour donner un caractère métallique à l'oxyde NiO .

L'interprétation de la liaison métallique par les électrons 4s du métal dans VO ou TiO est renforcée par une propriété chimique. Les groupes

VO ou TiO sont connus comme des entités chimiques ayant un caractère cationique donnant deux liaisons de valence de type ionique comme, par exemple, dans les sulfates $SO_4(VO)$ et $SO_4(TiO)$. L'existence de ces groupes s'explique par de fortes liaisons covalentes entre le métal et l'oxygène qu'il y a lieu d'attribuer aux électrons $3d$. Nous retrouvons là un parallèle avec les groupes du type LaO , donnant $LaOCl$, etc... Ce sont donc les électrons donnant les liaisons les plus ioniques qui, lorsqu'ils ne sont pas impliqués dans une liaison de valence, donnent aux composés son caractère métallique.

Cette hypothèse sur l'origine de la conductibilité électrique dans les oxydes, permet de comprendre comment les oxydes supraconducteurs à base de cuivre deviennent des conducteurs métalliques. Toutefois pour exploiter le modèle de liaison métallique avec les électrons de valence du métal les plus externes, il faut encore pouvoir considérer l'élément des terres rares ou le métal $3d$ à la valence deux.

Considérons une fois encore le composé $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$. Comme nous l'avons déjà rappelé, c'est la couche krypton du strontium qui compense le défaut de valence introduit en remplaçant La par Sr . Mais la couche krypton du strontium peut contribuer jusqu'à quatre unités de valence. Le krypton seul se combine jusqu'à quatre atomes de fluor pour donner KrF_4 . Ainsi en substituant du lanthane par du strontium non seulement il n'y a pas de défaut de valence, mais il y a un surcroît de valence. Avec Bhandage nous avons pris l'hypothèse que c'est ce surcroît de valence qui est à l'origine de l'état métallique par compétition de valence [44,45]. Faute d'avoir d'autre possibilité que le cuivre à proposer à cette époque, nous lui avons attribué le rôle de source d'électrons de conduction. Au terme de cette étude, c'est donc avec le lanthane qu'il faut considérer cette compétition. Ainsi grâce aux unités de valence additionnelles apportées par le strontium, celles-ci stabilisent un certain nombre d'atomes de lanthane avec la valence deux. Exactement comme pour LaO ou LaS l'électron " $6s$ " du lanthane, n'étant plus impliqué dans une liaison de valence, donne une liaison métallique. De plus avec des états " $6s$ " très élliptiques il n'y a pas de difficulté à comprendre l'anisotropie de la conductibilité.

Enfin dans les composés supraconducteurs à base de thallium tel $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ il faut considérer la possibilité d'une liaison métallique cation-cation obtenue par l'un des deux électrons " $6s$ " du baryum. En effet il est possible d'envisager une compétition de valence entre atomes de baryum. Dans cette éventualité la couche xenon d'un atome de baryum

libère une liaison ionique obtenue avec l'un des deux électrons "6s" d'un atome voisin. Cet électron donne alors, comme dans le cas du lanthane, une liaison métallique. Une étude récente de Iliev sur $YBa_2Cu_3O_7$ par effet Raman corrobore le rôle du baryum comme source des électrons de conduction [57]. Des considérations semblables conduisent à envisager, pour les composés à base de bismuth tel $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, une liaison métallique cation-cation entre les atomes de strontium avec l'un des deux électrons "5s" de Sr .

Cette conception permet de mieux comprendre le passage continu de la liaison ionique à la liaison covalente. Quel que soit le caractère dominant de la liaison, ionique ou covalente, l'électron de valence reste sur son atome. L'anion est avant tout un atome métalloïde avec un grand nombre d'électrons externes, de ce fait dans le plus grand nombre de directions de l'espace, il apparaît comme une charge négative. Toutefois avec au moins un état quantique manquant, tel le fluor, il possède une fenêtre ouverte sur la charge positive du noyau ; il y a liaison du fait de l'attraction par le noyau de l'anion au travers de la fenêtre quantique, de l'électron de valence du cation.

4. Conclusion.

A la base des études en magnétisme, nous étions partis du tableau périodique dont l'arrangement s'explique à partir de la répartition en couche et en sous-couche des états quantiques de l'atome d'hydrogène. Pour que cette compréhension soit possible, nous avons proposé avec Lochak qu'au moins une propriété quantique définissant l'état d'un électron dans un atome hydrogénoïde, se conserve quelles que soient la complexité de l'atome ou les interactions dans le solide. Nous avons supposé que cette propriété est le moment cinétique total, tel qu'il apparaît dans la théorie de Dirac. Les moments magnétiques calculés à partir de cette hypothèse sont bien corroborés par l'expérience tant pour le moment à saturation que pour le moment paramagnétique.

Dans l'étude de la structure La_2O_3 avec Bhandage, nous avons montré récemment que les liaisons les plus ioniques sont données par les électrons "6s" tandis que les liaisons les plus covalentes sont données par l'électron de valence profond. C'est ce résultat que nous avons appliqué ici à la structure La_2CuO_4 . Il est utile de reconnaître que cette possibilité de discerner les électrons responsables des différentes liaisons, procède de la même propriété, la conservation du moment cinétique total.

En effet, même si la liaison modifie la trajectoire orbitale et son extension, la conservation du moment cinétique total limite cette déformation et permet par là de reconnaître les électrons qu'il est possible d'associer à chaque liaison. Il y a là un fait important qu'il était nécessaire de reconnaître pour mieux comprendre les structures cristallines, sujet passionnant, sur lequel nous espérons avoir l'occasion de revenir dans un proche avenir.

Références

- [1] Nücker N., Romberg H., Alexander M. and Fink J., " Studies of High Temperature Superconductors ", vol.6, pp. 145-194, ed. by A. Narlikar, Nova Science Publishers 1991
- [2] Siegrist T., Zahurak S.M., Murphy D.W., and Roth R.S., Nature 334 , 231-2, 1983
- [3] de Boer S.H. and Verwey E.J.W., Proc. Phys. Soc., A49 , 59, 1937
- [4] Morin F.J., Phys. Rev. Lett., 3 , 34-6, 1959
- [5] Torrance J.B. et al., Sol. State Phys., 1991
- [6] Oudet X. and Lochak G., J. Mag. Mat. 65 , (1987) 99-122
- [7] Oudet X., J. Mag. Mat., 98 , 298-332, 1991
- [8] McWhan D.B. and Jayaraman A., Appl. Phys. Lett., 8 , 129-131, 1963
- [9] Jayaraman A., Klement W. Jr. and Kennedy G. C., Phys. Rev., 132 , 1620-4, 1963
- [10] Hall H.T., Barnett J.D. and Merrill L., Science, 111-112, 1963
- [11] Curie P., J. de Phys., 3-ème série, 3 , 393-415, 1894
- [12] de Broglie L., Thèse, Paris, 25 novembre 1924. Réédité chez Masson, 1963
- [13] Schödinger E. Phys. Rev. 28 (1926) 1049-1070. Le texte anglais cité en français est le suivant:
The point of view taken here, is rather that material points consist of, or are nothing but, wave-systems. This extreme conception may be wrong, indeed it does not offer as yet the slightest explanation of why only such wave-systems seem to be realized in nature as correspond to mass-points of definite mass and charge. On the other hand the opposite point of view, which neglects altogether the waves discovered by L. de Broglie and treats only the motion of material points, has led to such grave difficulties in the theory of atomic mechanics – and this after century-long development and refinement[]that it seems not only not dangerous but even desirable, for a time at least, to lay an exaggerated stress on its counterpart. *In doing this we must of course realize that a thorough correlation of all features of physical phenomena can probably be afforded only by a harmonic union of these two extremes.*"
- [14] White H.E., " Introduction to atomic spectra" McGraw-Hill Book Company, Inc.1934.
- [15] Pauling L., "The nature of the chemical bond", Cornell University Press, third edition (1960)

- [16] Coulson C.A. "Valence" Oxford University Press, Second Edition, (1961)
- [17] Julg A., "Chimie quantique structurale et éléments de spectroscopie théorique", Office des publications Universitaires, Alger (1978)
- [18] Julg A. "Crystal as Giant molecules" Lecture notes in Chemistry, Vol. 9, Edited by Berthier G. et al., Springer-Verlag, (1978)
- [19] Julg A., Liaison Chimique " collection "Que sais-je" Presses Universitaires de France, 1980, citations page 88.
- [20] Oudet X. Ann. Fond. Louis de Broglie 6 , (1981) 127-164
- [21] Bohr N., Phil. Mag., 26 , 1-25, et 476-501, 1913
- [22] Sommerfeld A., Ann. Phys. 51 , 1, 1916
- [23] Wilson W., Phil. Mag., 29 , 795, 1915
- [24] Oudet X., Ann. Fondation Louis de Broglie, 12 (1987) 11. See also: "Theoretical and Experimental Approaches To High-Tc and Conventional Superconductivity" proceeding of the T.I.F.R. winter school (Dec.1989-Jan.1990). Edited by L.C. Gupta, Nova Science Publishers, 1991
- [25] Oudet X., Ann. Fond. Louis de Broglie, 14 , (1989) 1-26, in French. See also: "Theoretical and Experimental Approaches To High-Tc and Conventional Superconductivity" proceeding of the T.I.F.R. winter school (Dec. 1989-Jan.1990). Edited by L.C. Gupta, Nova Science Publishers, 1991
- [26] Claverie P. et Diner S., in "Localization and Delocalization" in Quantum Chemistry, Direction, Chalvet O., Dordrecht, Reidel, 1976, Vol II.
- [27] Julg A., Ann. Fondation Louis de Broglie, 16 , 321-342, 1991
- [28] C.R.C. Handbook of Chemistry and Physics Editor Robert C. Weast, CRC Press, Inc. 68th 1987-1988, pages D51-D93, F64 and B218 to B221.
- [29] Pannetier G., "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Direction Paul Pascal, Masson et C^{ie}, Editeurs, 1956.
- [30] Mott N.F., Phil. Mag. 6 (1961) 287-309. See also :Metal-Insulator Transition, Taylor and Francis Ltd 1974
- [31] Oudet X., Proceeding of the National Workshop on High-Tc Superconductivity, February, 21-23, 1991. Marathwada University Aurangabad, India
- [32] Gallais F., "Chimie Minérale Théorique et Experimentale" ,p. 29, Masson, 1950
- [33] Barlett N., Proc. Chem. Soc., 218, 1962
- [34] Claassen H.H., Selig H. and Malm J.G., J. Amer. Chem. Soc., 84 , 3593, 1962
- [35] Chernick C.L. et al., Science 138 , 136-8, 1962
- [36] Chernick C.L., Rec. Chem. Prog. 24 , 139-155, 1963
- [37] Hoppe R., Dähne W., Mattauch H. and Rödder K.M., Angew. Chem International International Edition 1 , 599, 1962
- [38] Hoppe R., Angew Chem. International Edition 3 , 455-463, 1964
- [39] Laforgue A., J. Chim. Phys., 54 , 46-7, 1957
- [40] Bednorz J.G. and Müller K.A., Z. Phys. B 64 , 189-193, 1986
- [41] Bednorz J.G., Tagashige M. and Müller K.A., Europhys. Lett. 3 , 379-386, 1987, en particulier Note added after acceptance 385-386
- [42] Cava R.S., Santoro A., Jonhson Jr. D.W., Rhodes W.W., Phys. Rev. B,

- 35 , 6716-20, 1987
- [43] François M., Yvon K., Fisher P., Decroux M. Solid Stat. Comm. 63 , 35-40, 1987
- [44] Oudet X., Bhandage G., J. less-Common Metals, 164-165 , 1498-1505, (1990)
- [45] Oudet X., Bhandage G., "Theoretical and Experimental Approaches To High-Tc and Conventional Superconductivity" proceeding of the T.I.F.R. winter school (Dec.1989-Jan.1990). Edited by L.C. Gupta, Nova Science Publishers, 1991
- [46] Shun-ichi Nakai et al., Phys. Rev. B, 36 (1987-I) 9241-6
- [47] Subramanian M.A. et al., Nature, 332 , 420-422, 1988
- [48] Bianconi A., Proceed. Int. Conf. on superconductivity Bangalore, India, 448-469,1990
- [49] Leger J.M., Yacoubi N. and Loriers J., J. Sol. State Chem.36 , 261-270, 1981
- [50] Oudet X., Ann. Fond. Louis de Broglie, 14 , 469-499, 1989
- [51] Hidaka Y. et al., Jap. J. Appl. Phys., 26 , L377-L379, 1987
- [52] Cheong S-W. et al., Phys. Rev.B, 37 , 5916-5919, 1988
- [53] Cheong S-W. et al., Phys. Rev.B, 39 , 6567-6570, 1989
- [54] Antic E. and Caro P., Spectrochemica Acta, 27B , 479-502, 1972
- [55] Oudet X., Ann. Chim. Fr 8 , 483-507, 1983, in French, English version available from the author.
- [56] Oudet X., Collect. Czech. Chem. Commun. 54 , 551-565, 1989
- [57] Iliev M., Proc. VIIth Hellenic Conf. on Solid State Physics, Thessaloniki, 23-25 sept. 1991.

(Manuscrit reçu le 29 août 1991, révisé le 10 avril 1992)