

Chimie des solides : une autre chimie

Jean Rouxel* *professeur au Collège de France, directeur de l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN)*

Les hommes qui, dès le troisième millénaire avant Jésus-Christ, extraient la malachite ou la chalcopryrite pour en faire du cuivre, posaient déjà des actes qui relèvent de ce que l'on appelle aujourd'hui la chimie du solide. En mélangeant l'eau, le feu et les terres, ils s'approprièrent successivement le cuivre, le bronze, le fer et, à chaque fois, les conséquences furent telles que les âges correspondants finirent par s'identifier avec la matière nouvelle qu'ils avaient vu naître.

Plus près de nous les « fondateurs de sable » du Moyen Age connaissaient les sels de cobalt et firent les bleus de Chartres. C'est peut-être cependant le geste du potier qui exprime le mieux la continuité qui nous relie à l'origine des civilisations. En donnant forme à sa pâte et en la cuisant selon des procédés quasi immuables, il pratique une chimie du solide très complexe. Cette chimie, qui transformera la terre vulgaire en un objet doué de propriétés d'usage - illustration du concept moderne de science des matériaux -, il ne la comprend pas. De même que le forgeron de l'Antiquité ou le verrier du Moyen Age, il applique des recettes. Le passage de la recette à la loi scientifique a été une longue progression faite en s'appuyant sur des outils d'observation et de mesure de plus en plus sophistiqués, en relation avec les disciplines voisines, notamment la physique dont le développement a largement influencé celui de notre discipline au cours des trente dernières années.

Cette progression a été aussi peut-être ralentie, sûrement masquée, par le développement magnifique de la chimie organique à partir de 1828, année de la

synthèse de l'urée par Wöhler. Il y avait là, en effet, un domaine très proche, attractif, tentateur même, dont les succès rapides, suggérant des possibilités quasi infinies, pouvaient, au moins, minimiser ceux de la discipline sœur. Des constructions sans cesse plus complexes furent élaborées, parmi lesquelles les édifices extraordinaires réalisés par notre collègue Jean-Marie Lehn, associant molécules et ions divers dans une chimie supramoléculaire dont la richesse semble inépuisable, marquent très certainement les sommets aujourd'hui les plus visibles. Jusqu'en 1960, la chimie du solide n'a apparemment pas connu un développement comparable. Apparemment, car en fait des travaux aussi fondamentaux que l'explication des diagrammes fer-carbone, et donc du fonctionnement des hauts fourneaux, par G. Chaudron, auraient mérité plus grande reconnaissance. Ils furent à l'époque un peu éclipsés par les progrès fulgurants d'autres disciplines, l'atomistique notamment. D'autres travaux, sur lesquels je reviendrai un peu plus loin, furent délibérément minimisés car ne s'inscrivant pas - ou pis les contredisant - dans les lois générales que le développement majoritaire plébiscitait.

Le chimiste du solide s'intéresse à des objets présentant un nombre infini d'atomes. C'est d'ailleurs ce qui le distingue du chimiste moléculaire qui, lui, s'adresse à des groupes finis d'atomes. Les cristaux qui, dans le mode idéal, représentent un ordre parfait à trois dimensions ont d'abord retenu son attention. Dès le XVIII^e siècle, Romé de Lisle et Haüy pouvaient en décrire les faces, donner les éléments de symétrie, les lois du clivage, de la mériédrie ou du maillage, jetant ainsi les bases d'une cristallographie géométrique proche de la géométrie analytique. Dès 1912, la fameuse expérience de von Laue sur la

diffraction des rayons X par les cristaux renforçait cette tendance à aller vers la cristallographie : désormais, on disposait d'un outil permettant de décrire les arrangements atomiques au sein de la matière cristallisée. Dans cette partie de son histoire, la chimie des solides a d'abord été une cristallographie de composés préparés le plus souvent par des techniques de haute température. C'était principalement une chimie du solide iono-covalent idéal, ce solide étant généralement assimilé, pour raison de facilité, à une construction ionique pure, quitte à décrire, très approximativement d'ailleurs, des chemins de dérivation par rapport au modèle idéal. Pourtant, les études d'ordre-désordre sur les positions atomiques, le rôle reconnu des défauts, représentaient déjà un pas important vers la connaissance de la complexité de la matière à l'échelle microscopique. Par la suite, cette connaissance devait se développer sur la base des relations entre propriétés physiques ou mécaniques et microstructure, ce terme évoquant une organisation atomique locale, c'est-à-dire à courte distance. A l'inverse, la connaissance de ces relations permettait de modifier des solides pour leur donner, en fonction de règles de symétrie ou de distribution des populations atomiques, telle ou telle propriété. Cette chimie du solide haute-température, basée sur les relations entre structure et propriétés, a atteint sa plénitude dans les années 65-85. Elle connaissait évidemment ses limites. Ce que le chimiste sait alors parfaitement faire, c'est jouer d'un squelette structural. Par une chaîne déductive rigoureuse associant physique et cristallographie, il sait conférer à ce squelette telle ou telle propriété optique, magnétique, diélectrique... Imaginer un squelette nouveau est une autre affaire. Le squelette nouveau, celui qui va créer une brusque discontinuité, est quelquefois obtenu de manière inattendue, le problème étant alors d'avoir la culture

* Institut des Matériaux de Nantes, CNRS, 2, rue de la Houssinière, 44072 Nantes Cedex 03. Tél. : 02.40.37.39.10. Fax : 02.40.37.39.95. E-mail : rouxel@cnsr-imm.fr
Leçon inaugurale présentée le 9 juin 1997 au Collège de France (publiée avec l'autorisation du Collège de France que nous remercions).

suffisante pour le reconnaître pour ce qu'il est. Ou bien encore, ce squelette relèvera de processus intuitifs dont les contours restent flous mais donnent tout de même la direction à suivre dans les méandres du tableau périodique des éléments pour obtenir tel ou tel type d'édifice. Le schéma relationnel propriété-structure a permis de bâtir des modèles prédictifs souvent vérifiés par l'expérience. Il avait, par contre, l'inconvénient de faire dévier le chimiste de ce qui est au cœur de son métier : d'une part, nourrir les méthodes de synthèse et, d'autre part, approfondir la connaissance de la liaison chimique. La chimie n'est-elle pas, d'abord, la science des groupes d'atomes finis ou infinis, c'est-à-dire la connaissance de ce qui lie ces atomes entre eux pour construire ces sociétés atomiques dont nous savons l'architecture mais que nous ne voyons qu'au travers de leurs propriétés, électriques, magnétiques, leur couleur, leur texture, leur dureté...

C'est un problème de société qui est sans doute largement à l'origine du **renouveau de la synthèse en chimie des solides**. La crise de l'énergie, en 1974, amenait à se pencher sur la nécessité de réduire le coût énergétique des matériaux. Ainsi naissait cette **chimie douce** dont le nom, en français, a désormais fait le tour du monde. La chimie douce est topotactique, c'est-à-dire qu'elle garde en mémoire tout ou partie du squelette structural d'au moins un des réactifs utilisés, que l'on appelle un précurseur. Le précurseur peut être une entité moléculaire mise en solution : c'est le procédé sol-gel, développé par J. Livage. Il peut être aussi bien un solide à géométrie particulière, c'est-à-dire présentant des feuillets, des fibres, ou bien des tunnels - ce dernier cas étant le négatif photographique des premiers. L'une des méthodes de la chimie douce à précurseurs solides consiste à générer de manière contrôlée des entités structurales munies de groupements réactifs susceptibles de réagir entre eux : ainsi se construira progressivement un solide tridimensionnel à partir de l'entité moléculaire de dimension zéro, ou bien à partir du solide feuilleté par agrégation des feuillets entre eux et élimination d'une molécule aussi simple que celle de l'eau. Lorsque le potier mélange ses argiles, solides lamellaires s'il

en est, à de l'eau, il met en œuvre, à l'échelle microscopique, des réactions de chimie douce qui se poursuivront au début de la cuisson de l'objet, même si, dans la phase finale, il s'agit de ce que l'on appelle un procédé céramique à haute température mettant en jeu une diffusion intergranulaire. J'évoquerai un peu plus loin un autre procédé de chimie douce basé sur des processus redox. Ces méthodes, en effet, sont aujourd'hui très variées. Certaines sont totalement nouvelles, d'autres ne sont que la réactualisation de réactions anciennes qui avaient cours avant l'invasion des laboratoires par les techniques de diffraction des rayons X. Dans tous les cas, des solides hautement réactifs, souvent métastables, se forment. La chimie douce n'est pas aisée. Parce qu'elle met en œuvre des réactions à relativement basse température, elle mène, au moins transitoirement, à des phases amorphes ou mal cristallisées. Son développement n'a été possible que parce que l'on a pu disposer d'outils analytiques performants permettant des investigations locales (microscopie électronique, EXAFS, XANES, EELS, RMN, RPE, Mössbauer...).

Dans le même temps, le chimiste développait ses propres outils de calcul des structures électroniques, associant des modèles semi-empiriques qui ont l'avantage de garder la saveur des orbitales à des méthodes sans doute plus rigoureuses mais qui donnent une vision plus statistique, enveloppe en quelque sorte de multiples composantes locales.

Le chimiste travaille sur le matériau réel, celui qu'il a préparé, avec ses défauts, qui seront peut-être d'ailleurs, dans l'instant suivant, la source de développements insoupçonnés. Le défaut devient souvent plus important que la matrice qui le contient. Il ne doit pas être entendu avec la connotation négative que lui associe le langage commun mais comme une variation locale de composition, un endroit où les règles de symétrie de l'ensemble sont brisées (il n'est défaut que par rapport à un modèle mathématique parfait). Une matrice peut n'être importante que parce qu'elle induira simplement un champ électrique ayant une certaine symétrie au site d'un défaut générateur de couleur, par exemple. Nous sommes bien loin de la

représentation idéale du réseau tridimensionnel infini. Bien sûr, la modélisation est essentielle, il faut la faire car elle peut déjà donner les grandes lignes d'un comportement physique. Mais outre le fait qu'elle ne peut souvent éclairer que des géométries assez simples, il faut bien voir, aussi, qu'elle traite d'un objet qui est un réseau mathématique de points. Ce réseau devient matière si on le peuple d'atomes divers qui, éventuellement, le diviseront en sous-réseaux. En fait, cette matière vit et ce que le chimiste verra ce sont des réseaux d'orbitales en interaction. Déjà les calculs seront plus proches du réel. Ils mèneront, par exemple, à une interprétation immédiate des propriétés magnétiques, ferroélectriques... Ils suggéreront une chimie modificatrice, assurant un caractère prévisionnel à cette démarche basée sur la relation structure-propriété évoquée plus haut et au développement de laquelle le professeur Hagemuller, mon maître, a tant contribué. Les défauts se manifesteront alors par des écarts significatifs aux situations idéales calculées : ils seront distorsions, failles, ruptures, discontinuités, sites vacants. Cette aptitude du chimiste à jouer d'un squelette structural lui permet aussi, à l'inverse en quelque sorte, de voir la richesse éventuelle des possibilités offertes par ce solide nouveau qu'il vient d'obtenir au détour d'une réaction non prévue. Le chimiste du solide est au carrefour du prévisionnel et de l'inattendu. Seule sa culture générale, qui doit comprendre une large part de physique, lui permet d'intégrer en un modèle unique ce qu'il avait prévu et ce qu'il n'avait pas su prévoir.

Les solides de basse dimensionnalité ont joué un rôle important dans le développement de la chimie des solides au cours des trente dernières années. Les travaux qui leur ont été consacrés, et auxquels nous avons eu l'honneur de participer, illustrent bien l'évolution de la démarche scientifique. Remarquons tout d'abord que, dans la mesure où l'état solide impose l'idée de volume, il pourrait sembler paradoxal, en conséquence, de parler de solides de basse dimensionnalité. Cette notion est effectivement toute relative et se réfère, en fait, à une situation de forte anisotropie directionnelle du lien chimique : un solide de basse dimensionnalité est

celui qui est construit, à l'échelle microscopique, à partir d'un empilement de feuillets ou d'une juxtaposition de fibres. A l'intérieur de ces entités, mettant en jeu quelques couches atomiques, existent des liens forts ionocovalents ou métalliques. Mais feuillets ou fibres sont séparés, le mot convient bien tant est grande l'hétérogénéité, par des interactions faibles, le plus souvent de type van der Waals. Ceci se traduit, en premier lieu, par une morphologie de cristaux lamellaires ou fibreux que nous connaissons bien pour l'avoir souvent observée dans la nature, chez les micas, le graphite, la molybdénite par exemple.

On peut considérer aussi que le solide de basse dimensionnalité résulte de la condensation mutuelle de molécules « planes » ou « linéaires » infinies. Ceci établit un lien entre chimie des solides et chimie moléculaire, notamment chimie de coordination. Une chaîne magnétique ne se distinguera en rien, ici, de celles que construisent les chimistes de coordination. Les frontières, parfois artificiellement dressées par les noms que l'on peut se donner, s'effacent devant un langage commun facile à trouver.

Cependant, la plus grande richesse conceptuelle que l'on puisse associer aux solides de basse dimensionnalité se situe peut-être au niveau de leur extraordinaire réactivité chimique. **On peut écarter fibres et feuillets en intercalant des ions ou molécules dans l'espace qui les sépare.** Les liaisons faibles, présentes en cet endroit, ne s'y apposeront pas pourvu que l'on apporte, par un transfert électronique notamment, un gain en énergie compensateur vis-à-vis de la cohésion de l'ensemble. Le solide de basse dimensionnalité se comporte comme un livre dans lequel on glisse un feuillet supplémentaire : la couche intercalée modifie l'épaisseur du livre, elle en modifie aussi le sens, c'est-à-dire ici les propriétés. L'électron transféré va, en particulier, modifier la structure électronique, générer des propriétés électriques ou magnétiques diverses. Quant aux molécules ou ions intercalés, ils peuvent être présents en toutes proportions : il n'est pas question ici de stœchiométrie, sinon de celle que gouvernent aussi bien le nombre de sites géométriques accessibles entre feuillets, que la disponibilité de niveaux électro-

niques à énergie suffisamment basse pour accueillir les électrons transférés. C'est souvent d'ailleurs la structure de bande qui fixe la chimie : nombre de niveaux, position de ceux-ci, carte de la densité d'états. Dans l'espace inter-feuillet, les ions peuvent former des îlots se rejoignant par un effet de percolation gouverné non seulement par les lois classiques applicables aux réseaux plans correspondants mais, aussi, par des conditions d'exclusion dues aux interactions chimiques locales. Ils peuvent aussi progresser selon un front fractal de diffusion. Ils peuvent enfin se distribuer de manière très symétrique par équilibre entre charges de même signe lorsque les effets à longue distance l'emportent sur les conditions locales de piégeage. Science du réel, la chimie aura souvent à considérer l'action simultanée et parfois contradictoire de tous ces effets. Ce que l'on voit, c'est l'enveloppe des choses, laquelle est entraînée par l'effet majeur. La richesse d'une interprétation, les progrès à venir sont souvent liés au fait que l'on aura su dépasser la loi phénoménologique d'ensemble pour apercevoir les contributions microscopiques.

La réciproque de la chimie d'intercalation existe. Par une sorte de raisonnement par l'absurde, on considérera qu'un composé ternaire $A_xM_yS_z$ par exemple, que l'on sait préparer directement, n'est autre chose qu'un composé d'intercalation hypothétique dans un réseau hôte M_yS_z encore inconnu. Si l'on peut placer en face de l'ensemble $A_xM_yS_z$ un oxydant très puissant on enlèvera l'ion A^+ et l'électron qui lui était associé. De nombreux composés M_yS_z simples qui demeureraient inconnus, c'est le cas de VS_2 , ou qui étaient susceptibles de présenter d'autres formes cristallines, c'est le cas de FeS_2 , ont ainsi été obtenus au cours des dernières années. **Cette chimie de désintercalation est une autre branche capitale de la chimie douce.** Elle abaisse la dimensionnalité d'un édifice en libérant les espaces occupés par les ions A^+ . La chimie douce d'échange-condensation augmentait, au contraire, la dimensionnalité en scellant entre eux les blocs structuraux fournis par les précurseurs.

Mais cette chimie douce de désintercalation, outil exceptionnel de synthèse,

ouvre aussi de nouvelles perspectives, tellement vastes et originales qu'on peut considérer qu'il s'agit d'une nouvelle façon d'envisager la chimie. Les mots pour le dire sont, en tous cas, très simples et ceci est bien souvent la marque des grandes évolutions. Si, en effet, on retire des ions A^+ et leur électron associé, cela va se traduire par une oxydation du squelette structural où se logeaient les ions A^+ . Que peut-il alors se passer, allons-nous porter un cation à un degré d'oxydation supérieur ou bien allons-nous oxyder l'anion, situation plutôt insolite en chimie. La première proposition est bien illustrée par la désintercalation du cuivre de la phase spinelle $CuTi_2S_4$. Cette phase montre un cas de valence cationique mixte : cuivre monovalent, mais présence simultanée de titane aux degrés d'oxydation +3 et +4. La désintercalation se traduit simplement par l'oxydation de tout le titane au degré +4 et cela veut dire que les niveaux d'énergie des orbitales d du métal se situent, dans cette structure, au-dessus des niveaux s et p du soufre. Mais considérons $CuCr_2S_4$, autre phase spinelle voisine de la précédente. Le cuivre est toujours monovalent, mais le chrome est totalement trivalent car ses niveaux d sont trop profondément engagés dans la bande anionique sp pour qu'un degré d'oxydation supérieur puisse être atteint. L'équilibre des charges tient alors à la présence d'un trou sur le soufre. $CuCr_2S_4$ est un composé à valence mixte anionique ! On constate qu'il n'est pas possible d'enlever le cuivre bien que les conditions géométriques soient les mêmes que dans le cas précédent. La différence vient de ce que cette réaction de désintercalation impliquerait la création d'un deuxième trou sur le sous-réseau anionique. Ceci n'est pas accepté par ce sous-réseau, très probablement parce que nous devrions descendre jusqu'à des niveaux trop bas en énergie en dépeuplant la bande sp à partir de son sommet. En effet, si l'on considère un séléniure tel que $Na_2Cr_2Se_4$ ($NaCrSe_2$), on peut enlever tout le sodium, créer deux trous pour quatre atomes de sélénium et obtenir le nouveau séléniure $CrSe_2$. Le sélénium étant moins électronégatif que le soufre, la bande sp est à plus haute énergie. La différence entre la chimie douce de $CuTi_2S_4$ et celle de $CuCr_2S_4$ vient de la différence de position des niveaux d de l'élément de transition. La différence entre la chimie douce de $CuCr_2S_4$ et celle

de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{S}_4$ vient de la différence de position de la bande anionique sp.

Quelle est donc cette chimie où l'on arrive par le haut dans les diagrammes d'énergie, créant des trous qui seront d'autant plus stables qu'ils seront plus hauts ? **C'est une chimie antisymétrique de celle de l'électron** où l'on peuple des niveaux à partir de ceux qui sont les plus bas en énergie. C'est une chimie des anti-liaisons. Cela se voit aussi bien dans le fait que l'on rapproche des anions en dépeuplant le sommet d'une bande sp qui a toujours un caractère antiliant marqué, que dans la possibilité de décapiter une bande sp si on a créé suffisamment de trous avec, alors, renvoi vers de plus hautes énergies d'une bande antiliante vide, comme dans les pyrites par exemple. De même que la formation d'une liaison se traduit par la stabilisation de niveaux liants, de même nous favoriserons ici le renvoi vers de plus hautes énergies de niveaux antiliants. Il est clair que la chimie douce, maintenant comprise dans ses implications fondamentales, ouvre ici des perspectives immenses.

D'un point de vue chimique, il est possible d'exfolier les solides de basse dimensionnalité en séparant totalement les feuillets par méthodes chimiques, mécaniques (ultrasons) ou électrochimiques. On obtient alors, au sein d'un solvant, une **dispersion colloïdale de feuillets de quelques couches atomiques d'épaisseur**. Leur réactivité est extrême. Ils ont été utilisés pour une catalyse dont on ne saurait dire si elle est homogène ou hétérogène. On peut, enfin, les recondenser autour d'ions, réalisant ce qui n'est autre qu'une réaction relevant des concepts de la chimie supramoléculaire de J.-M. Lehn dont les développements magnifiques touchent aujourd'hui à tous les domaines.

Enfin, une espèce chimique intercalée dans un réseau hôte est encore capable de reconnaître ses réactifs habituels pour peu que l'accès de ceux-ci demeure possible. On réalise en ce cas des réactions chimiques au cœur d'un contenant qui est lui-même un composé chimique. L'étendue du produit obtenu se trouvera limitée par la taille du tunnel ou de la caverne dans laquelle ce produit se trouve inclus. Ainsi s'est développée, ces

dernières années, une « **chimie de taille quantique** ». La longueur d'onde de Broglie que la mécanique quantique associe aux électrons cesse d'être négligeable devant la taille des domaines offerts à la mobilité des électrons.

L'anisotropie du lien chimique dans les composés de basse dimensionnalité se double d'une anisotropie comparable des propriétés physiques. Il y a là matière à de très belles études, telles que celles qui sont menées sur le magnétisme de basse dimensionnalité : chaînes magnétiques, magnétisme bidimensionnel et, plus récemment, réseaux carrés et échelles magnétiques. L'intérêt se lit aussi dans les applications industrielles immédiates : le glissement facile feuillet sur feuillet se traduit par des propriétés lubrifiantes qui ont été utilisées dans le cas du graphite ou de MoS_2 . Cependant, le point le plus important touche à nouveau aux avancées fondamentales et conceptuelles apportées là encore par les solides de basse dimensionnalité. En dehors des effets d'anisotropie que l'on vient de mentionner, l'intérêt essentiel vient de ce que **les propriétés d'un solide de basse dimensionnalité, lamellaire par exemple, ne se décrivent pas par simple transcription xy des lois qui régissent l'espace de dimension trois** : ces propriétés sont différentes, parfois totalement nouvelles. L'examen des propriétés communes à toutes sortes de solides de basse dimensionnalité, aussi différents en apparence que peuvent l'être des composés organiques peu stables et des cristaux minéraux obtenus à haute température, permet de dégager clairement ce que sont cette physique et cette chimie de basse dimensionnalité. Le solide de basse dimensionnalité est, par exemple, l'une des portes majeures vers **la cristallogénie des incommensurables** et vers une partie de **la physique des effets non linéaires**.

On sait que la répétition périodique, dans les trois dimensions de l'espace, d'un motif atomique simple ou complexe engendre une structure cristalline. Cependant, on découvre aussi un nombre croissant de situations où la façon la plus simple de décrire un solide consiste à y reconnaître, par exemple, deux sous-réseaux ayant chacun sa propre périodicité. Quand le rap-

port des périodes est celui de deux nombres entiers petits, l'arrangement est commensurable : une maille cristalline plus grande permet alors d'exprimer facilement l'organisation de l'ensemble. Cependant, si le rapport des périodes est celui de nombres très grands, et surtout s'il est irrationnel, la description est plus complexe : dans le dernier cas, les propriétés ne se reproduisent à l'identique en aucun point du réseau, et la maille est théoriquement infinie. La structure est dite incommensurable. Dans un composé unidimensionnel, l'incommensurabilité se manifeste par des juxtapositions de colonnes séparées, ou par une chaîne parcourant un tunnel dans une structure. Dans les bidimensionnels, le désaccord vient des rapports de périodicités « horizontales » entre deux feuillets différents empilés les uns au-dessus des autres. Pour des rapports petits, une approche commensurable demeure possible. Sinon, ces empilements désaccordés mènent à des structures vernier, puis totalement incommensurables. Les déterminations structurales se font dans des espaces de dimensions supérieures : quatre ou cinq vecteurs sont en effet nécessaires pour rendre compte de la symétrie de l'ensemble. Ces **super-réseaux chimiques** ouvrent chaque jour de nouvelles perspectives vers la description des phénomènes, et notamment des liaisons chimiques, aux interfaces.

Un autre type d'incommensurabilité est encore plus directement lié à la basse dimensionnalité. Les théories prévoyaient une instabilité structurale d'origine électronique liée à la forme particulière de la surface de Fermi avec de larges portions parallèles dans le cas des solides lamellaires ou unidimensionnels et susceptible d'être déclenchée par une perturbation extérieure minime. C'est l'un de ces effets dont Lorenz disait qu'ils sont a priori aussi négligeables que le battement des ailes d'un papillon mais entraînent, cependant, des conséquences considérables. Ici, une perturbation, aussi faible que celle que déterminent les vibrations atomiques toujours présentes, se manifeste au travers d'une fonction réponse qui divergera pour une valeur critique du vecteur d'onde perturbateur. L'observation en a été faite dans NbSe_2 (2D) et NbSe_3 (1D), sous la forme d'une **onde**

de densité de charge, fluctuation couplée de la densité électronique et des positions atomiques le long d'une chaîne métallique. On parle d'incommensurables à $2k_F$ car, en effet, le vecteur d'onde qui décrit la modulation est égal à deux fois le vecteur d'onde de Fermi du système. En d'autres termes, c'est la structure électronique du système qui fixe sa périodicité. Un conducteur de basse dimensionnalité est spontanément instable vis-à-vis d'une distorsion de vecteur d'onde double du vecteur de Fermi.

Le chimiste, qui est capable de modifier la population électronique, peut jouer ainsi finement avec la périodicité cristalline. Peut-être conviendrait-il d'ailleurs de parler d'**onde de densité de liaison** puisque dans le mot liaison il y a, à la fois, la position atomique et la distribution électronique associée.

Si l'on applique un champ électrique excédant une valeur critique, il est possible de décrocher l'onde de densité de charge du réseau sous-jacent. Le glissement de l'onde résulte alors en un transport de courant et donne lieu à des effets non linéaires. Au-dessous du champ seuil la loi d'ohm est suivie, au-dessus elle ne l'est plus. Il est même possible d'observer des effets mémoires : le retour au régime ohmique en champ décroissant ne se faisant pas nécessairement pour la même valeur du champ que celle qui avait assuré le décrochage de l'onde en champs croissants. Les études qui peuvent être faites associent étroitement physiciens et chimistes de la matière condensée. Le dépiégeage de l'onde dépend de facteurs tels que les hétérogénéités de potentiels liées à la présence d'impuretés, l'écart à la commensurabilité. Des cascades d'états métastables sont impliquées dans le mouvement de l'onde et dans les effets mémoires associés. L'onde, d'abord déformable, se rigidifie en une sorte de verre électronique à basse température. Ce domaine, très étudié en France, notamment à Orsay (J. Friedel, D. Jérôme, Pouget...), à Grenoble (P. Monceau, M. Renard, C. Schlenker, J. Dumas) en relation avec nous-mêmes à Nantes (J. Rouxel, A. Meerschaut et coll.) ne cesse de susciter des questions nouvelles sur l'organisation de la matière. Il illustre l'importance des démarches conjointes entre physiciens et chi-

mistes, où chacun doit rester lui-même tout en parlant le langage de l'autre.

Non-stœchiométrie et non-commensurabilité, deux mots qui viennent d'être largement employés. Ces mots marquent les bornes entre lesquelles s'est fait le développement de la chimie du solide au cours des 30 dernières années.

Que l'on se rappelle, au début des années 1960, on enseignait encore les lois de Proust et de Dalton comme fondements de la chimie : les proportions atomiques dans lesquelles s'unissent les éléments constitutifs d'un composé doivent être entre elles dans le rapport de nombres entiers petits, « dits stœchiométriques ». Dans le dioxyde de carbone CO_2 , on trouve bien une partie de carbone pour deux parties d'oxygène. Pourtant, dès la première expression de ces lois, Claude Berthollet, dans son ouvrage célèbre *Essai sur la statique chimique* paru en 1803, avait remarqué qu'il ne convenait peut-être pas de leur prêter un trop grand crédit. Les métallurgistes eurent très vite l'occasion d'ajouter de nombreux contre-exemples à ceux que Berthollet avait déjà cités. On donna hypocritement le nom de berthollides à ces composés, les autres étant nommés daltonides. Il est tout de même étrange de penser que les plus grands noms de la chimie ont délibérément ignoré, ou feint d'ignorer, un fait majeur qui allait malencontreusement à l'encontre de l'esthétique d'une belle loi. Certes, le développement magnifique de la chimie organique à la suite de la synthèse de l'urée par Wöhler, en 1828, a pu conforter beaucoup de certitudes. Mais aujourd'hui nous savons que, ce qui construit la chimie, c'est la liaison chimique dont on sait décrire trois modes correspondant, à la limite, à une localisation électronique totale (modèle dit ionique), une délocalisation limitée à un petit nombre de voisins (modèle dit covalent présent en chimie organique), une délocalisation électronique totale (modèle métallique). Dans le solide minéral vrai, nous affronterons toujours une situation complexe, quelque part au sein du triangle formé par les trois pôles précédents. Les lignes de fracture entre zones d'influence ont été parmi les domaines les plus féconds de recherche de ces dernières années. La reconnaissance et l'explication de la

non-stœchiométrie dans le solide iono-covalent au début des années 60 a levé toutes les ambiguïtés. Les lois de Proust et Dalton voudraient que l'oxyde ferreux fût FeO . Mais ce dernier n'existe pas : on ne trouve qu'une phase déficitaire en fer $\text{Fe}_{0,91}\text{O}$, par exemple. Une partie du fer se trouve sous forme ferrique Fe^{3+} , maintenant l'équilibre des charges positives et négatives. Les physiciens avaient, dès les années 30, traité le cas des faibles écarts à la stœchiométrie dans le cadre de théories des défauts ponctuels supposés isolés et sans interactions entre eux, décrivant les entropies de configuration, les lois de distribution en température. La vraie révolution est venue de la chimie des solides : elle a mené à la notion de solide non stœchiométrique en tant que microscopiquement hétérogène selon le mot de Robert Colongues. L'instant critique a été le passage de la notion de défaut ponctuel à la reconnaissance, par observation, de la ségrégation de ces défauts pour former des motifs particuliers. Ainsi dans FeO , les ions Fe^{3+} sont concentrés dans des zones spéciales où ils forment, avec les ions Fe^{2+} et les ions oxyde, une microstructure organisée, le nombre de ces microstructures dépendant de l'écart à la non-stœchiométrie. La trame du sous-réseau oxygène est maintenue. La continuité structurale est apparemment préservée (nous sommes dans la même situation que celui qui regarde une pêche épluchée : l'apparence extérieure ne laisse pas supposer qu'il y a un noyau). Mais alors surgissent d'autres questions. Ce solide microscopiquement hétérogène est-il toujours une phase ? Suivant la réponse, la fameuse règle des phases de Gibbs-Duheim pourrait être mise en cause. Pour l'instant, le nom de phasoïde a été proposé. Si l'on accepte qu'une phase puisse être microscopiquement hétérogène, pourvu qu'il y ait maintien d'un sous-réseau, les choses rentrent dans l'ordre et nous aurons préservé un grand arbre de la forêt.

Mais les choses ne s'arrêtent pas là. A. Magnéli a montré que la non-stœchiométrie de certains oxydes comme TiO_2 se résout en série de phases $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ dans lesquels des blocs TiO_2 parfaits sont séparés par des zones de cisaillement recréant localement la structure Ti_2O_3 . Le déficit en oxygène ne s'identifie pas à une lacune localisée

sur un site particulier. Il est absorbé par la structure sous la forme d'un mode de condensation différent des octaèdres de coordination du titane, lesquels vont partager des faces et non plus des arêtes. La minimisation de l'énergie interfaciale explique le regroupement de ces arrangements pour former des plans de cisaillement que la microscopie électronique permet de voir directement. Deux questions subsistent : quelle est la force directrice qui assure l'équirépartition de ces plans souvent à des distances considérables les uns des autres. Il existe deux séries, avec n entre 4 et 10 et 19 et 36. Pourrait-il exister des séries entre 90 et 105 par exemple, très près de la stœchiométrie. Est-ce que nos moyens d'observations sont encore insuffisants pour établir un espacement de plans de cisaillement qui tendra vers l'infini pour le composé stœchiométrique ?

Nous avons cité à plusieurs reprises des **termes qui évoquent l'application** : catalyse, matériaux magnétiques, lubrifiants... On aurait pu ajouter : composés pour l'enregistrement de l'information ou pour l'affichage, semi-conducteurs, diélectriques, pigments colorés. La chimie du solide en effet, fût-elle préoccupée par les aspects les plus fondamentaux, n'est jamais loin des problèmes qui se posent au monde industriel ou à notre société. Ignorer ces problèmes serait d'ailleurs se priver d'une source tellement enrichissante ! Transposer vers le monde industriel les résultats d'un travail est une grande joie. Remarquons, cependant, que la démarche inverse qui consiste à partir d'un système industriel, d'un vrai problème oserais-je dire, et à voir ce qu'il y a derrière, est sans doute la plus fructueuse, la plus vraie. Il est souvent dit que l'automobile est le symbole de notre société de consommation. Eh bien, cet objet dont nous ne savons nous passer pose au moins cinq problèmes majeurs au chimiste de la matière condensée :

– quels alliages métalliques ou bien quels composites ou verres pour la structure elle-même ?,

– quels catalyseurs pour la voiture propre ?,

– quelles céramiques thermomécaniques seraient possibles pour le moteur ?,

– quelle batterie pour la voiture électrique ?,

– quelles peintures inoffensives pour l'environnement ?

Deux au moins de ces aspects relèvent de la chimie d'intercalation : les catalyseurs d'hydrodésulfuration des pétroles, basés sur des chalcogénures bidimensionnels de cobalt-molybdène entre les feuillets desquels peut pénétrer le dibenzothiophène dont il faut détruire la molécule. Mais le point crucial concerne la batterie à haute densité d'énergie. La voiture électrique sera une conséquence directe de la chimie d'intercalation. Tous les systèmes testés de par le monde mettent en jeu des électrodes à intercalation. Et ceci se comprend bien. Qu'est-ce en effet qu'une pile ou une batterie ? Pour introduire simplement les choses, de manière peut-être un peu saisissante, mais que je pense fort correcte, je dirai qu'un générateur électrochimique est un système créant des couples ions-électrons, les faisant voyager séparément, les ions par l'intérieur du générateur, les électrons par l'extérieur - c'est le circuit d'utilisation -, avant de les récupérer chimiquement dans une ou plusieurs espèces finales par recombinaison avec d'autres espèces. Trois zones distinctes, pouvant être éventuellement protégées les unes des autres par des diaphragmes, sont séparément le siège de ces trois fonctions. Par exemple, une zone anodique crée des ions positifs et des électrons. Les ions positifs voyagent au cœur du système dans un milieu conducteur ionique alors que les électrons circulent à l'extérieur. Une zone cathodique récupère le tout : les électrons produiront, par exemple avec la matière cathodique, un ensemble négatif auquel s'associent les ions positifs arrivant par l'intérieur pour former une nouvelle espèce chimique. Une batterie suppose la réversibilité du processus. Or la chimie d'intercalation, où un réseau hôte peut accepter à la fois ions et électrons, répond directement aux conditions précédentes. Dans la batterie au lithium, qui sera celle de la voiture de demain, une anode en métal produit des ions Li^+ et des électrons qui viennent peupler les sites et les niveaux électroniques de la cathode. On peut, d'ailleurs, utiliser une réaction de désintercalation à l'anode et générer des systèmes basculants où les deux électrodes

relèvent des concepts de l'intercalation. Les électrons circulent spontanément lorsque l'on ferme le circuit si leur niveau d'énergie à l'anode était beaucoup plus haut que celui offert par la cathode. La différence, elle-même diminuée des pertes liées notamment au processus d'intercalation, donnera la force électromotrice de la pile. Le nombre de moles d'électrons mis en jeu déterminera, face à des cathodes suffisamment légères, des capacités massiques atteignant couramment 10 fois celles de batteries au plomb. Il est intéressant de redire que la position des niveaux électroniques est essentielle vis-à-vis du voltage délivré. Mais la densité de ces niveaux interviendra de son côté sur la chute de potentiel en fonctionnement. La largeur de bande de conduction enfin, en jouant sur la mobilité électronique, participera à la définition du pic de puissance disponible. Les pertes internes concernent la qualité du système conducteur ionique mis en jeu, mais aussi les processus d'intercalation des ions : îlots, diffusion fractale, percolation entre domaines, entropie de configuration associée, etc. Nulle part peut-être une science aussi fondamentale ne touche d'aussi près les contraintes industrielles immédiates.

Est-ce sa jeunesse conquérante qui rend ainsi la **chimie du solide moderne quelque peu iconoclaste**. A l'image du dogme supraconducteur, quelques tours imposantes, gardiennes de la cité de la science, se sont effondrées au cours des trente dernières années. L'observation, par les métallurgistes, de cristaux présentant des symétries d'ordre 5 remettait en cause, en 1984, nos idées sur la symétrie de translation dans les cristaux. Non-stœchiométrie et non-commensurabilité, associées au sein des phasoides, n'ont pas non plus livré tous leurs secrets. La chimie douce à précurseurs solides est de plus en plus une chimie des anti-liaisons, ces niveaux électroniques que l'on n'aimait guère et que l'on n'évoquait que du bout des lèvres en raison de leur rôle déstabilisant. Le plus étrange, le plus heureux en fait, c'est que ceci ait souvent conforté l'intérêt du chimiste du solide pour les grands problèmes industriels, et l'ait même amené à proposer des solutions nouvelles à certains problèmes de société.

Cette chimie des solides, dont j'ai essayé de vous illustrer les aspects les plus essentiels à mes yeux, occupe, cependant, une position mineure dans le monde des sciences de la matière. En l'admettant dans cette illustre maison, vous lui donnez aujourd'hui, chers collègues, une reconnaissance éminente.

Je mesure pour ma part la responsabilité qui est la mienne. Je crois que loin de l'enfermer dans des sujets particuliers fussent-ils de première importance vis-à-vis de certains problèmes de société, il conviendra de la re-situer au sein de la chimie en général. La ligne directrice sera bien sûr la liai-

son chimique, dénominateur commun de toute sociologie des atomes, que ceux-ci soient constitués en groupes finis ou infinis. On pourra alors voir, je l'espère, l'apport que nos questionnements et nos interprétations peuvent apporter à l'avancement de la science en général. ■

MERCK-Schuchardt

UV Reactor for Photochemistry :

Light, not Heat
or «How, with a well thought-out System,
you can use Photochemistry in R&D



*Schuchardt
Performance
at a glance !*

Demandez notre documentation technique !



Merck S.A.
Service Schuchardt
5 à 9, rue Anquetil • 94736 Nogent/Seine Cedex
Tél. : 01 43 94 54 00 • Télécopie : 01 43 94 52 86

fast
safe
reliable

