

# Des chalcogénures aux oxydes et aux siliciures

ou la généralité des concepts de Jean Rouxel sur la liaison chimique dans les solides

**Michel Pouchard\*** professeur, membre de l'Académie des sciences

Permettez-moi tout d'abord d'exprimer les regrets du président de l'Académie des sciences, Guy Ourisson, de ne pouvoir être avec nous aujourd'hui pour saluer la mémoire de l'homme de culture, l'homme de sagesse, mais par-dessus tout l'homme de sciences qu'était notre ami et confrère Jean Rouxel.

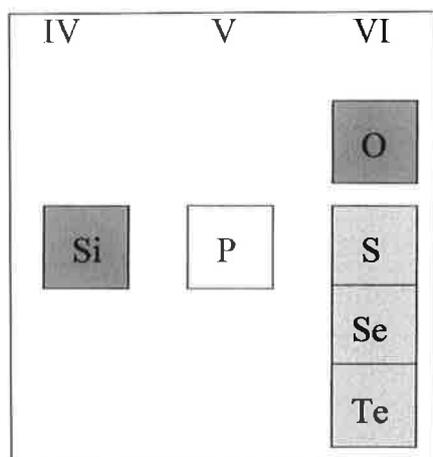
Quant à moi, et malgré mon émotion, je voudrais évoquer la grande généralité des concepts et des idées que Jean a développés au cours de sa brillante mais trop brève carrière, et qui ont irrigué de larges pans de la chimie du solide.

Jean, ton univers à toi était le monde des chalcogènes. Ton fil rouge était la liaison chimique, et tu as redonné toute leur place à ces éléments de droite qu'on appelle les non-métaux, ou encore, comme le préconise notre ami Albert Hérold, les anti-métaux.

Mon univers à moi est celui des oxydes, parfois des siliciures ; que de dissemblances apparentes, mais au-delà, bien des similitudes que je vais essayer d'exprimer à la lumière de tes idées.

Dans le modèle des liaisons fortes, la bande de valence est de caractère anionique, c'est-à-dire formée essentiellement des orbitales p du chalcogène. Son haut est non liant, au sens métal-chalcogène, mais antiliant entre orbitales des chalcogènes (figure 1).

On comprend aisément que si le niveau de Fermi vient à couper cette bande près de son sommet, l'élimination d'électrons antiliants génère un



effet global liant entre les atomes de chalcogène, moins d'antiliation générant donc de la liaison, mais ici une liaison diffuse délocalisée entre tous les atomes. C'est ce concept de la chimie des antiliaisons qui passionnait Jean au cours de ces dernières années.

On a alors un métal - ou un semi-métal - de type p, avec des trous comme porteur de charge, comme dans le tellure d'iridium décrit par R. Brec.

Passons à l'équivalence trous-électrons (figure 2).

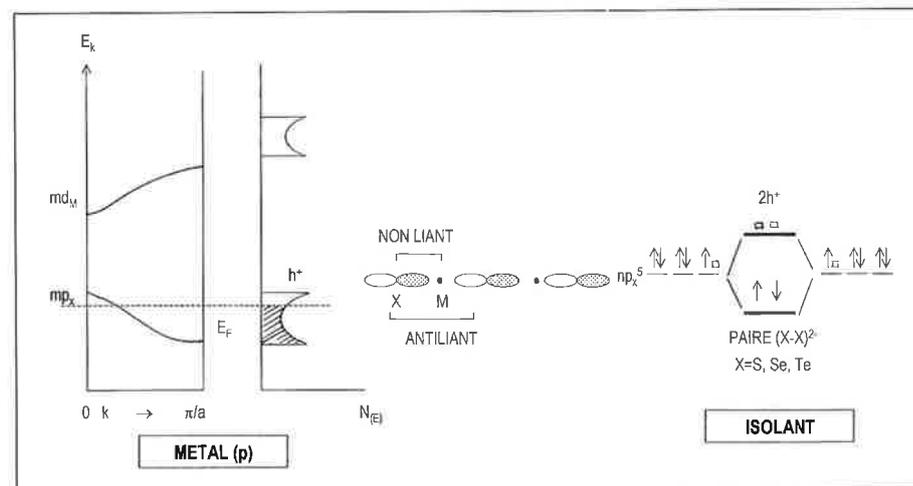


Figure 1 - La chimie des antiliaisons de Jean Rouxel (bandes de chalcogènes X).

\* ICMCB, CNRS, Université de Bordeaux 1, 87, avenue du Docteur A. Schweitzer, 33608 Pessac Cedex. Tél. : 05.56.84.83.74. Fax : 05.56.84.83.73. E-mail : pouchard@icmcb.u-bordeaux.fr

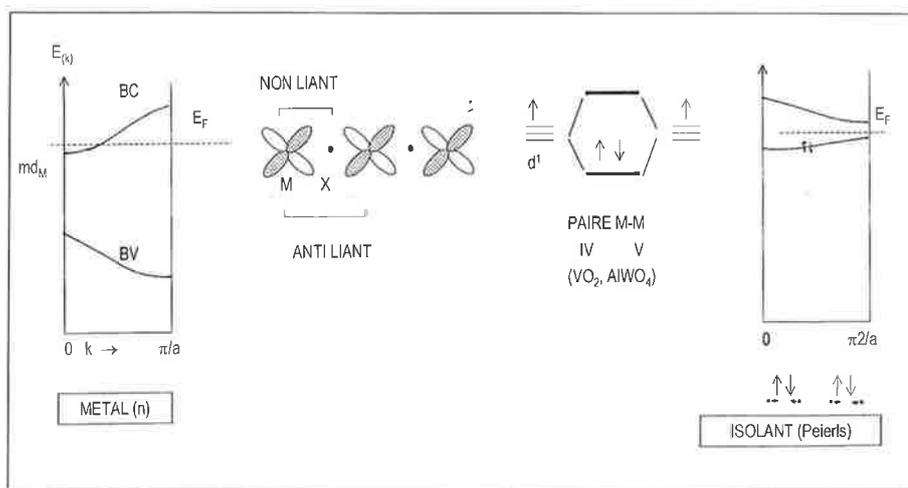


Figure 2 – Analogie trous ( $h^+$ )électrons( $e^-$ ).

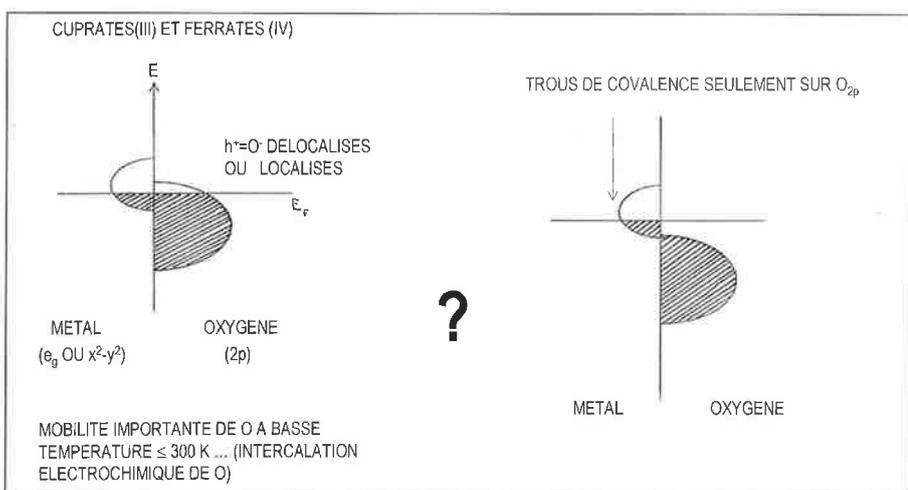


Figure 3 – Le croisement des bandes de l'oxygène et du métal est-il possible dans les oxydes ?

vent se condenser dans une orbitale moléculaire anti-liante de haute énergie en créant une véritable liaison localisée cette fois entre deux chalcogènes. Ce sont les fameuses paires soufre-soufre de la pyrite ou de la marcassite, par exemple.

Dans les deux cas, le physicien parlera de transition métal/isolant, le chimiste de formation de paires cationiques ou anioniques, c'est-à-dire un début de clustérisation.

Comment une telle situation peut-elle se produire ?

Pour le chimiste, il est évident que le haut de la bande de valence du chalcogénure dépend de son intégrale de Coulomb, c'est-à-dire en fait de sa première énergie d'ionisation. La bande s'élève du soufre au tellure. Réciproquement, le bas de bande de conduction correspond aux orbitales d du métal. Elle s'abaisse progressivement de la gauche vers la droite du tableau périodique. Le

croisement est inévitable, si l'on ne part pas de trop loin.

Dans cette situation, le physicien parlera d'un semi-métal, le chimiste d'un double état de valence mixte (cationique et anionique).

Le chimiste ajoutera que le chalcogène n'est pas suffisamment électronégatif pour arracher deux électrons au métal. Dans le cas d'une pyrite par exemple, il n'en arrachera qu'un seul puisque formellement son degré d'oxydation est  $-I$ . En formant une paire  $(X_2)^{2-}$ , il devient analogue au corps simple qui le suit dans le tableau périodique, par exemple ici, l'halogène. Structure pyrite ou structure de molécules diatomiques d'halogène sont donc caractérisées par de mêmes groupements  $X_2$ .

On peut dire, sans exagérer vraiment, que l'on a affaire aux toutes premières phases de Zintl, c'est-à-dire à des associations d'atomes, de diffé-

rence d'électronégativités insuffisante pour que l'anion acquiert la structure électronique du gaz rare. Il se contente généralement d'un seul électron supplémentaire et prend la structure du corps simple de son voisin de droite...

Et les oxydes dans tout cela ? Avec 2 eV environ de plus comme énergie d'ionisation, l'oxygène et sa bande de valence ancrée sur l'orbitale 2p, est beaucoup plus électronégatif. Les oxydes sont beaucoup plus ioniques.

Cependant, on connaît des paires analogues à celles des pyrites au sein des peroxydes, voire des superoxydes. Mais celles-ci ne se formeront généralement que lorsque les électrons externes de l'oxygène ne sont stabilisés que par des potentiels électrostatiques de Madelung faibles, c'est-à-dire dans des oxydes contenant des gros cations peu chargés, ou en surface, comme le voient souvent nos collègues de la catalyse...

Quant aux trous délocalisés dans les bandes de l'oxygène, la question est bien sûr posée (figure 3) ; ils font l'objet d'études physiques très fines notamment dans les nouveaux cuprates supraconducteurs, mais je ne suis pas sûr que la question soit encore définitivement tranchée, car il faut bien distinguer entre des trous dus à la forte covalence de la liaison Cu-O équatoriale de bandes partiellement vides et des trous dans des états purement oxygène, c'est-à-dire en haut de bande de valence 2p.

Cependant, il faut bien reconnaître que la forte mobilité des oxygènes dans ces phases, où l'intercalation d'oxygène supplémentaire est possible même à température ambiante, milite pour un équilibre de type double valence mixte,  $Cu^{2+/3+}/O^{2-/-}$  ; il en est de même pour les ferrates +IV tels que  $SrFeO_3$ . L'ion O petit et peu chargé, formé transitoirement, aurait une mobilité très supérieure à celle d'un ion classique  $O^{2-}$ , mobile seulement au delà de 500 °C.

**On voit bien que le cas des chalcogénures est beaucoup plus clair, à cet égard, que celui des oxydes, et que la description donnée par Jean Rouxel et son groupe de leur liaison chimique est un guide puissant pour le chimiste des oxydes.**

Tournons-nous maintenant vers les siliciures en passant par les phosphures.

De même que les chalcogénures peuvent exister au degré d'oxydation  $-II$ ,

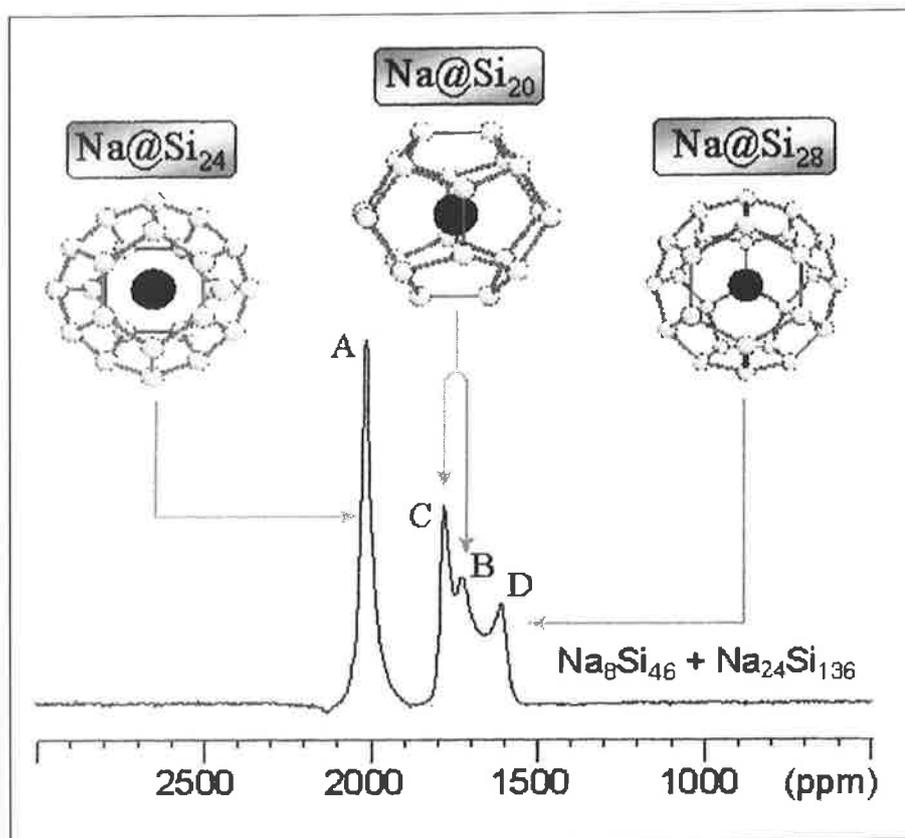


Figure 4 – Spectre RMN du  $^{23}\text{Na}$  d'un mélange des clathrates de type I et II.

c'est-à-dire formellement avec une bande  $np$  pleine, de même des phosphures au degré d'oxydation  $-III$  ou même des siliciures au degré d'oxydation  $-IV$  existent. Mais leur formation requiert l'association d'un métal très réducteur.

En fait, avec ces éléments, nous entrons vraiment dans le domaine privilégié des phases de Zintl. Par exemple, le phosphore  $\text{CoP}_3$ , qui présente la structure Skutterudite du minéral arsénié, correspond à un degré d'oxydation  $-I$  du phosphore. La structure, proche de  $\text{ReO}_3$ , présente des octaèdres  $\text{CoP}_6$  dont le basculement alterné forme des clusters anioniques carrés  $\text{P}_4$ , c'est-à-dire présentant des liaisons phosphore-phosphore analogues à celles que l'on peut trouver dans les structures cycliques bien connues de son voisin le soufre... mais à 6, 8 ou 12 atomes...

Les siliciures sont de magnifiques exemples de phases de Zintl comme  $\text{NaSi}$  ou  $\text{BaSi}_2$  qui présentent des tétraèdres  $(\text{Si}^-)_4$  analogues aux molécules tétraédriques neutres  $\text{P}_4$  du phosphore blanc, ou comme  $\text{CaSi}_2$  dont les feuilletts gaufrés sont tout à fait comparables à ceux du phosphore noir.

**On le voit bien, les phases de Zintl**

**à charpente anionique structurée constituent le prolongement naturel des trous d'antilaion créés dans la bande anionique, et chers à Jean Rouxel.**

Mais il existe d'autres siliciures beaucoup plus difficiles à classer. Les premiers fullerènes du silicium ont été découverts il y a bien longtemps, une trentaine d'années, du temps où nous travaillions encore avec Jean sur les mêmes paillasses. Ils présentent les plus petites cages possibles de la famille des fullerènes à 20, 24 et 28 atomes et dont les homologues du carbone sont encore inconnus, ce qui est quelque peu normal puisque le carbone affectionne des hybridations intermédiaires entre  $sp^2$  et  $sp^3$  et forme donc de grosses cages comme  $\text{C}_{60}$  ou  $\text{C}_{70}$ . A la différence des molécules  $\text{C}_{60}$ , qui ne se polymérisent que sous pression, les cages siliciées s'associent en charpentes tridimensionnelles de deux types, isotopes des hydrates de gaz et de liquide de type clathrate. Alors qu'en est-il de la liaison chimique au sein de ces charpentes formées de tétraèdres siliciés ?

Apparemment, il ne peut pas s'agir de phases de Zintl puisque chaque silicium, conformément à sa propre stéréo-

chimie, engage ses quatre électrons de valence dans quatre liaisons. C'est ce que nous avons toujours pensé... Cependant, nos amis allemands pensaient un peu différemment, en particulier pour les germaniures homologues. La formulation de la forme hydrate de gaz ne serait pas  $\text{K}_8\text{Ge}_{46}$ , mais  $\text{K}_8\text{Ge}_{44}$ . En d'autres termes, deux lacunes de germanium nécessiteraient pour être neutralisées la présence de 8 électrons - issus des potassiums - pour en quelque sorte cicatrifier les 8 liaisons pendantes.

Nous avons voulu vérifier cette assertion dans le cas des phases I et II du sodium par RMN du sodium  $^{23}$  (figure 4). Le résultat est assez spectaculaire, puisque le déplacement chimique que nous observons est bien supérieur à celui du sodium métal. En d'autres termes, la probabilité de présence au noyau de l'électron  $3s$  est beaucoup plus élevée dans ces clathrates que dans le métal lui-même ; on est donc proche du degré d'oxydation zéro du sodium et les clathrates de silicium ne sont donc pas des phases de Zintl, mais de véritables clathrates encageant des espèces quasiment neutres.

Si je rappelle ce point, c'est bien sûr que j'ai en mémoire le magnifique exemple de phase chalcogénée, découvert par le groupe de Jean, où un élément métallique est d'une manière tout à fait surprenante au degré d'oxydation zéro ; il s'agit de  $\text{LiFePS}_3$  où l'intercalation d'un réducteur puissant comme le lithium permet de réduire le fer jusqu'à son degré zéro...

Comme vous le voyez, mes chers collègues, les concepts et les idées fécondes de Jean Rouxel sur la liaison chimique localisée ou délocalisée ont largement irrigué et inspiré beaucoup d'aspects, parfois ignorés ou peu évidents, de notre discipline. Ses idées étaient claires, simples, mais toujours de portée très générale et unificatrice. Je n'en ai bien sûr évoqué aujourd'hui que quelques unes.

Enfin, pour terminer, mon cher Jean, l'ami de toujours voudrait te dire que nous sommes aujourd'hui encore infiniment tristes, mais que si notre affection est terriblement orpheline, tes idées, ta pensée claire et puissante sont toujours là, près de nous, comme un guide éclairé. Merci à toi, Jean, l'exemple, le grand frère...