

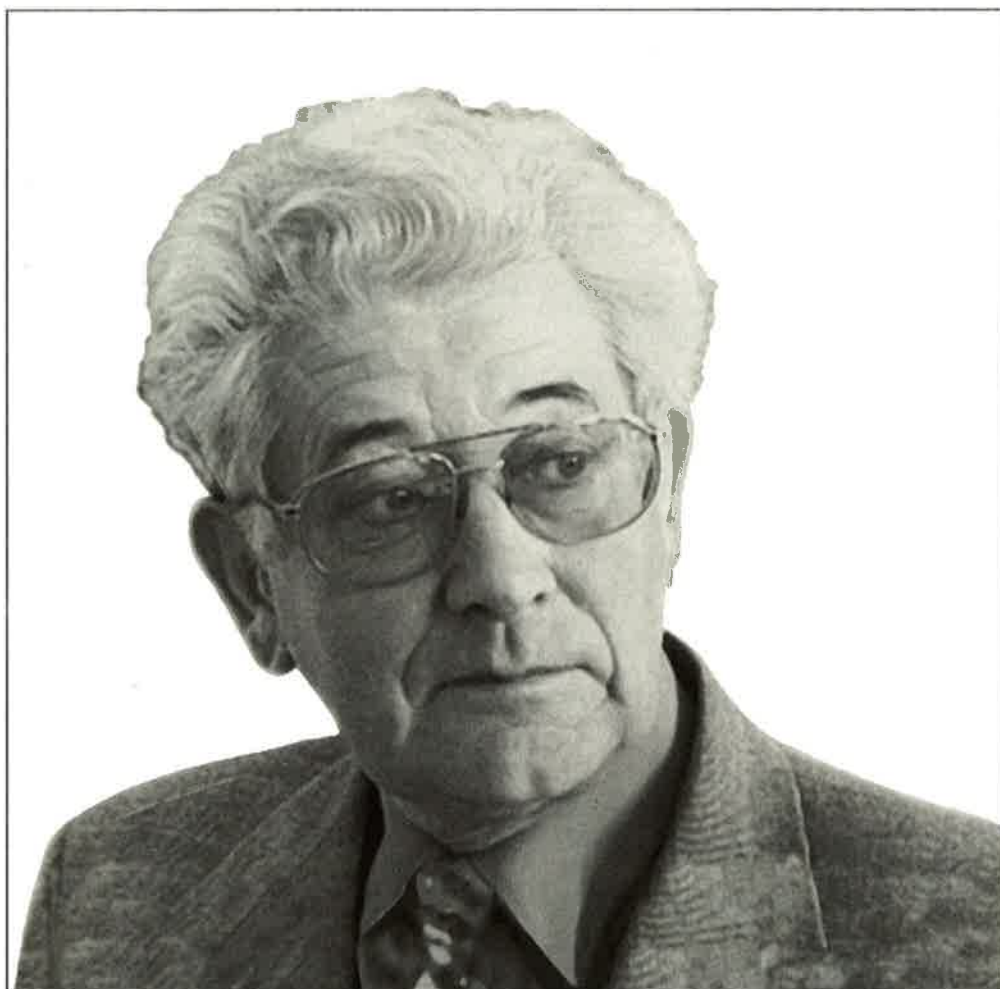
# **l'actualité chimique**

**recherche - industrie - enseignement**

**Mensuel Janvier  
2000**

**n° 1**

## **■ Hommage à Jean Rouxel**

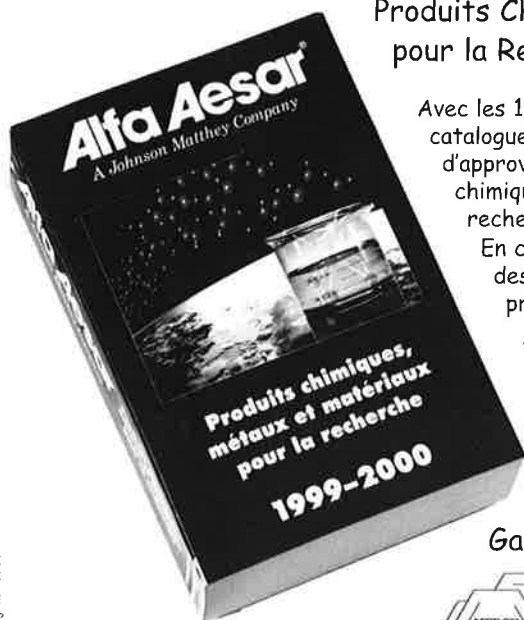


**■ Chimie douce**

**■ Les  
chalcogénures**

**■ Réactions  
redox dans  
les solides  
minéraux**

## Nouveau catalogue 1999-2000 Alfa Aesar - Un partenaire Merck



### Produits Chimiques, Métaux & Matériaux pour la Recherche

Avec les 15 000 produits que contient le nouveau catalogue ALFA, nous vous proposons une source d'approvisionnement unique en produits chimiques, métaux et matériaux pour la recherche.

En complément, ALFA fournit également des produits en quantités Bulk à des prix très compétitifs.

Si vous recherchez des quantités plus importantes, des produits non référencés dans ce catalogue, des spécifications plus précises ou différents types d'emballages, n'hésitez pas à nous contacter.

- Il regroupe :
- ✓ des éléments inorganiques, organiques ou organométalliques
  - ✓ des éléments purs
  - ✓ des étalons
  - ✓ des étalons ICP/AA spéciaux
  - ✓ des composés à base de métaux précieux
  - ✓ des catalyseurs
  - ✓ des terres rares etc.

**Gamme Merck + Alfa Aesar > 30 000 références !**



Merck S.A. France • Division Réactifs  
5 à 9, rue Anquetil • 94736 Nogent/Marne Cedex  
Téléphone : 01 43 94 54 00/53 30 • Télécopie : 01 48 76 58 15

# SOMMAIRE



## É D I T O R I A L

- Bonne année..., par B. Sillion ..... 2

## H O M M A G E A J E A N R O U X E L

- L'apport de Jean Rouxel à la chimie, par J.-C. Bernier ..... 3
- Journée d'hommage scientifique et civil à la mémoire de Jean Rouxel, par P. Batail ..... 4
- Chimie douce : hommage à Jean Rouxel, par M. Tournoux ..... 5
- Compétitions redox dans les solides minéraux, par R. Brec ..... 8
- Chalcogénures de basse dimensionnalité : de l'unidimensionnel au bidimensionnel incommensurable, par A. Meerschaut ..... 14
- Des chalcogénures aux oxydes et aux siliciures ou la généralité des concepts de Jean Rouxel sur la liaison chimique dans les solides, par M. Pouchard ..... 19
- Jean Rouxel (1935-1998), par P. Hagenmuller ..... 22
- Jean Rouxel, une mémoire, par N. Bartlett ..... 24
- Jean Rouxel's research between chemistry and physics, par A. Simon ..... 27
- Hommage à Jean Rouxel, par P. Day ..... 31

## I N F O R M A T I O N S G É N É R A L E S ..... 32

## M A N I F E S T A T I O N S ..... 38

## A C T I V I T É S D E L A S F C ..... 41

## B O U R S E D E L ' E M P L O I ..... 44



### L'Actualité Chimique

Revue de la Société Française de Chimie  
250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris  
Tél. : 01.40.46.71.60 - Fax : 01.40.46.71.61.

## Rédaction

Rédacteur en chef : Bernard Sillion

Rédacteur en chef adjoint : Thérèse Chaudron

Secrétaire de rédaction, coordination, réalisation, mise en page : Évelyne Girard

Secrétariat : Roselyne Messal

Comité de rédaction : E. Bordes (div. Cat.), J. Buendia (SCI), J.-L. Butré, P. Caro (Cité des Sciences), M. Carréga (div. Matér. polym.), G. Chambaud (com. interdiv. Enseignement), N. Cheymol (CPGE), J.-B. Donnet (ancien président de la SFC), R.-E. Eastes (ENS), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), J.-F. Gruson (IFP), P.-C. Lacaze (div. Chim. phys.), J.-F. Lambert (div. Cat.), J.-C. Mendelsohn (Elf Atochem), R. Ouliac (Rhône-Poulenc), G. Ourisson (ULP, Strasbourg), A. Picot (Prévention des risques chimiques), A. Proust (div. Chim. coord.), D. Rutledge (div. Chim. anal.), E. Samuel (div. Chim. coord.), J.-M. Schmuck (club de jeunes), G. Schorsch (SFC), P. Vermeulin (CNRS), J.-N. Verpeaux (div. Chim. orga.), C. Viel (club Histoire), D. Vivien (div. Chim. solide).

Publication analysée ou indexée par : Chemical Abstracts, la base de données PASCAL.

## Édition

Société Française de Chimie.

Directeur de la publication : Marc Julia, ancien président de la Société Française de Chimie.

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy.

ISSN 0151 9093

Commission paritaire n° 0402 G 75884

Publicité : EDIF, Le Clémenceau, 102, avenue Georges Clémenceau, 94700 Maisons-Alfort.

Tél. : 01.43.53.64.00. Fax : 01.43.53.48.00.

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur, ou de ses ayants droits, ou ayants cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1<sup>er</sup> de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

## Tarifs 2000

L'Actualité Chimique (11 numéros par an)

### • Particuliers/Institutions

France ..... 1 100 FF

Étranger ..... 1 325 FF

### • Étudiants\*

France ..... 420 FF

Étranger ..... 660 FF

\* Sur présentation de la carte d'étudiant

• Membres de la SFC : service inclus dans la cotisation.

### Abonnement

Société Française de Chimie, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61.

Prix de vente au numéro : 120 FF

© SFC, 2000 - Tous droits réservés - Dépôt légal : janvier 2000

## Index des annonceurs

EDIF ..... Ile de couv.

Merck ..... Ile de couv.

Wiley ..... Ile de couv.

## Bonne année...

La réalisation du numéro commun CNRS-SFC « Chimie et vie quotidienne » a été pour nous à la rédaction, et j'imagine pour le lecteur, l'occasion

d'une réflexion sur la formidable accélération de la connaissance et des applications technologiques depuis 50 ans.

Qu'elle paraît lointaine l'époque où repeindre un plafond transformait l'amateur en Pierrot lunaire, l'époque où des messieurs très dignes avaient leur veste souvent constellée de pellicules, l'époque des automobiles poussives dévoreuses d'essence, avec des sièges dont le plastique glaçait le dos l'hiver ou transformait la veste en serviette humide l'été, l'époque où prendre une photo imposait à l'honnête père de famille travail de réflexion pour composer entre temps de pose et ouverture du diaphragme, l'époque où le téléphone était un objet de luxe et aller de Paris à Marseille une expédition, l'époque enfin où l'on gaspillait (en polluant l'atmosphère...) les hydrocarbures naturels pour faire de l'électricité.

Dans quel domaine la chimie a-t-elle permis le plus grand progrès : médecine, matériaux, électronique...? Il est difficile de le dire tant il est vrai que cette discipline modeste avance masquée derrière les réalisations qu'elle permet. L'œuvre de J. Rouxel à qui nous rendons hommage dans ce numéro a marqué d'une manière importante, entre autres par la notion de chimie douce, un tournant de la chimie dans le monde moderne.

Soyons donc résolument optimistes pour le futur et rêvons aux réalisations du prochain millénaire.

Le progrès scientifique n'a pas à être freiné quoi qu'en disent certains, car il est plus facile de contrôler l'effet des découvertes que de maîtriser le comportement humain, mais cela est une autre affaire...

Bonne année à toutes et à tous, tous nos vœux de bons résultats, et que la SFC devienne la grande société savante fédératrice que nous souhaitons tous.

**Bernard Sillion**  
Rédacteur en chef



## L'apport de Jean Rouxel à la chimie

Jean Rouxel, professeur à l'université de Nantes et directeur de l'Institut des Matériaux de Nantes, est considéré comme l'un des pères de la « chimie douce ». Il fut, en effet, l'un des premiers à substituer les réactions se produisant à température ambiante, soit par intercalation, soit par échanges, aux réactions par diffusion à haute température à l'état solide.

Il a, dans ce domaine, induit un courant de pensée sur la synthèse de nouveaux matériaux à partir de précurseurs solides. Ce procédé permet l'obtention de matériaux originaux dotés de propriétés électroniques spécifiques, conducteurs, semiconducteurs, etc. Jean Rouxel a notamment développé une famille de composés d'intercalation dérivés des chalcogénures. Ces derniers, obtenus à partir d'éléments dérivant du soufre, du sélénium ou des tellures, constituent d'excellents modèles pour la compréhension des mécanismes géométriques et énergétiques qui régissent les processus d'intercalation-désintercalation.

Tout au long de sa carrière, Jean Rouxel n'a cessé de développer la chimie des composés de basse dimensionnalité (feuilletés ou fibres), afin d'obte-

nir des propriétés chimiques ou physiques s'exerçant préférentiellement selon une ou deux directions de l'espace. Ses travaux ont permis de grandes avancées dans la compréhension de la liaison chimique dans les solides. Il s'est, en particulier, intéressé aux systèmes incommensurables, qui ne respectent pas une loi périodique de distribution des atomes. Il a aussi proposé un modèle de liaison chimique basé sur les « trous » et les « anti-liaisons », par opposition à la description classique d'une chimie de liaisons par association d'électrons. Jean Rouxel se préoccupait aussi des applications de ses travaux pour la mise au point de nouveaux catalyseurs, de nouvelles batteries et de nouveaux matériaux pour affichage sur écran.

Né en 1935, il a débuté sa carrière universitaire sous la direction du professeur Hagenmuller comme assistant à Rennes, puis maître assistant à Bordeaux. C'est Nantes qui l'accueille comme maître de conférences en 1963, puis professeur. Il a été professeur à l'Institut Universitaire de France depuis 1991 et professeur au Collège de France en 1996. Fondateur du Laboratoire de chimie de l'état soli-

de en 1963 à Nantes, il prend la direction, en 1988, de l'Institut des Matériaux de Nantes qui est une magnifique réalisation et qui illustre dans les faits, le rôle qu'il a joué à l'interface de la chimie, de la physique et des sciences pour l'ingénieur.

Fondateur d'une école de pensée, enseignant universitaire, chercheur et directeur de laboratoire, Jean Rouxel avait le souci de transmettre aux jeunes étudiants et chargés de recherche, sa passion de la chimie et de la physique du solide avec convivialité et humour. Soucieux du renom international de la chimie française, il avait su développer des collaborations avec nos collègues des États-Unis, du Japon et des autres pays d'Europe, collaborations dont certaines ont évolué vers de solides amitiés.

Ce numéro spécial montre les différentes facettes de l'« honnête homme » au sens français du XVII<sup>e</sup> siècle, c'est un hommage que lui devait notre communauté.

**Jean-Claude Bernier**  
Directeur du département des  
Sciences chimiques du CNRS

# Journée d'hommage scientifique et civil à la mémoire de Jean Rouxel

Vendredi 19 mars 1999, Nantes

**Patrick Batail\*** directeur de recherche CNRS, directeur de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel

La disparition brutale de Jean Rouxel le 19 mars 1998, au moment où sa stature et son rôle au sein de la communauté scientifique française et internationale se trouvaient singulièrement confortés par le double effet de son élection à la chaire de chimie des solides au Collège de France et de l'attribution de la médaille d'or du CNRS, laissaient ses collègues et compagnons scientifiques, mais aussi l'ensemble des forces de la société civile de sa région, face au devoir d'honorer la mémoire et l'œuvre scientifique d'un homme profondément attaché au service du plus grand nombre. C'est dans cet esprit que plusieurs centaines de personnes de Nantes et de beaucoup d'autres lieux se sont rassemblées sous le parrainage de Claude Allègre, ministre de l'Éducation nationale, de la Recherche et de la Technologie et autour de Madame Yannick Rouxel, des enfants et de la famille de Jean Rouxel, le vendredi 19 mars 1999, pour une journée d'hommage scientifique et civil à sa mémoire.

Edouard Brézin, président du Conseil d'administration du CNRS, a présidé une brève cérémonie de dédicace de l'Institut des Matériaux de Nantes à son fondateur ; l'IMN est

ainsi devenu l'Institut des Matériaux Jean Rouxel, conformément au souhait de ses membres ainsi que celui exprimé sous de multiples formes par un grand nombre de personnalités scientifiques en Europe et dans le monde entier.

Après l'hommage de l'université de Nantes, prononcé par le président Tanguy, la journée s'est poursuivie dans le grand amphithéâtre de l'université par un bouquet de courtes conférences prononcées par ses élèves et collègues Michel Tournoux, Raymond Brec et Alain Meerschaut, ainsi que Michel Pouchard, qui représentait aussi Guy Ourisson, président de l'Institut. Une émotion très particulière a accompagné l'expression des souvenirs, les mots d'hommage et d'amitié livrés par Paul Hagemuller, le patron de thèse de Jean Rouxel, d'abord à Rennes puis à Bordeaux et dont Jean fut le premier élève. Le sentiment de porter chacun au nom de tous une parcelle de cet hommage collectif, de fonder la mémoire de Jean dans le patrimoine de toute une communauté, s'est perpétué dans la séance de l'après-midi ouverte, après un buffet convivial et chaleureux, par Jean-Marie Lehn, qui exprimait aussi l'hommage du Collège de France, Neil Bartlett (Université de Californie, Berkeley), Arndt Simon (Max Planck Institut, Stuttgart), et Peter Day (The Royal Institution of Great Britain) qui, en une splendide et amicale harmonie, ont exprimé l'hommage de l'ensemble de la chimie, de la commu-

nauté française au monde entier. Catherine Bréchnignac, directeur général du CNRS, a alors étendu l'hommage au nom de la communauté scientifique tout entière.

La stature citoyenne de Jean Rouxel a été cernée avec justesse, émotion et amitié par Jean-Joseph Régent. L'expression de la dimension humaine de Jean au service de la mission sociale du savant citoyen a profondément touché chacun d'entre nous.

En continuité avec les hommages précédents, mêlés d'émotions personnelles confondues à l'expression des témoignages publics, les hommages prononcés par Jean-Marc Ayrault, député-maire de Nantes, le sénateur Luc Dejoie, président du conseil général de Loire-Atlantique et Jean-Luc Harousseau, vice-président du conseil régional des Pays de la Loire ont célébré la mémoire et l'œuvre de Jean dans la société, sa pugnacité à servir, proposer, anticiper, orienter.

Enfin, Jacques Descusse, conseiller, a exprimé l'hommage amical et national de Claude Allègre.

Cette journée singulière a marqué chacun de ses acteurs réunis autour de la mémoire de Jean dans une communion sans précédent, associant l'aventure scientifique, ses dimensions civile, sociale et politique, indissociables. L'Institut des Matériaux Jean Rouxel, la nécessité d'un développement durable de l'excellence instaurée par Jean en sont ainsi confortés.

\* Aujourd'hui, directeur du Laboratoire sciences moléculaires aux interfaces, CNRS FRE 2068, BP 32229, 44322 Nantes Cedex 03.  
Tél. : 02.40.37.39.51.  
Fax : 02.40.37.34.64.  
E-mail : batail@cnrs-ilmn.fr

# Chimie douce : hommage à Jean Rouxel

Michel Tournoux\* professeur

Comme beaucoup d'intervenants aujourd'hui, je suis très ému. Jean Rouxel et moi, à nos niveaux respectifs, avons fait un long bout de chemin ensemble. Nous nous sommes connus dès la fin des années cinquante. Paul Hagenmuller fut notre directeur de thèse à Rennes puis à Bordeaux. Jean Rouxel me fit venir à Nantes en 1966 pour y créer un laboratoire travaillant sur les oxydes. En 1974, la fusion de nos deux équipes permit d'atteindre la masse critique tant en matière d'effectifs que de travaux reconnus pour obtenir le statut d'unité associée au CNRS, première étape vers la création, en 1988, avec nos collègues physiciens, de l'Institut des Matériaux de Nantes, maintenant Institut Jean Rouxel.

Jean Rouxel est l'un des pères fondateurs de la chimie douce. Ce concept de chimie douce a considérablement marqué le développement de la chimie des solides contemporaine. La chimie douce s'effectue à température modérée, elle conduit souvent à des édifices métastables inaccessibles par d'autres voies. Elle se définit par opposition à la chimie du solide classique dite chimie dure qui met en jeu de hautes températures permettant une diffusion rapide des constituants, conduisant ainsi à la formation d'espèces stables. Celles des réactions de chimie douce qui s'effectuent à partir de solides ont en général un caractère topotactique. C'est-à-dire que, dans ces réactions, les liaisons iono-covalentes fortes existant dans le précurseur ne sont pas rompues. Une filiation structurale étroite existe alors entre précurseur et produit final, autorisant parfois la réversibilité qui est mise à profit dans le stockage électrochimique de l'énergie ou dans le simple échange ionique.

Les réactions de chimie douce se répartissent en deux grandes catégories : les réactions redox d'intercalation-désintercalation et les réactions acide-bases. Le procédé sol-gel qui met en œuvre des précurseurs moléculaires relève de la seconde catégorie. Jean Rouxel s'est particulièrement impliqué dans la chimie douce d'oxydoréduction, il a aussi encouragé, au laboratoire, le développement d'un type particulier de chimie douce acido-basique. Ces deux aspects qui ne sont pas sans relation seront abordés dans ce bref exposé.

Les précurseurs mis en jeu sont des solides de basse dimensionnalité. Jean Rouxel a principalement travaillé sur les chalcogénures lamellaires, les aspects géométriques et surtout électroniques des transferts mis en jeu examinant leurs conséquences sur les propriétés. Pour illustrer la chimie d'intercalation, il aimait utiliser l'image de l'insertion dans un livre, de feuilles intercalaires susceptibles d'en

modifier l'apparence physique (l'épaisseur) et d'en affecter le sens, c'est-à-dire les propriétés. Le livre constitue la structure hôte qui reçoit un invité, les feuilles supplémentaires.

Les dichalcogénures lamellaires peuvent se décrire sur la base d'un empilement de feuillets identiques faiblement liés entre eux. Ces composés sont de véritables mille feuilles chimiques candidats à la chimie d'intercalation : en effet, les faibles forces interfeuillets responsables du clivage facile, autorisent aussi l'écartement de ces feuillets par des ions ou des molécules. Le processus d'intercalation est réversible, il est possible de revenir à la situation initiale par application d'un traitement thermique, chimique ou électrochimique. Les composés d'intercalation se différencient ainsi des composés d'insertion réticulaire classiques tel l'acier austénitique qui résulte de l'insertion de carbone dans les sites octaédriques de la structure cubique faces centrées du fer. Pour jouer le rôle de structure d'accueil, un édifice doit satisfaire à des conditions d'ordre géométrique et d'ordre électronique.

## Condition d'ordre géométrique

La structure hôte doit bien sûr posséder des sites de tailles suffisantes pour accueillir l'espèce invitée. Il faut en outre pour assurer la réversibilité que soit facile la diffusion, c'est-à-dire le déplacement de l'invité d'un site à l'autre. Ce qui implique entre deux sites une fenêtre géométrique de taille suffisante ou susceptible de le devenir pendant de brefs instants en raison des vibrations du réseau. L'énergie d'activation, c'est-à-dire la barrière de potentiel qu'il faut franchir pour passer d'un site à l'autre ne doit pas être trop élevée (figure 1).

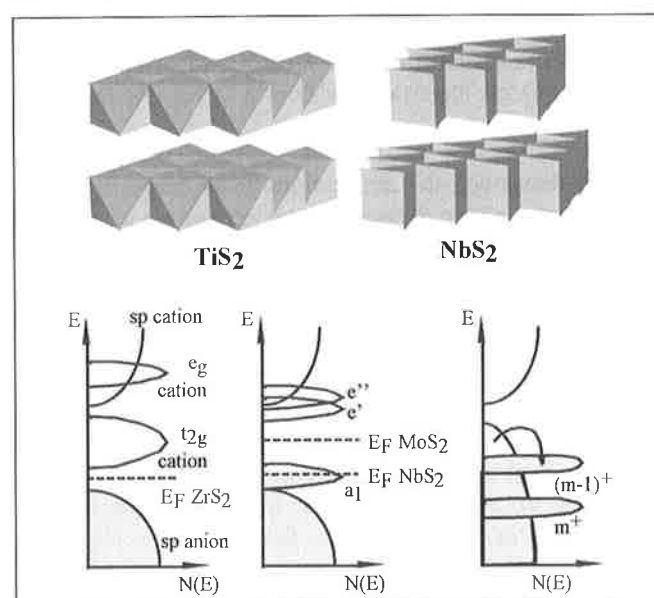


Figure 1.

\* Université de Nantes, Institut des Matériaux Jean Rouxel, 2, rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes Cedex 3.  
Tél. : 02.40.37.39.19. Fax : 02.40.37.39.95.

### Condition d'ordre électronique

Pour intercaler un alcalin, il faut que la structure d'accueil possède des niveaux d'énergie suffisamment basse pour accueillir l'électron transféré qui résulte de l'ionisation de l'alcalin.

Les composés lamellaires se rencontrent essentiellement dans la chimie des composés peu ioniques : sulfures, séléniures et tellurures. Ils sont moins fréquents parmi les oxydes. Les feuillets sont en effet le plus souvent constitués de sandwichs anion-cation-anion comportant à l'extérieur des couches anioniques identiques. Si la charge effective des anions était élevée, il en résulterait une répulsion coulombienne incompatible avec la stabilité de l'empilement.

La structure électronique des dichalcogénures lamellaires de métaux de transition évolue au sein de la classification périodique. Dans la partie gauche du tableau,  $ZrS_2$  adopte comme  $TiS_2$  une structure de type  $CdI_2$ , la coordinence octaédrique du cation implique une levée de dégénérescence  $t_{2g}$ ,  $e_g$  des orbitales d qui se situent au-dessus de la bande sp anionique.  $Zr(IV)$  ayant une configuration électronique  $d^0$  la large bande  $t_{2g}$  est vide et pourra accueillir des électrons,  $ZrS_2$  est un semi-conducteur diamagnétique. Plus à droite, le  $Nb(IV)$  en raison de sa configuration électronique  $d^1$  adopte une coordinence trigonale prismatique qui provoque une autre levée de dégénérescence des orbitales d. La bande  $a'_1$  constituée essentiellement de  $dz^2$  et située au dessous de  $e'$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ) et  $e''$  ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) est à demi remplie :  $NbS_2$  est un métal. Avec la même coordinence pour un cation de configuration  $d^2$ ,  $MoS_2$  est un semi-conducteur diamagnétique. En raison de l'augmentation de la charge nucléaire effective, l'énergie des orbitales d diminue progressivement lorsqu'on se déplace vers la droite dans la classification périodique. Celles-ci peuvent finalement recouvrir la bande anionique sp. Dans ces conditions, les orbitales d se remplissent laissant des trous au sommet de la bande de valence. En d'autres termes, le cation est réduit alors que l'anion est oxydé. Cette oxydation se traduit par la formation de paires disulfures dans les arrangements pyrite ou marcassite. Cette compétition redox entre anion et cation a été très étudiée par Jean Rouxel et ses collaborateurs. Ce sera le sujet de l'intervention de Raymond Brec alors qu'Alain Meerschaut traitera des propriétés électroniques liées à la basse dimensionnalité.

L'une des principales applications de la chimie d'intercalation à laquelle Jean Rouxel a tant contribué est le stockage électrochimique de l'énergie. Les batteries ion-lithium de grande énergie spécifique sont actuellement commercialisées pour l'application électronique portable. Dès 1970, la société Exxon a pris un brevet sur une batterie au lithium utilisant  $TiS_2$  comme matériau de positive. Jean Rouxel et ses collaborateurs travaillaient alors sur l'intercalation désintercalation de lithium, par voie chimique dans  $TiS_2$ . Ce fut le point de départ d'intenses recherches à Nantes sur les matériaux d'électrodes pour batteries au lithium. Ce sujet est toujours d'actualité à l'Institut Jean Rouxel. Divers chalcogénures ou oxydes sont utilisables comme matériaux d'électrode positive dans les batteries au lithium. Les matériaux à 3 V sont employés dans les batteries lithium-métal dans les-

quels la négative est le lithium métallique. Les matériaux à 4 V sont mis en œuvre dans les batteries lithium-ion dites encore batteries rocking-chair dans lesquelles la négative est un composé insérant le lithium à bas potentiel.

Tous les aspects de la chimie douce intéressaient Jean Rouxel. Il encouragea à Nantes le développement d'une chimie douce acido-basique originale, mettant en jeu des composés oxygénés ternaires de basse dimensionnalité. Cette chimie est en fait une sorte de cocktail entre chimie dure et chimie douce. La première étape du processus consiste en l'élaboration à haute température d'un composé oxygéné ternaire ou quaternaire d'un alcalin, souvent le potassium, composé présentant une charpente anionique bidimensionnelle. Pour pouvoir procéder à des réactions qui préservent une partie de la structure, il importe de disposer d'un solide constitué de zones au sein desquelles les liaisons sont relativement fortes et de zones dans lesquelles les liaisons sont nettement plus faibles.

La seconde étape est une réaction d'échange ionique en milieu acide, les ions alcalins sont remplacés par des protons plus ou moins hydratés. Cet acide solide bidimensionnel peut être utilisé comme précurseur dans de nombreuses réactions, certaines permettant l'exfoliation du solide et donc l'obtention de grandes surfaces spécifiques.

Certains de ces acides se prêtent à des réactions de condensation avec élimination de molécules d'eau à partir de groupements hydroxyles et augmentation de la dimensionnalité. On passe ainsi d'une structure 2D à une structure 3D.

L'échange ionique préserve la structure en couches du tétratitanate. Selon les conditions expérimentales, toutes les valeurs de x comprises entre 0 et 2 peuvent être obtenues dans  $K_{2-x}H_xTi_4O_9$ . La nature du ou des produits résultant de la thermolyse à environ 500 °C dépend de la valeur de x dans le précurseur (figure 2).

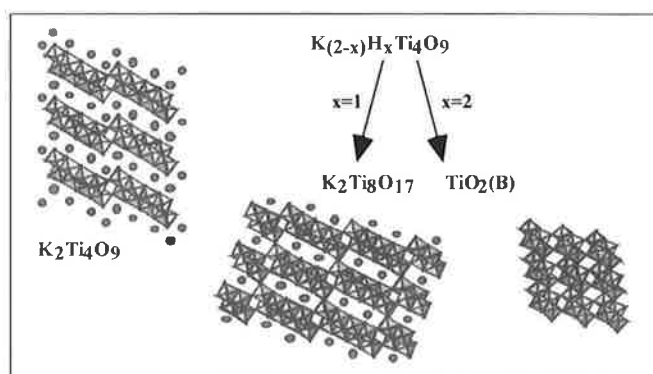


Figure 2.

Pour  $x = 2$ , le produit final est  $TiO_2(B)$  variété allotropique de dioxyde de titane dont la structure est celle de la charpente ionocovalente du bronze de Wadsley  $Na_xTiO_2$ .

Pour  $x = 1$ , le produit résultant de la thermolyse est l'octatitanate de potassium qui possède la même charpente ionocovalente que le bronze de Watts antérieurement préparé par des méthodes de hautes températures.

Pour x compris entre 0 et 1, des intercroissances entre tétra- et octatitanates sont obtenues.



Le tétratanate de potassium a une structure en couches gaufrées. Les couches sont formées à partir d'octaèdres  $TiO_6$  mettant en commun des arêtes et des sommets. Les ions potassium se situent dans l'espace intercouches. Au sein des couches, la liaison ionocovalente  $Ti(IV)-O$  est forte alors que l'interaction ionique entre la charpente anionique et le potassium ion volumineux faiblement chargé est faible. Il est possible de déterminer, en considérant leur position et la nature de leur voisin, la basicité des oxygènes d'une charpente anionique bidimensionnelle et donc de savoir quels sont les oxygènes susceptibles d'être hydroxylés au cours d'un processus de chimie douce acido-basique. Dans le cas du tétratanate, l'oxygène le plus basique est celui occupant les sommets d'octaèdres non partagés. D'importants éléments structuraux du précurseur se retrouvent inchangés dans le produit final.

Le fait que  $TiO_2(B)$  et l'octatitanate aient pour structure la charpente ionocovalente de phases de type bronzes oxygénés suggère une relation formelle entre les deux types de chimie douce :  $TiO_2(B)$  et l'octatitanate préparés par chimie douce acido-basique, peuvent en effet être formellement considérés comme résultant de l'oxydation topotactique des bronzes de Wadsley et de Watts respectivement.

Certains composés oxygénés du titane se prêtent aussi à une chimie douce d'oxydo-réduction, c'est le cas par exemple du bronze de titane au potassium qui adopte une structure de type hollandite. Il s'est avéré possible d'extraire tout le potassium des tunnels de cette phase hollandite en l'oxydant par l'eau oxygénée. Le  $Ti(III)$  est alors oxydé en  $Ti(IV)$ . A l'issue de cette réaction, de l'eau est présente dans les tunnels. Il est possible de l'éliminer par simple chauffage à  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .

La chimie douce acido-basique a été appliquée à de nombreuses familles d'oxydes à caractère bidimensionnel telles que les perovskites lamellaires. C'est à Nantes qu'ont été préparées les premières perovskites lamellaires échangeables. Elles peuvent être obtenues sous forme acide et se prêtent à toute une chimie de l'espace intercouche telle que l'intercalation d'amines. La mise en suspension du matériau intercalé dans un solvant polaire peut conduire à une exfoliation totale du solide, c'est-à-dire une exfoliation qui

s'effectue à l'échelle du feuillet individuel, conduisant ainsi à une très grande surface spécifique présentant un intérêt en catalyse hétérogène.

Un autre exemple est celui des acides phosphoantimoniés (*figure 3*). La liaison dans ces composés a un caractère covalent très marqué puisque leurs structures résultent de l'association de tétraèdres et d'octaèdres et que les éléments présents dans ces polyèdres : P et Sb sont au degré d'oxydation V. Il s'agit d'acides très forts, qui peptisent au contact de l'eau. Leurs suspensions peuvent être dosées à la burette automatique. Ces acides sont aussi de bons conducteurs protoniques. Il est possible en associant ces acides à un polymère polysulfone sulfonée d'obtenir une membrane composite dont la conductivité est comparable à celle du Nafion. La perméabilité au gaz de cette membrane composite est d'autre part plus faible que celle du Nafion, polymère fluoré coûteux utilisé actuellement comme conducteur protonique dans les piles à combustible à membrane polymère.

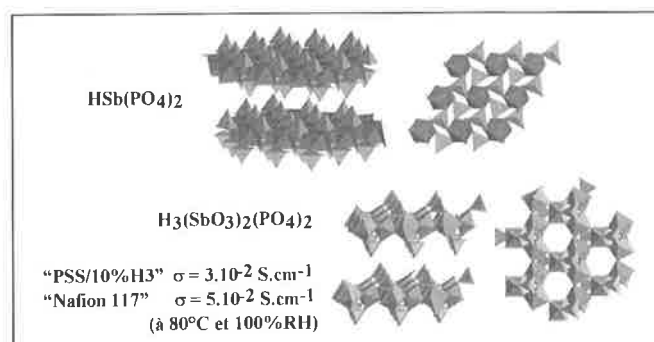


Figure 3.

Jean Rouxel, de par la qualité et la profondeur de sa réflexion scientifique a suscité un renouvellement et un enrichissement de la chimie du solide, en particulier dans le domaine de la chimie douce. La communauté scientifique nationale et internationale lui en est redevable. Je rappellerai, pour conclure ce bref hommage, le grand succès international du symposium sur la chimie douce qu'il organisa à Nantes en 1993.

Merci Jean pour tout ce que tu nous as apporté.

# Compétitions redox dans les solides minéraux

Raymond Brec\* professeur

Très tôt, Jean Rouxel s'est passionné pour les corrélations entre arrangements structuraux et structures électroniques des solides inorganiques. Suite à des études de binaires chalcogénés  $MX_n$  (M = métal de transition, X = S, Se, Te, n = 2, 3, 4 et 5) et des phénomènes physiques qui y prennent forme (instabilité électronique dans  $NbSe_3$ ), il s'est investi dans des composés ternaires et quaternaires. Son souci majeur est toujours resté la compréhension des compétitions oxydo-réductrices entre bandes de valences à fort caractère anionique et bande de conduction de nature cationique. Je voudrais, dans ce court exposé, retracer quelques-uns des aspects que nous avons étudiés ensemble dans la famille des dichalcogénures de métaux de transition.

## Classification des types structuraux des phases $MX_2$

**Dimensions 2D et 3D des édifices : corrélation entre structures cristallographiques et structures de bandes électroniques**

Le tableau I présente l'ensemble des dichalcogénures de métaux de transition avec leurs particularités structurales (voir en bas de tableau la signification des symboles utilisés) [1]. Voilà une trentaine d'années, les composés  $MX_2$  étaient essentiellement séparés en deux grands groupes, l'un de dimension 2D à gauche du tableau périodique et l'autre de dimension 3D à droite. Rappelons que par dimension deux, on sous-entend une structure qui ne présente des liaisons fortes (généralement à caractère covalent prédominant) que dans deux directions de

Tableau I.

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Oh Oh Oh	Oh Oh Oh	Oh Oh	Py Py Py	Py Ma Py Ma Py Ma	Py Py Ma Oh	Py Py Py Oh	Py Ma Py Ma Py Oh	Py Py Py Oh
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd		Cd
Oh Oh Oh	TP TP Oh	TP TP Oh TP	? Oh Oh	Py Py Py	Py? Ir-Py Py Oh	Pd Pd Oh		Py Py
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt		
Oh Oh Oh	Oh TP Oh TP Oh	TP TP Oh	Oh Oh ?	Py Py Py	Ir-Py Ir Oh	Oh Oh Oh		

Structures 2D  $M^{4+}(X_2^-)_2$

M

MS<sub>2</sub>  
MSe<sub>2</sub>  
MTe<sub>2</sub>

Sauf type Polymérique CdI<sub>2</sub> 3D

M<sup>3+</sup>(X<sub>2</sub><sup>-</sup>)(X<sub>2</sub><sup>-</sup>)<sub>1/2</sub>

M<sup>2+</sup>(X<sub>2</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub>

M<sup>+</sup>(X<sub>2</sub><sup>-</sup>)

Structures 3D Type pyrite or marcassite + Polymérique CdI<sub>2</sub>

Sauf type PdX<sub>2</sub> Pd 2D

l'espace et des liaisons très faibles (dites de van der Waals, voir plus loin) dans la troisième direction : on parle alors de lacune (ou gap) de liaison. Morphologiquement, ces caractéristiques entraînent la formation de cristaux très plats, la direction perpendiculaire aux plaquettes correspondant aux liaisons faibles : ces cristaux se clivent de façon aisée parallèlement aux feuillettes qui les constituent. Une illustration des propriétés mécaniques de ces matériaux 2D est fournie par les ardoises qui sont obtenues sous forme

plates et très fines par clivage mécanique. Les phases de dimension 3 correspondent à des liaisons fortes dans les trois directions de l'espace.

Les structures des phases 2D dérivent de l'empilement compact de feuillettes [X-M-X], le métal M étant soit en coordinence octaédrique (Oh) soit en coordinence trigonale prismatique (TP) (figure 1). La succession de ces feuillettes ...[X-M-X]...[X-M-X]... explique l'existence de plans de clivage privilégiés, puisque les anions se font face de chaque côté de la lacune de van

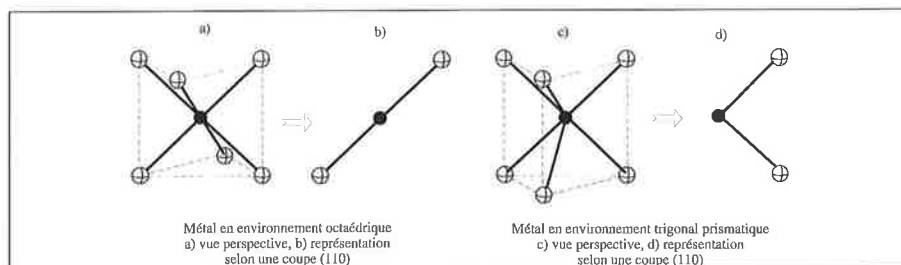


Figure 1.

\* Université de Nantes, Institut des Matériaux Jean Rouxel, 2, rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes Cedex 3. Tél. : 02.40.37.39.16. Fax : 02.40.37.39.95. E-mail : brec@cnsr-immn.fr

de Waals. Dans de nombreux cas, les phases  $\text{MX}_2$  correspondent à une structure simple constituée d'une maille contenant un seul feuillet  $\text{MX}_2$ , quelquefois deux, et plus rarement trois. Il existe quelques cas plus complexes avec un nombre de feuillets plus élevé. Rappelons qu'un très grand nombre de combinaisons est toujours possible (il s'agit du phénomène de polytypisme dans lequel on ne varie que la séquence d'empilement : on a donc à faire à un cas particulier de polymorphisme). Notons que les systèmes peuvent comporter des feuillets à cations Oh et TP, ce qui augmente le nombre de combinaisons envisageables et donc la complexité des modèles structuraux. La *figure 2* représente les structures les plus couramment rencontrées.

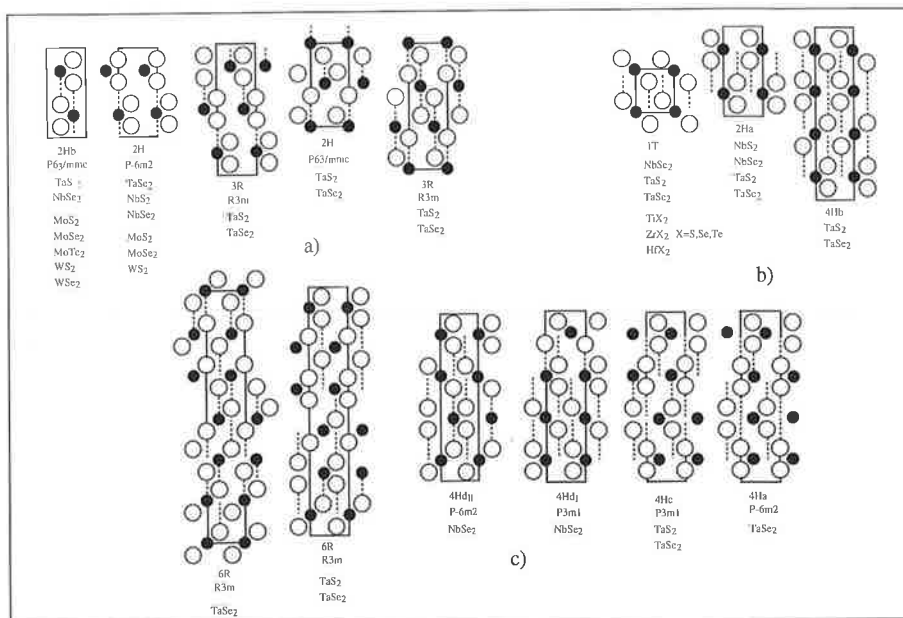


Figure 2.

### Classification des polytypes et liaisons de van der Waals

La question de la nature des liaisons faibles liant entre eux les feuillets  $\text{MX}_2$  a été posée il y a longtemps. L'une des réponses généralement admise est la suivante. Les ions chalcogénures ont une taille telle que leur nuage électronique est facilement déformable : il n'y a donc pas coïncidence entre la charge du noyau et la charge électronique qui l'entoure. Il se forme ainsi des dipôles électriques qui s'attirent mutuellement de chaque côté des feuillets, c'est-à-dire autour de la lacune de van der Waals. Ce concept peut être difficile à comprendre puisque la liaison iono-covalente M-X tend à induire, par distorsion, le même type de charge sur tous les anions, et on voit mal à ce niveau la création de dissymétrie de charge partielle autorisant la création de liaisons dipolaires. Un travail récent [2] suggère une explication plus convaincante. Les structures des phases  $\text{MX}_2$  ont été classées en trois groupes *a*, *b* et *c* (*figure 2*). Le groupe *a* correspond au cas où chaque métal a un chalcogène premier voisin d'une couche adjacente dans la direction de l'axe *c*. Le groupe *b* correspond au cas où, dans cette même direction, c'est un atome métallique qui est le premier voisin, le groupe *c* présente la coexistence des deux situations. On observe que lorsque l'élément M appar-

tient à la colonne 6,  $\text{MX}_2$  est de type *a*, à la colonne 4, de type *b* et à la colonne 5 de type *a*, *b* ou *c*. Dans un premier temps, il apparaît que les polytypes peuvent être liés au caractère localisé ou délocalisé de l'état non occupé essentiellement de caractère *d* du métal de transition M. Ainsi, les éléments 6 ne créent pas d'états délocalisés (orbitales *d* petites), si bien qu'une stabilisation maximale est atteinte par un recouvrement des paires d'électrons  $p_z$  des ions  $\text{X}^{2-}$  et des orbitales *d* du métal dans la direction *c*, d'où la position de ces atomes dans la famille *a*. Les éléments 4, au contraire, créent un état délocalisé (orbitales plus étendues), avec un maximum de densité d'états localisés au centre des triangles formés par les atomes M dans la couche  $\text{MX}_2$ . Le recouvrement maximal est obtenu quand les orbitales  $p_z$  pointent au travers de ces triangles métalliques, ce qui correspond au groupe *b*. Les éléments de la colonne 5 constituent un groupe frontière, c'est pourquoi de nombreux polytypes existent appartenant aux trois classes. Cette explication est satisfaisante, non seulement en ce qu'elle permet une classification convaincante des structures des phases  $\text{MX}_2$ , mais également en ce qu'elle révèle l'existence de liaisons faibles entre ions de deux couches adjacentes de charges de signe opposé. Il est donc possible que les feuillets  $\text{MX}_2$  soient tenus ensemble par ce type de liaison faible plutôt que celui présenté plus haut.

### Relation structure de bande et dimensionnalité

La classification des phases  $\text{MX}_2$  en deux groupes de dimensionnalité 2 et 3 correspond à un équilibre de charge différent. Pour le groupe 2D, cet équilibre s'écrit :  $\text{M}^{4+} (\text{X}^{2-})_2$ , tandis que pour le groupe 3D, il s'agit de  $\text{M}^{2+} (\text{X}_2)^{2-}$ , ou  $\text{M}^+ (\text{X}_2)^-$  (quand  $\text{M} = \text{Cu}$  et  $\text{X} = \text{S}$ ) ou encore  $\text{M}^{3+} \text{X}^{2-} (\text{X}_2)^{2-}_{1/2}$  ( $\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$ ,  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ). Bien que ceci n'ait pas été clairement rationalisé à l'origine des travaux sur les dichalcogénures, cette différence au niveau des degrés d'oxydation recouvre en réalité des rééquilibres internes de type redox entre niveaux de bandes électroniques des cations et des anions. On peut le comprendre schématiquement à partir de la *figure 3*. Celle-ci résume les différentes situations que l'on peut rencontrer dans les deux familles 2D et 3D. La *figure 3a* correspond aux phases bidimensionnelles. Le niveau des bandes de type *d* de  $\text{M}^{4+}$  se situe au-dessus de la bande de valence de caractère essentiellement *p* du chalcogène. Ceci se produit pour des niveaux *d* élevés, c'est-à-dire pour les éléments M à gauche du tableau périodique des éléments. Lorsqu'on se déplace vers la droite de ce tableau, les niveaux *d* s'abaissent considérablement. Les électrons du haut de la bande de valence présentent alors une énergie supérieure à celle de la bande *d* : il en découle un transfert de la bande *p* vers

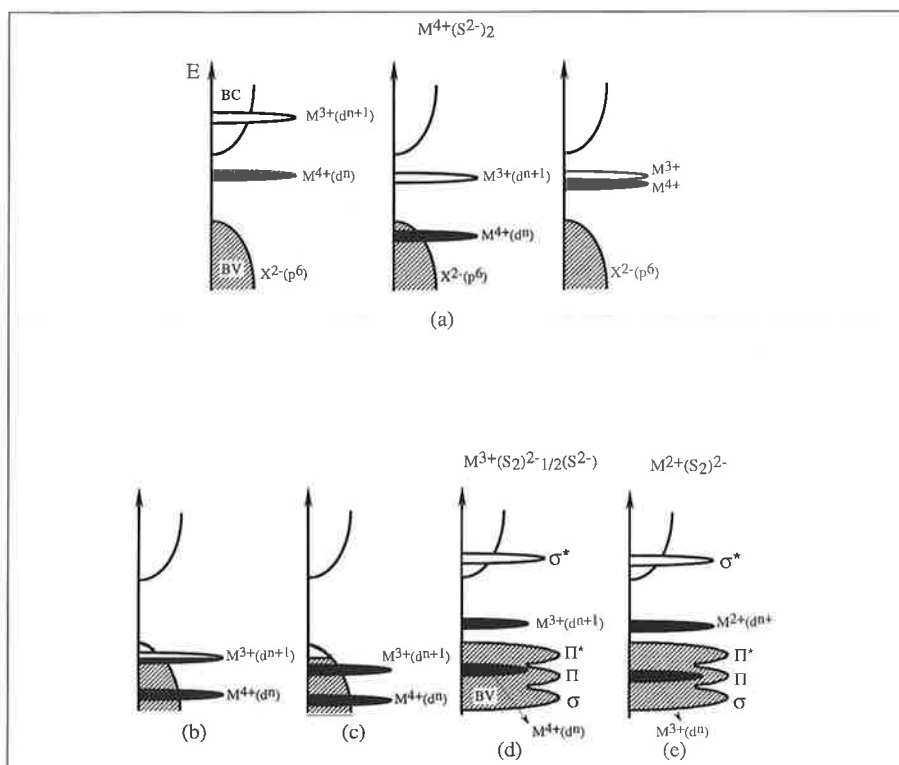


Figure 3.

la bande d, c'est-à-dire oxydation des anions et réduction des cations. Si le transfert est faible, c'est-à-dire si le niveau d accepteur n'est que légèrement au-dessous de la bande p, il se peut que la structure reste la même, avec la seule création de trous dans la bande anionique, le composé devenant conducteur de type p (figure 3b). Si le transfert est plus important, la concentration en espèces oxydées X<sup>-</sup> devient trop élevée, ce qui déstabilise la structure : une condensation des groupes X<sup>-</sup> deux par deux s'opère, et l'on obtient alors des structures 3D (voir schéma de bande figure 3c). C'est le cas des phases MX<sub>2</sub> (M = Ir, Rh, et X = S, Se) pour lesquelles la moitié des anions X<sup>2-</sup> est oxydée en dianions X<sup>2-2</sup>, le cation étant au degré d'oxydation III, et pour les phases MX<sub>2</sub> (M = Mn, Fe, Co, Ni et X = S et Se) dans lesquelles les deux anions X<sup>2-</sup> sont oxydés en [X<sup>2-2</sup>] et le cation M réduit en M<sup>2+</sup> (voir figure 4 et tableau I).

Il est clair que la condensation des anions, résultat de cette compétition redox interne et de ces transferts électroniques, induit des changements structuraux qui avaient originellement conduit à une classification des phases MX<sub>2</sub> en structures 2D et 3D, sans que l'origine de ce phénomène ait été com-

prise. Il reste maintenant à expliquer pourquoi la dimensionnalité des phases augmente avec le transfert anion → cation. Pour nous y aider sont représentées figure 4 les structures 2D de type TiS<sub>2</sub> (CdI<sub>2</sub>), 3D de type marcassite et pyrite et figure 5 la structure 3D de type IrS<sub>2</sub>. On voit clairement à partir de ces structures que la nécessité d'établir des liaisons S-S supplémentaires oblige à

lier les polyèdres [MX<sub>6</sub>] entre eux, et que cela ne peut se faire qu'en augmentant la dimensionnalité des édifices, donc leurs arrangements structuraux. Ainsi, pour permettre d'atteindre des distances inter-atomiques de simples liaisons, des basculements des octaèdres [MX<sub>6</sub>] s'avèrent nécessaires.

Observons que, même en gardant la structure de type lamellaire, des liaisons de paires ne pourraient être établies qu'au travers de la lacune de van der Waals (des distorsions trop importantes apparaîtraient pour des liaisons intra-feuillets). De nouveau ceci ferait passer la structure de la dimensionnalité 2D à 3D (disparition de la lacune de liaison dans la direction c de l'empilement). Une telle situation est effectivement observée, avec cependant des liaisons de force intermédiaire, entre anions tellurés de part et d'autre de la lacune de van der Waals dans certaines phases MTe<sub>2</sub>, de structure de feuillet lamellaire, et même entre anions d'un même feuillet. C'est ce que nous allons étudier maintenant.

### Cas particulier de certains ditellurures MTe<sub>2</sub> de la famille 3D

Entre une situation simple et bien établie présentée par les matériaux ci-dessus, avec des degrés d'oxydation

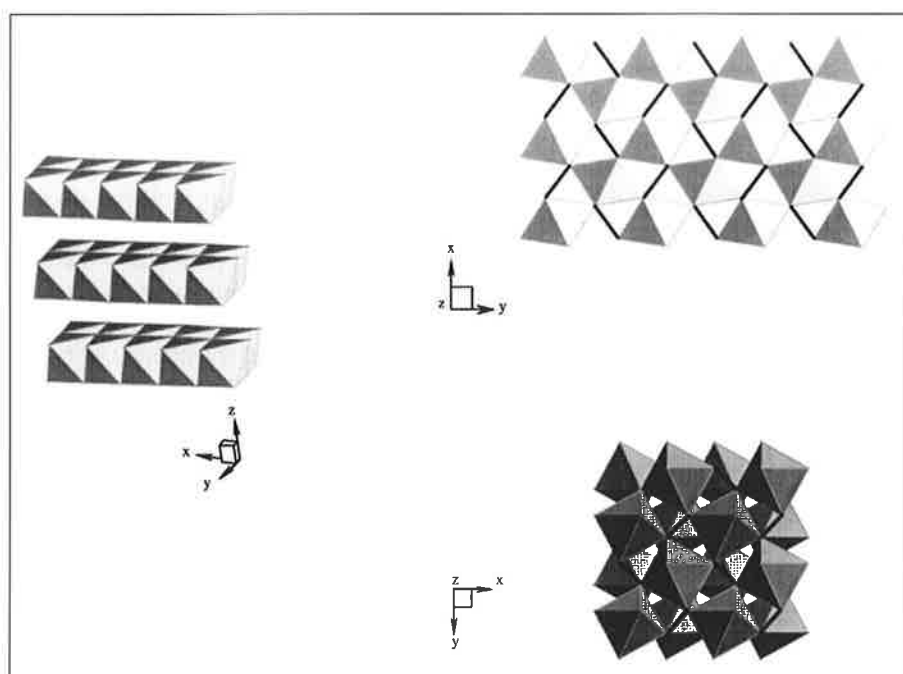


Figure 4.

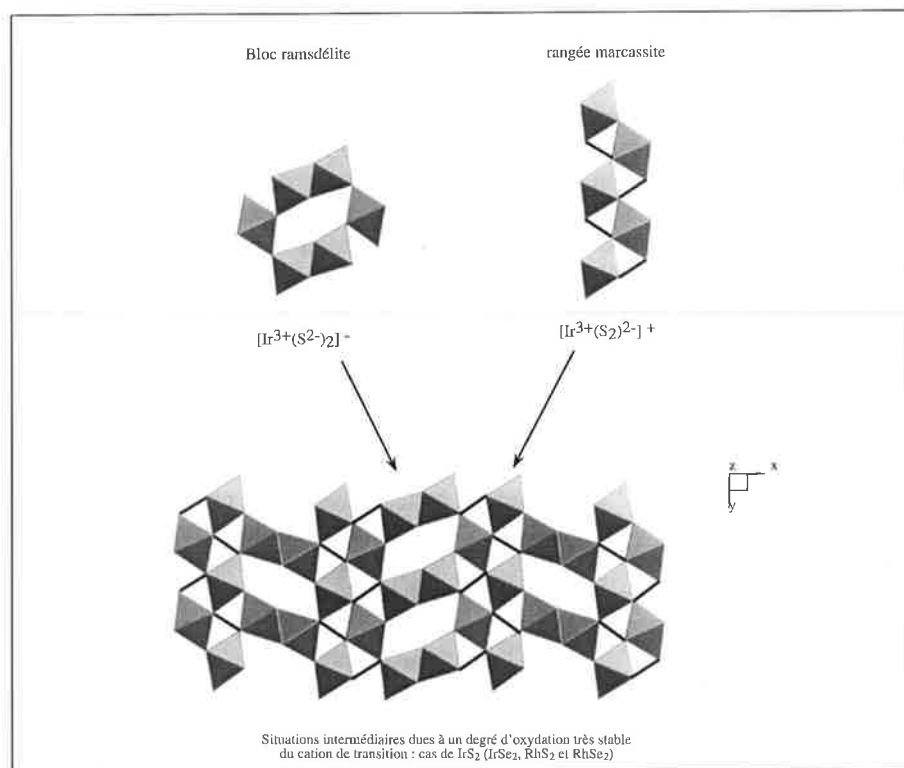


Figure 5.

bien indentifiés (IV, III ou II, voire I pour M et -II ou -I pour X), il existe des états intermédiaires avec des degrés d'oxydation fractionnaires. Le premier exemple qui ait été étudié est constitué par  $\text{IrTe}_2$  [3] qui peut être étudié à partir de  $\text{IrS}_2$  et  $\text{IrSe}_2$ . Dans ces deux derniers matériaux, les anions se trouvent, comme nous venons de le voir, aux degrés -II et -I. Le tellure, avec des orbitales plus diffuses, se comporte différemment et présente de fait un degré d'oxydation de -1,5, que l'on peut considérer comme une amphotérisation à partir des deux degrés d'oxydation -I et -II présents dans les deux chalcogénures séléniés et sulfurés. Cela se produit à partir d'une structure type  $\text{TiS}_2$ , lamellaire donc, dans laquelle des liaisons interanioniques faibles s'établissent dans la direction de l'axe c, dans et entre les feuilletts  $\text{IrTe}_2$ . Elles sont cependant beaucoup plus fortes que les forces de van der Waals précédemment décrites et correspondent à un transfert de charge important entre anions et cations. Ces distances ( $d \approx 3,5 \text{ \AA}$ ) sont exactement intermédiaires entre les distances de simple contact entre  $\text{Te}^{2-}$  (4,10  $\text{\AA}$  environ) et les distances de simple liaison rencontrées dans les paires  $\text{Te}^{-II}_2$  (2,80  $\text{\AA}$ ). L'équilibre de charge s'écrit donc  $\text{Ir}^{III}(\text{Te}^{-III/2})_2$ . Il s'agit là de ce que l'on appelle

des contacts courts liants et transférants puisque les  $2 \times -0,5 = -1$  charges manquants sur les anions ont servi à réduire le cation au degré III. On peut considérer

qu'une hypothétique phase  $\text{Ir}^{IV}(\text{Te}^{-II})_2$  serait telle que la bande anionique se trouverait au-dessus de la bande cationique d et qu'un transfert électronique a donc lieu. Une meilleure stabilité est donc attendue par l'établissement de liaisons Te-Te par l'intermédiaire des électrons célibataires portés par chaque ion tellurure oxydé. Il est rapidement apparu que plusieurs phases présentaient ces caractéristiques (voir *tableau I*). Puisque les anions liés entre eux établissent des liaisons sur l'ensemble du réseau, ce type structural a été appelé réseau type  $\text{CdI}_2$  polymérique : il est naturellement de nature tridimensionnelle.

Finalement, remarquons que ces derniers types structuraux polymériques existent également dans le cas des pyrites. Ainsi, si l'on compare les volumes de mailles d'une série de matériaux  $\text{MTe}_2$  de ce type (*tableau II*), on s'aperçoit que, si le volume de maille de  $\text{MnTe}_2$  correspond bien à ce qui est attendu, c'est-à-dire un volume de  $83 \text{ \AA}^3$ , ce volume s'effondre complètement pour  $\text{FeTe}_2$  ( $64 \text{ \AA}^3$ ) et pour les ditellurures qui suivent dans la première période de transition. Des calculs de

Tableau II - Volumes molaires et distances M-Te et Te-Te dans les pyrites tellurées.

Phase	a(Å)	Volume	$d_{\text{M-Te}}$	$d_{\text{Te-Te}}$
$\text{MnTe}_2$	6,951	83,95	2,907	2,750 3,955 4,262
$\text{FeTe}_2^*$	6,294	62,32	2,619	2,626 3,547 3,855
$\text{NiTe}_2^*$	6,374	64,75	2,653	2,650 3,592 3,904
$\text{CuTe}_2^*$	6,605	72,05	2,749	2,746 3,722 4,046
$\text{RuTe}_2^*$	6,391	65,25	2,648	2,790 3,567 3,914
$\text{RhTe}_2$	6,448	67,02	2,659	2,969 3,560 3,951
$\text{OsTe}_2$	6,397	65,45	2,647	2,830 3,561 3,918
$\text{Ir}_3\text{Te}_8$	6,411	65,88	2,653	2,883 3,568 3,926

\* Distances calculées avec la valeur idéale de 0,38

structures de bandes électroniques effectués sur le dérivé au fer ont démontré l'existence de recouvrement très significatifs, mettant en évidence l'existence de distances liantes Te-Te interpaires dans ces structures. Il apparaît donc que toutes les phases suivant  $MnTe_2$  sont des pyrites polymériques, seul le ditellure de manganèse étant une pyrite vraie.

### Cas particulier des phases $PdX_2$ (X = S, Se)

Il nous faut remarquer qu'il existe deux composés,  $PdS_2$  et  $PdSe_2$  qui pré-

sentent une structure lamellaire dans le domaine des phases 3D, c'est-à-dire à droite du tableau périodique (tableau I). Or, l'équilibre de charge observé dans ces deux matériaux ( $Pd^{2+} (X^{2-}_2)$ ) devrait, selon le raisonnement développé plus haut, conduire à des phases sinon des types précédemment décrits, du moins avec un arrangement 3D. Puisqu'il n'en est rien, c'est qu'un autre phénomène s'est produit : il s'agit de la grande stabilité de la configuration bas spin d'un ion  $d^8$  de  $Pd^{II}$  en environnement carré. La figure 6a montre comment, par rapport à une configuration octaédrique, l'orbitale  $d_z^2$  avec deux électrons appariés, est considérable-

ment stabilisée dans cette coordinence. Il n'y a alors pas beaucoup de façon d'arranger les groupements  $[PdS_4]$  plan carrés entre eux pour obtenir un édifice stable. La figure 6c montre comment le basculement des groupements  $[PdS_4]$  (semblable en cela au comportement des octaèdres dans la pyrite et la marcassite, voir figure 4) autorise l'établissement des liaisons X-X. Les unités  $[PdS_4]$  partagent des sommets d'une façon ondulée pour orienter les orbitales  $p_z^2$  qui sont perpendiculaires au plan des soufres vers les soufres des couches voisines (liaisons de van der Waals) (figure 6b). On peut à la rigueur considérer les deux soufres des deux feuilletts adjacents capant les atomes de palladium comme les deux sommets manquants d'un octaèdre qu'on aurait considérablement allongé. Ainsi se trouve expliquée l'anomalie de dimensionnalité présentée par les deux dichalcogénures de palladium.  $PdTe_2$  présente, quant à lui, une structure de type  $CdI_2$  polymérique avec un cation au degré d'oxydation proche de deux II.

### Cas particulier de certains ditellures $MTe_2$ de la famille 2D

Dans les familles de composés lamellaires  $MX_2$ , comme nous l'avons vu plus haut, les niveaux d du métal de transition constituent des bandes situées à relativement haute énergie, ce qui assure la bonne stabilité des systèmes et des degrés d'oxydation IV stables du cation de transition. La question a cependant été posée [4] si, pour les chalcogénures lourds (essentiellement les tellures) et pour les cations les moins électropositifs, des situations de recouvrement entre bande de valence de nature sp anionique et bande de conduction de nature d cationique n'étaient pas susceptibles d'avoir lieu. C'est ainsi que la série  $TiX_2$  (X = S, Se et Te) a été étudiée [4] à partir de structures de bandes qui sont représentées figure 7. Ainsi,  $TiS_2$  est un semi-conducteur, et l'équilibre des charges formelles  $Ti^{IV}S^{II}$  s'avère approprié pour rendre compte des propriétés de transport et des aspects structuraux (distances S-S  $\approx$  3,407 à 3,461 Å en accord avec la somme des rayons de

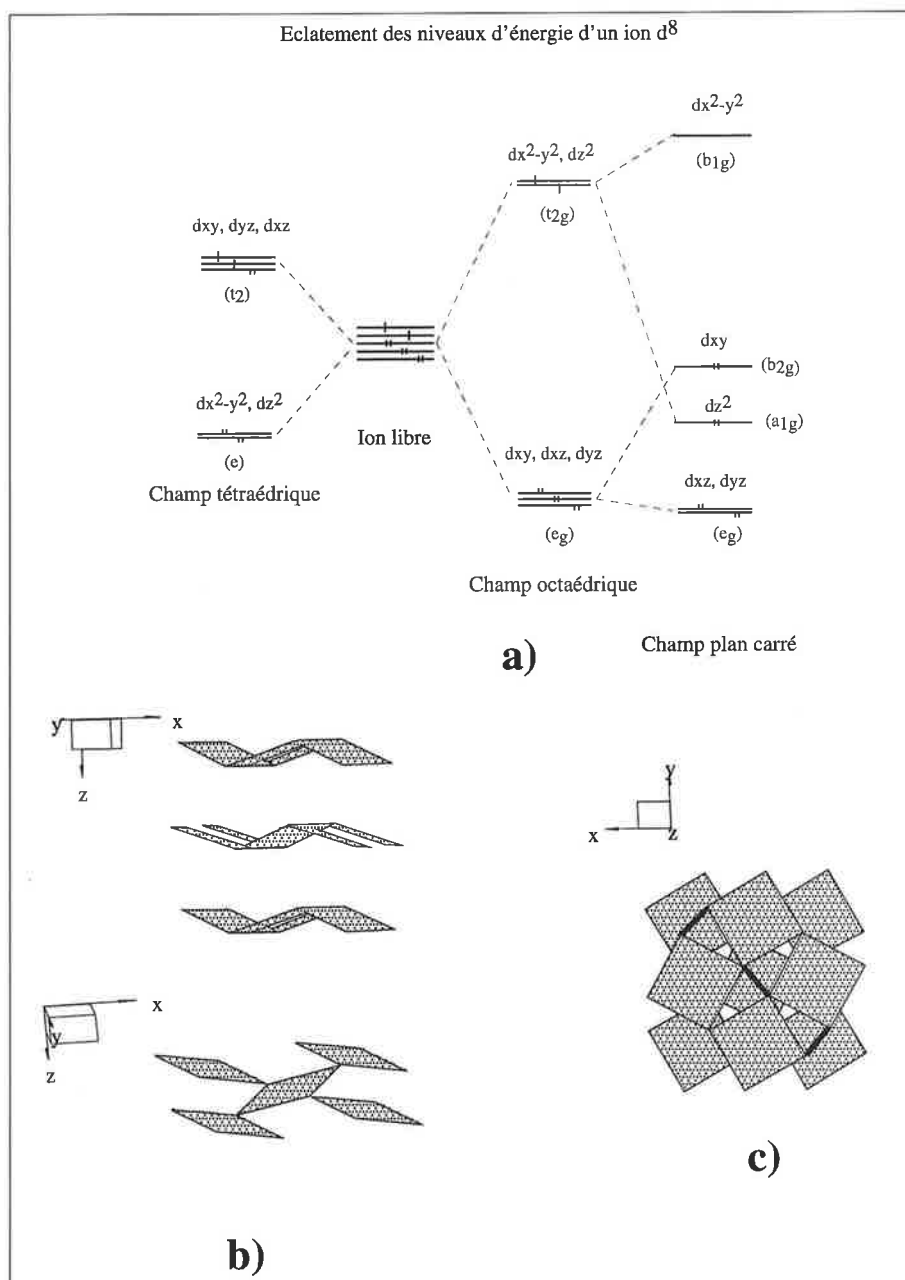


Figure 6.

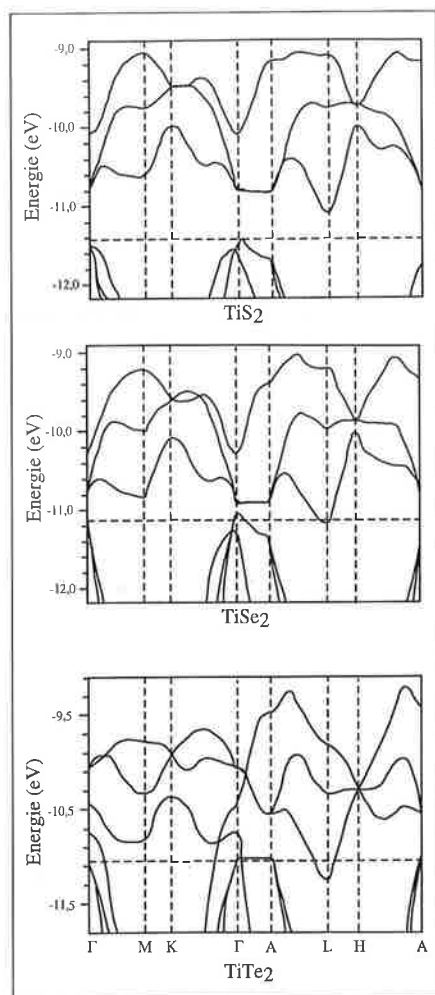


Figure 7.

van der Waals), ainsi que de la position des bandes d bien au-dessus des bandes sp.  $\text{TiSe}_2$  est lui un semi-métal et ceci correspond à une remontée importante de la bande anionique qui vient recouvrir très légèrement les niveaux cationiques. Le composé reste, en première approximation, de nature bidimensionnelle. Tout change pour  $\text{TiTe}_2$  qui est un métal et présente un important

recouvrement sp/d. Des calculs de population de recouvrement via une analyse de Mülliken ont permis de quantifier le transfert électronique  $\text{Te}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}$  en prenant  $\text{TiS}_2$  comme référence. Ce transfert est de l'ordre de 0,38 électrons par titane. L'équilibre des charges dans  $\text{TiTe}_2$  est donc  $\text{Ti}^{3,6+}(\text{Te}^{1,8-})_2$ , ce qui met bien en évidence l'oxydation très significative de l'ion chalcogénure et la réduction du titane. Consécutivement à ce transfert de charge apparaissent des liaisons Te-Te interfeuillettes comme l'attestent les valeurs des populations de recouvrement intégrées au niveau de Fermi (0,011 e-/liaison), la distance Te-Te correspondante étant de 3,775 Å pour une somme des rayons de van der Waals de 4,10 Å. Ceci démontre bien que c'est le dépeuplement des niveaux les plus anti-liants de la bande anionique du tellure qui conduit à l'établissement de liaisons Te-Te. La preuve expérimentale de ces liaisons interanioniques peut être apportée par l'impossibilité de cliver les cristaux de  $\text{TiTe}_2$ , ce qui démontre également le caractère tridimensionnel de cette phase. La situation structurale et électronique se rapproche ainsi des phases type  $\text{IrTe}_2$ , la seule différence étant un transfert de moindre ampleur. Il est tout à fait remarquable d'observer que plusieurs autres phases  $\text{MTe}_2$  présentent le même phénomène, à savoir  $\text{VTe}_2$ ,  $\text{NbTe}_2$ ,  $\text{TaTe}_2$  et  $\text{WTe}_2$  [5]. Ceci conduit à introduire dans la famille des composés 2D (tableau I) des îlots de structure 3D, de la même façon que deux îlots de structure 2D existent dans la famille 3D, ces phénomènes prenant leur origine au niveau électronique.

## Conclusion

Ainsi, partant il y a plus d'une trentaine d'années de classifications structurales peu précises en ce qui concerne la famille des dichalcogénures de métaux de transition, Jean Rouxel a su nous montrer que l'origine de ces structures devait être cherchée dans les caractéristiques des structures électroniques et, pour la grande majorité, dans les compétitions redox existant entre niveaux de bandes électroniques anioniques et cationiques. Une bonne compréhension et modélisation de ces phénomènes a conduit à bien préciser les diverses situations et à en révéler la complexité. Nous devons à Jean Rouxel de nous avoir montré le chemin, de nous y avoir accompagnés, et de nous avoir donné les outils matériels et intellectuels pour mener ce travail à bien. Merci Jean.

## Références

- [1] Jobic S., Brec R., Rouxel J., *Journal of alloys and compounds*, **1992**, 178, p. 253-283.
- [2] Sandre E., Brec R., Rouxel J., *J. Phys. Chem. Solids*, **1989**, 50, p. 801-808.
- [3] Jobic S., Deniard P., Brec R., Rouxel J., Jouanneaux A., Fitch A., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1991**, 598/599, p. 199-215.
- [4] Canadell E., Jobic S., Brec R., Rouxel J., Whangbo M., *J. Solid State Chem.*, **1992**, 99, p. 189-199.
- [5] Orion I., Rocha J., Jobic S., Abadie V., Brec R., Fernandez C., Amoureux J.C., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 20, p. 3741-3749.

# Chalcogénures de basse dimensionnalité : de l'unidimensionnel au bidimensionnel incommensurable

**Alain Meerschaut\*** directeur de recherche CNRS

Cet article fait suite à l'exposé que j'ai présenté lors de la journée de commémoration (19 mars 1999) du professeur Jean Rouxel. J'ai retracé le parcours suivi durant les trente années de notre collaboration sur la recherche de nouveaux matériaux de basse dimensionnalité. La présentation des principaux résultats respecte la chronologie des événements ; cela permet de mieux appréhender les circonstances, quelquefois heureuses, qui ont guidé notre réflexion et notre détermination dans l'avancement de ces recherches.

En chimie du solide, la notion de basse dimensionnalité se réfère à l'organisation structurale d'un matériau qui, selon le cas, peut se développer en chaînes (1D) ou en plans (2D). Il en résulte des propriétés physiques particulièrement anisotropes, et quelquefois des comportements originaux propres à cette basse dimensionnalité ; c'est le cas, par exemple, des transitions de type Peierls.

En retraçant l'itinéraire que j'ai suivi sous la direction du professeur Rouxel, les principales étapes qui le jalonnent sont associées à la découverte de nouvelles familles de composés de basse dimensionnalité. Je suivrai l'ordre chronologique des résultats, depuis mon entrée au laboratoire (octobre 1968), pour mieux appréhender les motivations, ou les concours de circonstance heureux, qui nous ont guidés dans l'avancement des recherches jusqu'à ce jour.

## Bref rappel historique

Au tout début, je fus associé à M. Spiesser qui préparait sa thèse de doctorat sur les chalcogénures de molybdène. L'obtention de monocristaux de  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$  et  $\text{Mo}_3\text{Te}_4$  permit de caractériser la symétrie cristalline de ces phases, par ailleurs étudiées de façon concurrente par nos collègues de Rennes. Une publication commune [1] a concrétisé ce travail, qui s'est arrêté à ce stade. En effet, il est tout de suite apparu qu'il fallait éviter, pour l'avenir, cette compétition fratricide entre nous ; aussi, après entente entre les deux parties représentées par les professeurs Prigent et Grandjean d'un côté et Jean Rouxel de l'autre, un « Yalta scientifique » fut conclu. Ce « gentlemen's agreement » permettait aux Rennais de poursuivre leurs recherches sur les chalcogénures de Mo et W sans toucher à Nb et Ta, et aux Nantais de s'occuper exclusivement des chalcogénures de Nb et Ta en s'interdisant Mo et W. Cet arrangement n'a jamais été mis en défaut jusqu'à ce jour. Les Rennais ont ainsi eu très rapidement leur heure de gloire avec la découverte des phases de Chevrel. Pour notre compte, la découverte de nombreux composés à onde de densité de

charge (ODC) (ex. :  $\text{NbSe}_3$ ,  $\text{TaS}_3$  monoclinique...) nous a aussi été particulièrement gratifiante.

## Les structures d'accueil : l'exemple du composé $2\text{D-NbSe}_2$

$\text{NbSe}_2$  présente une structure feuilletée où l'intercalation d'espèces hôtes peut se faire dans l'espace inter-feuillets car les liaisons inter-feuillets, de type van der Waals, sont beaucoup plus faibles que celles intra-feuillet. Cet espace, appelé communément lacune de van der Waals, présente des sites vacants de symétrie tétraédrique (2 par unité  $\text{NbSe}_2$ ) et octaédrique (1 par unité  $\text{NbSe}_2$ ). Ne s'intercalent que des espèces donneuses d'électrons ; c'est le cas des alcalins (Li, Na...), des métaux de transition, mais aussi de molécules telles les amines.

Nous nous sommes particulièrement intéressés aux métaux de transition de la première rangée (T = Ti..., Ni). Comme d'autres, j'ai constaté que les limites d'intercalation étaient déterminées par des considérations stériques et électroniques. Sur l'exemple de T = Cr, le taux maximal d'intercalation, sans

\* Institut des Matériaux Jean Rouxel, UMR-CNRS 6502, Université de Nantes, Laboratoire de chimie des solides, 2, rue de la Houssinière, 44322 Nantes Cedex 3.  
Tél. : 02.40.37.39.44. Fax : 02.40.37.39.95.  
E-mail : Alain.Meerschaut@cnrs-imn.fr



modification structurale, est de  $x = 1/3$ , avec distribution ordonnée des cations  $\text{Cr}^{3+}$  sur les sites octaédriques, définissant une surstructure de type  $a\sqrt{3}-a\sqrt{3}$  ( $1/3$  des sites disponibles sont occupés). Pour  $x = 1/4$ , la distribution ordonnée sur  $1/4$  des sites d'accueil conduit à une surstructure de type  $2a-2a$ . Par contre, pour  $x = 1/2$ , on obtient un nouveau type structural suite à un changement de coordinence autour de Nb, qui passe d'un environnement trigonal prismatique (TP) au départ (bandes  $a'_1$ ,  $e'$  et  $e''$  d'énergie croissante), à un environnement octaédrique (split  $t_{2g} - e_g$ ) pour  $\text{Cr}_{1/2}\text{NbSe}_2$  [2]. Ainsi, pour un transfert électronique supérieur à  $1e^-/\text{Nb}$ , (i.e. bande  $d_z^2$  pleine et  $e'$  progressivement remplie), la configuration TP devient moins stable que la configuration octaédrique. C'est bien ce que l'on observe quand  $x = 1/2$  avec  $\text{Cr}^{3+}$ . Cette chimie d'intercalation était très à la mode dans les années 70 car, outre la recherche de nouveaux matériaux pour cathode (intercalation de Li dans  $\text{TiS}_2$  par exemple), on cherchait aussi des matériaux supraconducteurs dans la famille des composés 2D (ex  $\text{NbSe}_2$  :  $T_c = 7,2$  K). Lors des synthèses de  $\text{NbSe}_2$  en tube scellé de silice, à partir des éléments en quantité stœchiométrique, on remarquait à chaque fois la présence d'une petite quantité de produit, d'aspect cotonneux, à l'extrémité froide du tube. Il s'est avéré par la suite qu'il s'agissait d'un nouveau composé,  $\text{NbSe}_3$ .

### En route vers les composés 1D : l'exemple de $\text{NbSe}_3$ et $\text{TaS}_3$ (monoclinique)

Une analyse chimique sommaire sur une très petite quantité de produit donnait une composition intermédiaire entre  $\text{NbSe}_2$  et  $\text{NbSe}_3$ . Une nouvelle synthèse sur la base de ce résultat a fourni une bonne quantité de ce nouveau composé, et notamment des monocristaux en forme de longs cheveux de qualité R. X convenable. L'étude aux R. X sur un monocristal a ainsi permis la détermination structurale [3]. La *figure 1a* présente la projection de la structure sur le plan (a, c). On y observe des couches constituées par l'association de chaînes trigo-

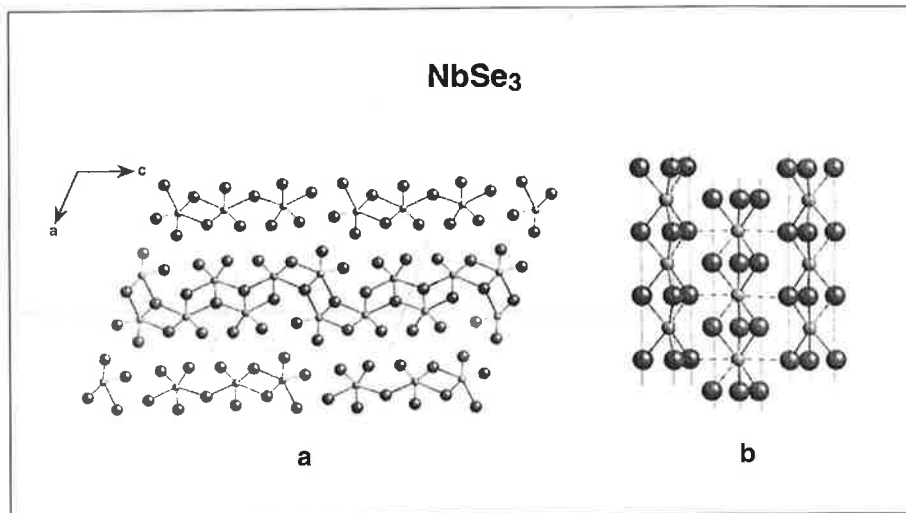


Figure 1 - a) Projection de la structure de  $\text{NbSe}_3$  sur le plan (a, c). b) Développement des chaînes trigonales prismatiques bicappées le long de l'axe b.

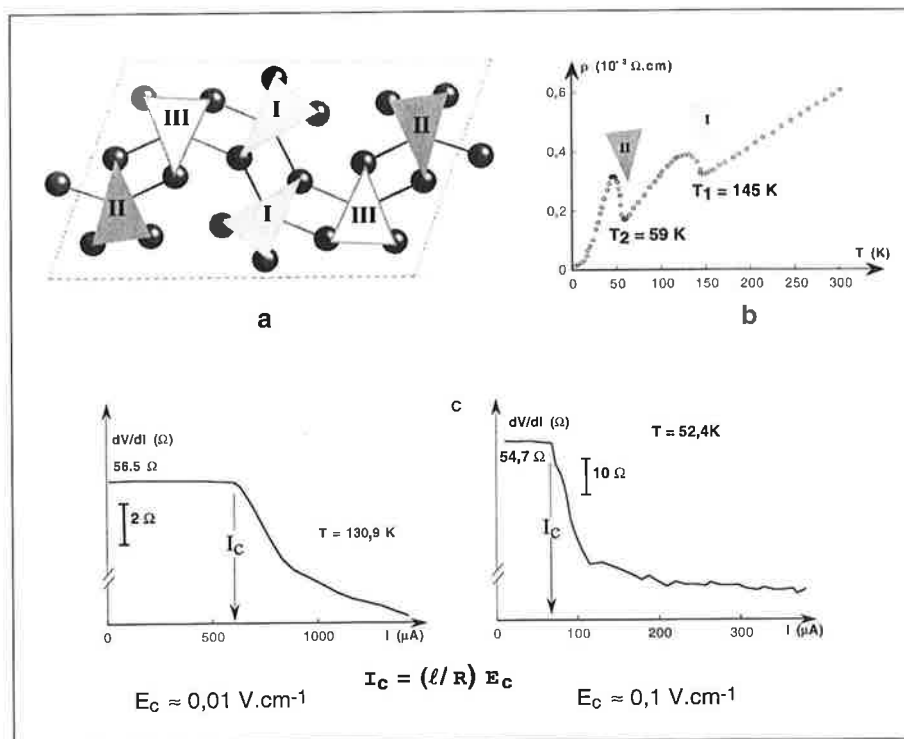


Figure 2 - a) Identification des trois différentes chaînes de  $\text{NbSe}_3$ . b) Variation de la résistance électrique en fonction de la température. c) Variation de la résistance différentielle en fonction du courant appliqué pour  $T = 130,9$  K et  $T = 52,4$  K.

nales prismatiques infinies se développant suivant la direction b (*figure 1b*). Les chaînes se connectent par les liaisons latérales Nb-Se, ce qui correspond à la coordinence trigonale prismatique bicappée autour de Nb. Il s'avère que les six chaînes TP sont identiques deux à deux en raison de la centrosymétrie ; les trois types de chaînes se différencient par la longueur de la liaison Se-Se de la base triangulaire du prisme ; les chaînes notées I, II, et III correspondent respectivement aux distances Se-Se de  $2,37$  Å,  $2,49$  Å et  $2,91$  Å (*figure 2a*). La

*figure 2b* montre la variation de la résistance électrique en fonction de la température. On note un comportement métallique sur tout le domaine de température, mais surtout deux anomalies géantes qui prennent naissance à  $T_1 = 145$  K et  $T_2 = 59$  K [4]. Par la suite, Monceau et coll. [5] ont montré que ces deux anomalies résultaient de la formation de deux ondes de densité de charge se développant sur la chaîne I ( $2,37$  Å) à  $145$  K, et sur la chaîne II ( $2,49$  Å) à  $59$  K. La chaîne III est considérée comme « isolante » puisque Nb

serait plutôt Nb +V contrairement aux deux autres chaînes avec plutôt Nb +IV si l'on se réfère à l'équilibre  $Nb^{4+} Se^{2-} (Se_2)^{2-}$ , du fait de la formation d'une paire Se-Se. Mais le plus inattendu fut d'observer, et ce pour la première fois dans un matériau, un comportement non ohmique au-delà d'un champ seuil  $E_c$ , ou courant critique  $I_c$  [selon la relation  $I_c = (1/R)E_c$ ] (figure 2c), à des valeurs très peu élevées (ex :  $E_c = 0,1 \text{ V.cm}^{-1}$ ). On a parlé dans ce cas d'un dépiègagement de l'ODC, celle-ci étant préalablement accrochée au réseau par les centres d'impuretés ou les défauts. Une fois décrochée, l'ODC se met en mouvement et contribue ainsi à la conductivité (« sliding mode »), sans toutefois atteindre la supraconductivité supposée de Fröhlich ; tout au plus retrouve-t-on la conductivité qui eût existé en l'absence d'ODC. Sans aller plus avant dans l'explication des phénomènes physiques qui passionnent toujours nos collègues physiciens, je dirais que nous leur avons fourni nombre de composés qui présentent ce phénomène. Il en est ainsi de  $TaS_3$  monoclinique, qui est isotype de  $NbSe_3$ , mais pour lequel les liaisons Ta-S sont plus ioniques que les liaisons Nb-Se (plus covalentes). Il en résulte un caractère 1D plus marqué, et un comportement semi-conducteur à basse température [6]. Les deux transitions ODC prennent naissance à plus haute température (240 K et 160 K) avec des effets

prétransitionnels plus marqués (observation de lignes diffuses sur les clichés de diffraction électronique au voisinage supérieur de la température d'apparition d'une des anomalies).

Dans le même ordre d'idées, je voudrais signaler les phases  $T_{1+x}M_{3-x}X_{10}$ , avec  $T = Fe, Cr... ; M = Nb, Ta ; X = S, Se ; x \approx 0,33$ . La figure 3 montre la projection de la structure de  $Fe_{1,33}Nb_{2,67}Se_{10}$  sur le plan (a, c) [7]. On retrouve une chaîne trigonale prismatique, absolument identique à la chaîne I de  $NbSe_3$ , et une double chaîne octaédrique où Nb et Fe se distribuent de manière désordonnée, à raison de 2 Fe pour 1 Nb. Ce désordre atomique crée un potentiel aléatoire qui localisera, à basse température, les électrons de conduction suivant la chaîne TP ; c'est ce qui caractérise une transition de type Anderson.

**Un exemple de phases typiquement 1D : la famille  $(MX_4)_nI$ ,  $n = 2, 3, 10/3$**

L'utilisation d'halogènes (Cl, Br, I) comme agent de transport est bien connue de la communauté des solidistes. J'ai principalement utilisé l'iode, car sa mise en œuvre est relativement facile et son emploi est souvent cité. Il arrive cependant que l'élément de transport participe à la combinaison

chimique et conduise, en l'espèce, à un chalco-halogénure d'élément de transition. La preuve m'en fut donnée lors d'un essai de transport de  $NbSe_3$  par  $I_2$ . Des monocristaux en forme de baguette à section carrée ont été obtenus. La présence d'iode ne fut pas subodorée tout de suite. L'étude structurale et surtout l'étude calorimétrique (DSC) m'ont éclairé quant à cette présence. Le bris de l'ampoule scellée ayant servi à l'étude DSC (chauffage jusqu'à 800 °C) sur du papier a provoqué sa brûlure, avec une coloration brun-violet caractéristique de l'iode. Tous les problèmes structuraux se rapportant aux distances, environnement (coordination)... étaient ainsi réglés. La structure, quoique très complexe, était donc parfaitement résolue [8]. La figure 4 montre la projection de la structure sur le plan (a, a) d'un composé de cette famille,  $(TaSe_4)_2I$ , de symétrie quadratique [9]. On observe des entités  $(TaSe_4)$ , telles des roues de bicyclette, qui délimitent des canaux parallèles à l'axe c dans lesquels viennent se loger les atomes d'iode. Chaque atome d'iode connecte quatre entités  $(TaSe_4)$  selon un axe d'ordre 4. La figure 5 montre le développement suivant la direction c des chaînes 1D  $(TaSe_4)$ , où le tantale exerce la coordination antiprismatique à base rectangle. Le plan rectangle correspond à 2 paires  $(Se_2)^{2-}$ . L'iode joue le rôle d'attracteur d'électrons, ce qui diminue la charge moyenne de la paire Se-Se dans son voisinage immédiat, et donc corrélativement diminue le degré

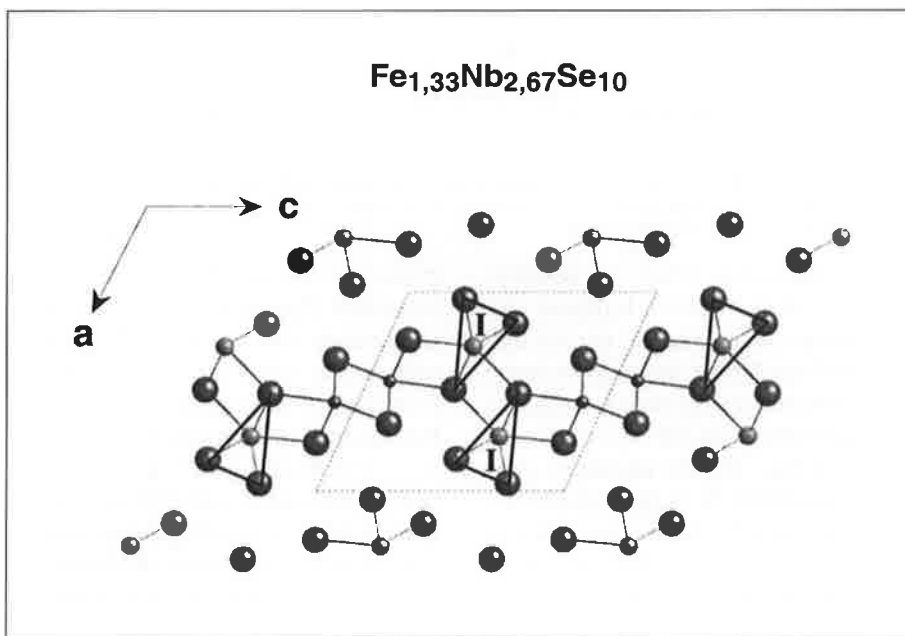


Figure 3 - Projection de la structure de  $Fe_{1,33}Nb_{2,67}Se_{10}$  sur le plan (a, c) : mise en évidence de la chaîne  $[NbSe_3]$  (de type I).

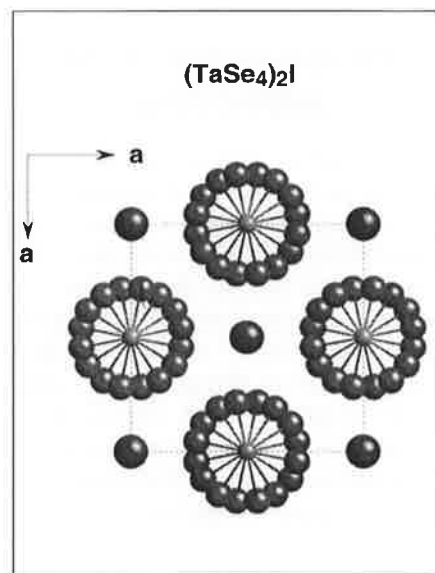


Figure 4 - Projection de la structure de  $(TaSe_4)_2I$  sur le plan (a, a).

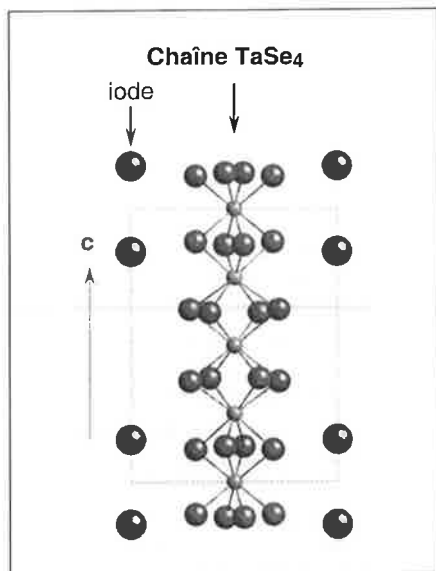


Figure 5 - Développement de la chaîne  $[TaSe_4]$  le long de l'axe  $c$ .

d'oxydation formel associé à l'atome de tantale en vis-à-vis. C'est ce principe qui fait que l'on observe une charge formelle variable sur la colonne métallique conduisant de ce fait à des phénomènes de type ODC.

L'utilisation du brome à la place de l'iode nous a permis de découvrir de très nombreuses phases nouvelles, dont l'une d'entre elles affiche un caractère 1D très marqué, avec en plus une structuration composite commensurable. Il s'agit du composé  $Nb_3Se_{10}Br_2$  [10], dont la figure 6 représente la projection de la structure le long de l'axe des chaînes. Le côté composite commensurable tient au fait que les deux entités chimiques distinctes de ce matériau, '(NbSe<sub>4</sub>)' et '(~NbSe<sub>3</sub>Br)', ont la même

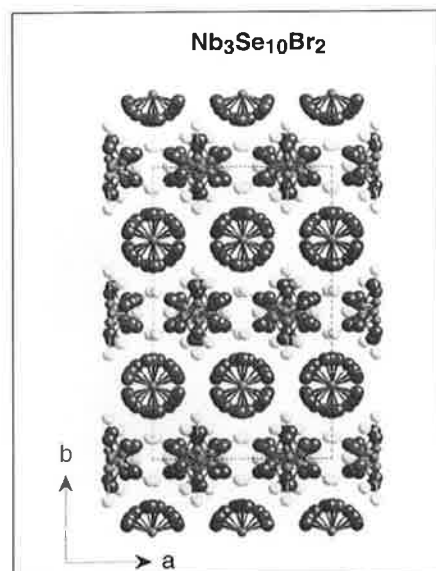


Figure 6 - Projection de la structure de  $Nb_3Se_{10}Br_2$  sur le plan  $(a, b)$ .

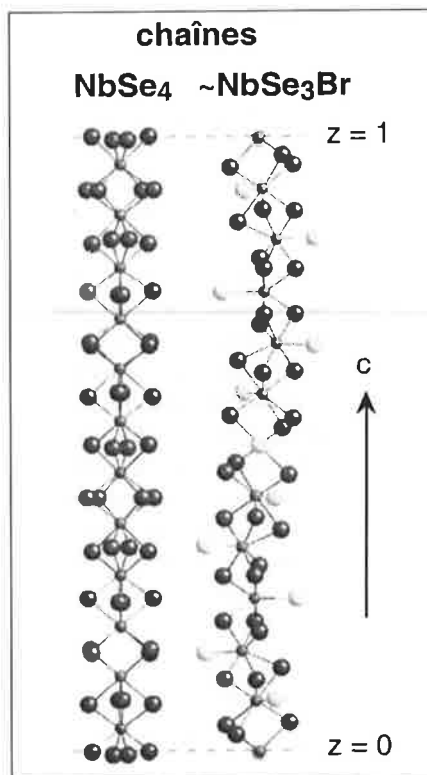


Figure 7 - Développement des deux types de chaînes,  $[NbSe_4]$  et  $[-NbSe_3Br]$ , selon l'axe  $c$ .

périodicité ( $c = 38,24 \text{ \AA}$ ). Le développement de ces chaînes suivant l'axe  $c$  est illustré sur la figure 7 ; on remarquera que la distance moyenne Nb-Nb diffère d'une chaîne à l'autre, soit  $3,17 \text{ \AA}$  et  $3,31 \text{ \AA}$ , respectivement. La distance moyenne la plus élevée s'explique par un développement en spirale le long de  $c$ . L'étude de la variation de la résis-

tance électrique en fonction de la température indique un comportement semi-conducteur ( $E_a = 0,34 \text{ eV}$ ), tout comme pour  $(NbSe_4)_3I$  ( $E_a = 0,38 \text{ eV}$ ). On peut penser que la fourchette des distances intrachaînes Nb-Nb (de  $3,10 \text{ \AA}$  à  $3,36 \text{ \AA}$ ), comparable à celle observée pour  $(NbSe_4)_3I$  (Nb-Nb de  $3,06 \text{ \AA}$  à  $3,25 \text{ \AA}$ ), est trop large pour autoriser une délocalisation électronique le long de l'axe, et donc un comportement métallique jusqu'à très basse température.

### Retour vers les structures 2D : l'exemple des composés composites bidimensionnels incommensurables

L'exemple précédent du composé composite 1D nous permet un très bon enchaînement pour parler à présent de la famille des chalcogénures composites 2D incommensurables (appelés aussi « misfits »). La structure de ces composés peut se décrire sur la base d'un empilement régulier de deux types de feuillet correspondant à des entités chimiques distinctes ; différentes séquences d'empilement ont été mises à jour (figure 8). Le caractère incommensurable tient au fait que les périodicités de deux composantes ( $MX$  et  $TX_2$ ), suivant une direction du plan (axe  $a$ ), ne sont pas dans un rapport rationnel. La nature composite, les diverses séquences ainsi que la notion

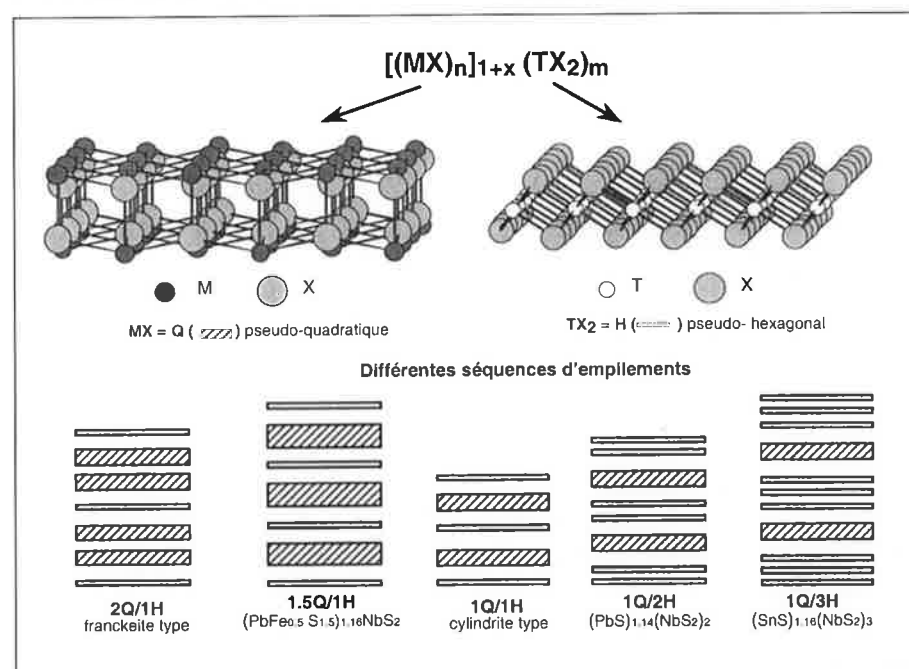


Figure 8 - Détail de la structure des parties  $[MX]$  et  $[TX_2]$  des phases misfits, et représentation schématique des différentes séquences d'empilement mises à jour.

d'incommensurabilité sont bien traduites par l'expression générale de la formulation chimique ci-après :  $[(MX)_n]_{1+x}(TX_2)_m$ , avec M = terres rares, Sn, Pb, Bi ou Sb ; T = Ti, V, Cr, Nb, Ta ; X = S, Se ;  $1,08 < 1+x < 1,28$  ; n = 1, 1,5, 2 et m = 1, 2, 3 (pour un article de revue voir [11]).

Dans tous ces misfits 2D, le feuillet MX joue un rôle de donneur d'électrons, le feuillet  $TX_2$  jouant celui d'accepteur. Très succinctement, (et de manière approximative), le comportement de type métallique est attribuable à l'entité  $TX_2$  (pour T = Ti, Nb, Ta), et les propriétés magnétiques à la partie MX (quand M = terre rare, sauf La) ou  $TX_2$  (pour T = Cr). Nous pressentons toute la richesse de ce jeu de Meccano par les multiples combinaisons possibles entre les propriétés électriques et/ou magnétiques, selon la nature des éléments M et T.

## Conclusions

Ces études de structures de basse dimensionnalité ont largement contri-

bué à jeter un éclairage nouveau quant à l'importance des caractéristiques cristallochimiques sur la détermination des propriétés électroniques les plus exotiques, telle l'ODC. A chaque étape, l'étude d'un type de structure a constitué une ouverture vers de nouvelles synthèses. Sur ce point, la force de proposition de Jean Rouxel et sa passion pour ces sujets fondamentaux ont été déterminants pour impulser cette recherche et répondre aux attentes des physiciens, avides de composés types pour l'étude de telle ou telle propriété fondamentale du solide. Jean Rouxel nous a constamment nourris de ses conseils, mais surtout, il a assuré la valorisation de nos recherches par ses nombreuses conférences et contacts avec la communauté internationale.

*J'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes collègues qui ont contribué au développement de ces recherches.*

## Références

[1] Bars O., Grandjean D., Meerschaut A.,

Spiesser M., *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **1970**, 93, p. 498.

[2] Meerschaut A., Spiesser M., Rouxel J., Gorochov O., *J. Sol. State Chem.*, **1980**, 31, p. 31.

[3] Meerschaut A., Rouxel J., *J. Less Common Metals*, **1975**, 39, p. 197.

[4] Chaussy J., Haen P., Lasjaunias J.C., Monceau P., Waysand G., Waintal A., Meerschaut A., Molinié P., Rouxel J., *Sol. State Comm.*, **1976**, 20, p. 759.

[5] Monceau P., Ong N.P., Portis A.M., Meerschaut A., Rouxel J., *Phys. Rev. Lett.*, **1976**, 37(10), p. 602.

[6] Roucau C., Ayroles R., Monceau P., Guemas L., Meerschaut A., Rouxel J., *Phys. Stat. Sol.*, **1980**, (a)62, p. 483.

[7] Meerschaut A., Gressier P., Guemas L., Rouxel J., *Mat. Res. Bull.*, **1981**, 16, p. 1035.

[8] Meerschaut A., Palvadeau P., Rouxel J., *J. Sol. State Chem.*, **1977**, 20, p. 21.

[9] Gressier P., Guémas L., Meerschaut A., *Acta Cryst.*, **1982**, B38, p. 2877.

[10] Meerschaut A., Grenouilleau P., Guémas L., Rouxel J., *J. Sol. State Chem.*, **1987**, 70, p. 36.

[11] Wiegiers G.A., Meerschaut A., *Materials Science Forum*, Trans.Tech. Pub., ed A. Meerschaut, **1992**, 100-101, p. 101.

# 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.

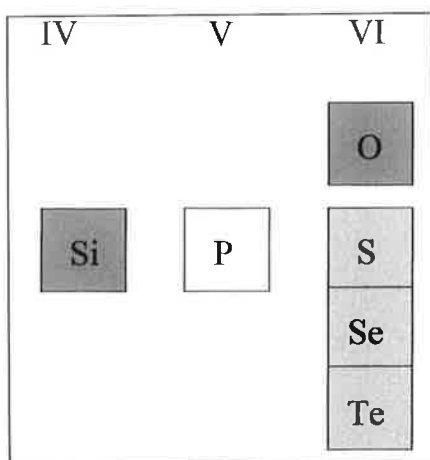
Quant à moi, et malgré mon émotion, je voudrais évoquer la grande généralité des concepts et des idées que Jean a développés au cours de sa brillante mais trop brève carrière, et qui ont irrigué de larges pans de la chimie du solide.

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'antiliant 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 tellurure d'iridium décrit par R. Brec.

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

Si je considère un chalcogénure - mais cela pourrait aussi être un oxyde tel qu'un bronze de tungstène par exemple -, avec le bas de la bande de conduction de nature métal, occupée par quelques électrons, nous avons le symétrique du cas précédent, avec un comportement métallique de type n. Comme précédemment, le bas de bande de conduction est non liant au sens métal-oxygène et le recouvrement des orbitales du métal entre elles est là encore antiliant, mais l'occupation de ces états déstabilise cette fois les liaisons du réseau.

On sait bien cependant que ces électrons peuvent se piéger dans des paires, dès lors que la structure le permet, comme la structure rutile par exemple dans  $AlWO_4$  ou  $VO_2$  ; il s'agit d'une certaine manière d'une transition qu'on pourrait appeler de type Peierls lorsque le caractère 1D est marqué, avec ouverture d'un gap au niveau de Fermi.

Mais revenons à notre bande de chalcogène. D'une manière tout à fait analogue, les trous d'antiliant peu-

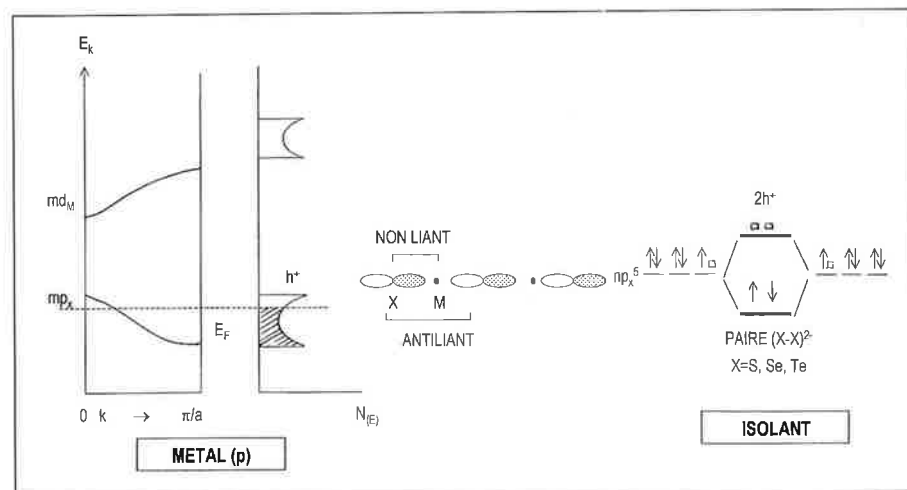


Figure 1 - La chimie des antiliaisons de Jean Rouxel (bandes de chalcogènes X).

\* 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

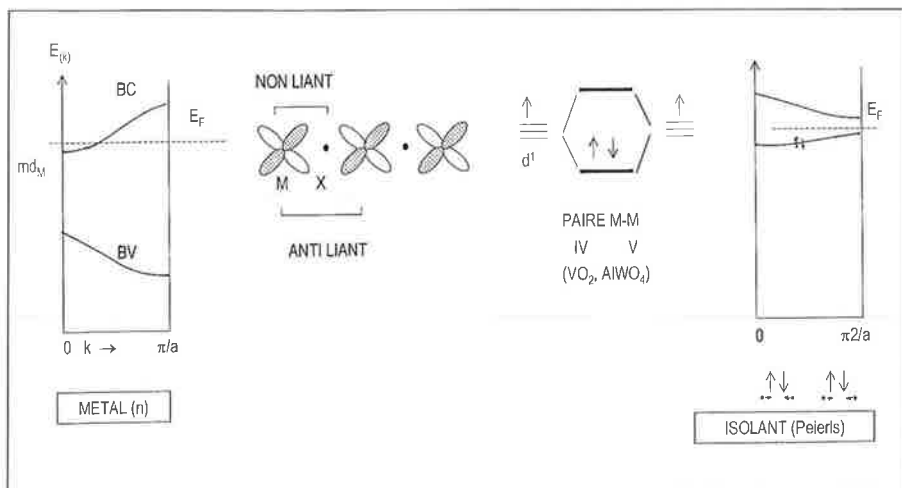


Figure 2 – Analogie trous ( $h^+$ )électrons( $e^-$ ).

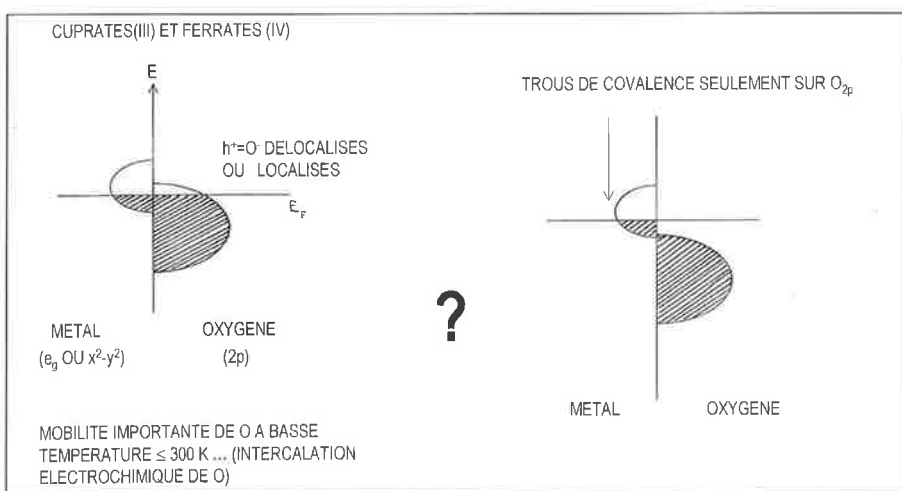


Figure 3 – Le croisement des bandes de l'oxygène et du métal est-il possible dans les oxydes ?

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<sup>-</sup> 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  $-II$ ,

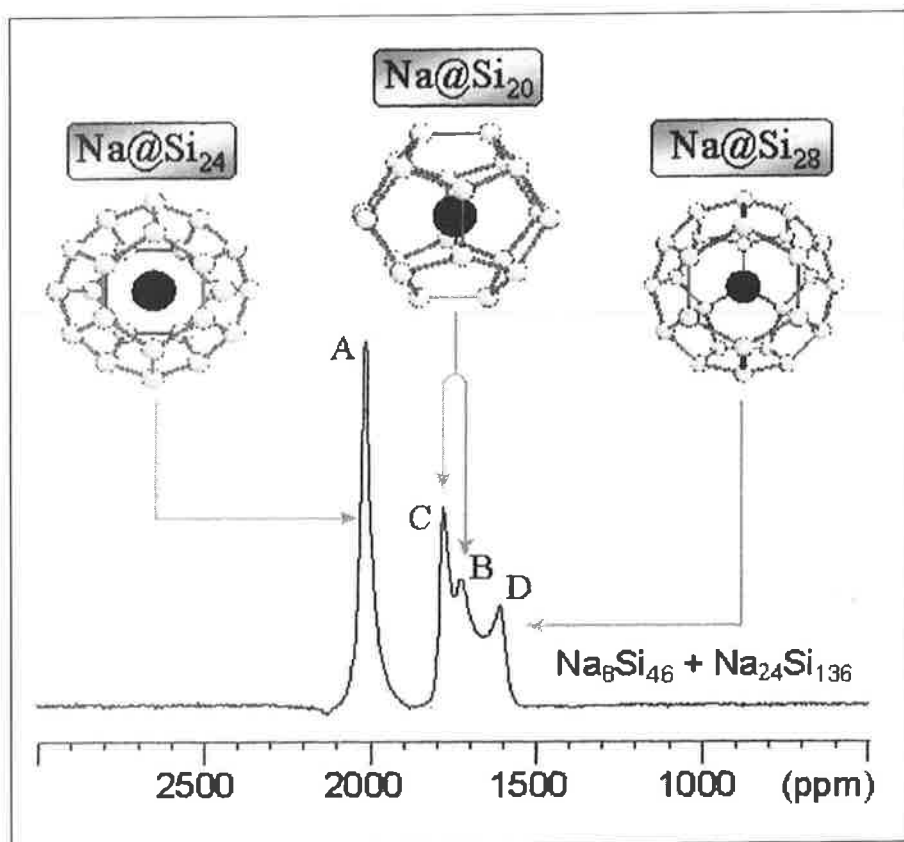


Figure 4 – Spectre RMN du  $^{23}\text{Na}$  d'un mélange des clathrates de type I et II.

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 feuilletés 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'antiliason 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...

# Jean Rouxel (1935-1998)

**Paul Hagenmuller\*** professeur

Avant toute autre chose, je souhaite remercier les très proches de Jean Rouxel qui ont organisé cette journée avec beaucoup de bonheur et telle qu'il l'eût souhaitée.

J'évoquerai ensuite l'œuvre scientifique de Jean Rouxel. D'abord ce jeune homme de 22 ans qui était venu me voir à Rennes où je m'installais avec l'enthousiasme du pionnier, m'expliquant qu'ayant le goût des sciences en raison de leur rigueur et celui du travail du fait de son éducation dans une modeste famille de cheminots bretons, il désirait faire de la recherche dans une perspective d'avenir. C'est ainsi que débuta en 1957 une thèse de doctorat sur  $\text{AlOCl}$ , matériau bidimensionnel qui avait à mes yeux le goût de la simplicité et de la versatilité dans la mesure où les trois éléments présents, Al, O et Cl, semblaient substituables, vertu cardinale pour la future chimie du solide. Tout était à découvrir : conditions de synthèse par voie sèche, stabilité thermique, structure et réactivité comparées avant et après substitution. La synthèse d' $\text{AlSCI}$  ouvrit la voie plus tard aux recherches de Jean sur les sulfures.

La thèse à Rennes fut marquée par une alternance souvent quotidienne d'enthousiasme optimiste et de réflexions critiques et parfois sceptiques. Jean Rouxel pensait que le scientifique tout en innovant doit réfléchir et procéder par développements logiques pour aboutir si possible à de vastes perspectives. La recherche scientifique française n'était pas encore assiégée à l'époque par des énarcho-technocrates bien intentionnés mais trop éloignés des réalités.

A Rennes, Les postes d'enseignement étaient attribués, en ce temps-là, par un

conseil formé des professeurs du département qui, après discussion, votaient en fonction de leur ethnie, un peu à la manière dont fonctionnait la démocratie au Ruanda à l'époque post-coloniale. On reprocha tour à tour à Jean Rouxel d'avoir refusé de changer de laboratoire pour travailler chez un collègue qui n'avait pas de thésard ou d'être trop brillant : « *il sera un jour professeur, pourquoi lui donner dès à présent un poste d'assistant ?* » Mais Jean était un homme de principe, il resta indifférent aux pressions qui ne le détournèrent à aucun moment de sa vocation et de ses convictions.

En 1960, quand la faculté des sciences de Bordeaux me proposa une chaire dotée d'un grand laboratoire, il fut de ceux, de loin les plus nombreux, qui optèrent pour le départ de Rennes. Des moyens accrus dans une ambiance plus scientifique furent à nos yeux un argument essentiel. En 1961, Jean Rouxel, assistant depuis peu, devint maître-assistant à Bordeaux, où il soutint sa thèse. Il partit en Algérie un peu plus tard. Il était à Oran lorsque furent enlevés et massacrés les Français qui y étaient imprudemment restés lors de l'indépendance.

A son retour d'Orléans où il fit la connaissance de Yannick dans un groupe de folklore breton, il fut nommé maître de conférences à Nantes, où le suivit trois ans plus tard Michel Tournoux qui venait de terminer son service de coopérant bordelais à Fort-de-France où il avait créé la première faculté des sciences antillaise.

L'université de Nantes, qui avait été la première en Bretagne, avait disparu au XVIII<sup>e</sup> siècle faute de s'avérer utile au commerce mondialiste de l'époque. Elle fut restaurée par un grand Breton d'origine alsacienne, le recteur Schmidt, directeur de l'École de Mécanique de Nantes, qui se fit élire doyen de la faculté des sciences de Rennes, dont

dépendait son école, à la faveur des querelles locales pour aussitôt demander au ministère la création d'une faculté indépendante dans Nantes libérée. Le nouveau doyen nantais me demanda de l'aider à créer une faculté jeune et dynamique.

L'œuvre scientifique de Jean Rouxel à Nantes a été évoquée ici. Elle porte sur les chalcogénures de basse dimensionnalité dans lesquels la covalence renforçait la notion de feuillet ou de fibre.

C'est à Nantes qu'est né le premier sulfure à large domaine d'intercalation,  $\text{Na}_x\text{TiS}_2$ . La crise de l'énergie en 1973 souligna l'intérêt de ces matériaux qui se prêtaient à une utilisation comme cathodes de batteries au sodium ou au lithium. Je me souviens des sollicitations dont Jean fut l'objet à l'époque et que d'ailleurs il refusa auprès d'Exxon dans le New Jersey.

Jean Rouxel consacra une part importante de son œuvre scientifique, si bien résumée dans la leçon inaugurale qu'il donna au Collège de France, aux ondes de densité de charge qui associent la densité électronique à l'arrangement atomique. Dans les composés de basse dimensionnalité, ces ondes sont discontinues et instables, elles se modifient sous l'effet d'un faible champ électrique. Le phénomène devient non linéaire au-delà d'une valeur critique du champ. Le modèle fut  $\text{NbSe}_3$  dont les fibres structurales résultaient de l'empilement de prismes droits  $\text{NbSe}_6$  à base triangulaire. Jean Rouxel attachait toujours beaucoup d'importance aux détails de structure qu'il associait à la liaison chimique : dans ce composé exemplaire, 3 chaînes furent mises en évidence avec des distances Se-Se croissantes correspondant au passage progressif du niobium +IV au niobium +V. Les électrons cédés par le niobium devenaient antiliants sur le sélénium. Les

\* ICMCB, CNRS, Université de Bordeaux 1, Château Brivazac, 162, avenue du Docteur A. Schweitzer, 33608 Pessac.  
Tél. : 05.56.84.63.25.  
Fax : 05.56.84.63.24.  
E-mail : hagen@icmcb.u-bordeaux.fr



deux premières chaînes comportaient une onde de densité de charge, la troisième était isolante.

Une autre réalisation fut la mise en évidence de composés bidimensionnels « misfit » formés de deux sous-réseaux désaccordés, par exemple  $TiS_2$  et LaS. L'empilement des feuillettes était, sauf cas particulier, incommensurable et pose de redoutables problèmes dans des espaces à plus de 3 dimensions à nos amis cristallographes. Problème aussi pour les thermodynamiciens confrontés à une révision de la notion de phase qui, à la suite de Gibbs et de Duhem, a tant rendu service aux chimistes.

Plus récemment, Jean s'est intéressé à l'influence de la structure de bandes sur des phénomènes de désintercalation chimique ou électrochimique (c'est-à-dire par oxydation avec un halogène ou par charge au sein d'un système de batterie de laboratoire). Pour les oxydes, ce sont toujours les niveaux cationiques (ou supposés tels en première approximation) qui se dépeuplent, pour les chalcogénures ces niveaux sont en concurrence, surtout vers la droite de la série 3d où les niveaux d'énergie d sont abaissés par l'accroissement de charge du noyau. Un bel exemple est donné par la comparaison de  $CuTi_2S_4$ ,  $CuCr_2S_4$  et  $NaCr_2Se_4$ . Le premier perd le cuivre (I) par oxydation du titane, le second reste stable et le troisième est désintercalé par oxydation du sélénium dont les niveaux 2pSe ont une énergie élevée. Il y a là toute une réflexion qui associe plus étroitement que jamais la chimie à sa sœur jumelle, la physique.

Dans le laboratoire qu'il créa à Nantes avec la coopération étroite de Michel Tournoux, de Raymond Brec et de beaucoup d'autres, Jean Rouxel a souvent mis l'accent sur les synthèses à basse température qui permettent, grâce à des températures et des pressions réduites, de stabiliser des édifices cris-

tallins métastables. Ces recherches l'associèrent à celles de Murphy, Whittingham et di Salvo aux États-Unis. La voie choisie par Jean était l'oxydo-réduction, celle de Michel Tournoux et d'une équipe, associée par la suite à celles de Poepelmeyer ou de Gopalakrishnan, les réactions acido-basiques. Le terme de « chimie douce » désigna dès lors un peu partout dans le monde ces recherches de basse température.

On pourrait ajouter beaucoup de réalisations à ce palmarès, par exemple l'isolement et l'étude des sulfures à couches de type  $Li_xNiPS_3$ , où 1/3 des sites octaédriques d'un réseau  $TiS_2$  sont occupés par des paires  $P_2$  ou encore les manipulations génétiques auxquelles fut soumis  $NbSe_3$ .

Jean Rouxel qui fut le fondateur de l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN) fut un grand directeur, exigeant sur le plan de la qualité scientifique, rigoureux dans l'organisation du travail mais humain et consensuel.

Il était convaincu de la nécessité pour le scientifique de se préoccuper des problèmes de société. C'est donc tout naturellement qu'il eut des collaborations industrielles. Sa démarche intellectuelle le portait davantage cependant de l'amont vers l'aval que vers l'opération inverse.

Jean Rouxel exerça pendant douze ans un magistère moral incontesté sur la chimie du solide française grâce à un double souci de qualité et d'équilibre. Je lui sais personnellement gré d'une fidélité sans faille lors de mon départ de la direction du laboratoire CNRS que j'avais créé à Bordeaux à la suite d'une loi qui après avoir connu de nombreuses exceptions d'opportunité a fini par tomber en désuétude.

Jean Rouxel est membre de l'Académie des sciences française depuis 1988, il était médaille d'or du

CNRS depuis 1997 et officier de la Légion d'honneur depuis 1998. Il était très souvent invité à l'étranger où ses conférences éclairées et solidement charpentées étaient hautement appréciées. Il était membre de l'Academia Europæa, de l'AAAS, de l'INAS et fut élu tout récemment à la Léopoldina où j'eus la grande joie d'être son rapporteur.

Jean Rouxel fut un époux et un père modèle pour ses 5 enfants. Yannick eut le mérite de lui laisser la libre disposition de son domaine réservé scientifique, puisque Jean aimait beaucoup réfléchir à ses derniers résultats, en tirer des conclusions et en préparer de nouvelles. Les deux fils que j'ai bien connus portaient à leur père un véritable culte longtemps compensé par le souci d'un plus grand libéralisme jusqu'au jour où ils comprirent que chaque âge a ses nécessités et qu'ils avaient la chance d'avoir le meilleur des pères.

Chrétien de conviction, épris de tolérance, il fut un citoyen exemplaire. Il contribua au développement de l'université de Nantes non seulement par son exemple scientifique, mais aussi en obtenant la création d'une école d'ingénieurs dans laquelle il vit à la fois une source de rayonnement et une garantie d'emplois. Nantes perd en lui un citoyen de premier plan.

Breton de vocation, européen de conviction, Jean s'intéressait vivement, entre deux méditations scientifiques, aux problèmes de son époque. Je garde le souvenir vivace de nos discussions sur les drames de la guerre, celui par exemple des familles juives déchirées ou des prisonniers soucieux de garder leur dignité dans un univers de violence et de confrontation. Homme sage et mesuré, Jean Rouxel fut aussi un témoin impartial d'une certaine époque.

Il reste présent dans nos écrits scientifiques, mais aussi dans nos cœurs.

# Jean Rouxel, une mémoire

Neil Bartlett\* professeur

Je voudrais remercier mes confrères de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux (maintenant l'Institut Jean Rouxel) pour l'invitation à participer à cette journée d'hommage à Jean Rouxel, parce qu'il n'était pas seulement un homme de science de grande classe, mais aussi, un ami particulier.

Au premier semestre de 1974, je suis resté à l'université de Bordeaux, à l'invitation de Paul Hagemüller. Au printemps, Paul a arrangé pour moi (et ma famille) une visite au laboratoire de Jean Rouxel. Paul m'a dit : « *Jean Rouxel is a nice man, he will arrange all !* ». Jean Rouxel a tout arrangé. Cette première visite à Nantes a été agréable et mémorable. Jean était impressionnant : un beau jeune homme, mais avec une rare gravité, et un intérêt fort et vaste pour la chimie. Nous sommes devenu bons amis. (La *figure 1* montre Jean comme je me souviens de lui à cette époque).



Figure 1 - Jean Rouxel (DR).

Jean a fait plusieurs visites à Berkeley où ses conférences ont toujours fait une excellente impression. Nous nous sommes rencontrés à beaucoup de conférences, spécialement aux Gordon Conferences à New Hampshire, États-Unis. A ces conférences, Jean a toujours fait d'importantes contributions.

J'espère que les mots qui suivent, montreront mon admiration pour ses travaux. Maintenant, mesdames et messieurs, je parlerai un peu de l'œuvre de Jean Rouxel, mais pour cela, il est nécessaire pour moi de parler en anglais.

From the beginning of his independent research, Jean Rouxel had a strong well-founded interest in the chalcogenides of the elements. These (chalcogenides) are frequently of low dimensionality with sheet or rod structures. Because of the weak forces that hold the sheets and rods in these structures, it is frequently possible to place other chemical species (usually as ions) between them. As his publications of the late sixties and early seventies show [1-4], Jean and his coworkers were pioneers in this **intercalation chemistry** of chalcogenides which was, early in the 70's, to be driven (by application to electrical-energy storage) into a world-wide interest, with major activities at the Exxon Research and Bell Laboratories in the United States. Indeed, this sudden

world-wide interest in the field he had pioneered must have made great difficulties for himself and his coworkers at that time.

The intercalation of species between the rods or sheets (*figure 2*) is often highly reversible, and Jean and his colleagues were soon to exploit this reversibility, by taking species out of layered materials to generate new structural forms. This is a technique known world-wide by the French name « chimie douce », largely because of the pioneering work of Jean and his coworkers. An example is the synthesis [5] by Jean Rouxel and Michel Tournoux of a new form of  $\text{TiO}_2$  (which is a metastable material).

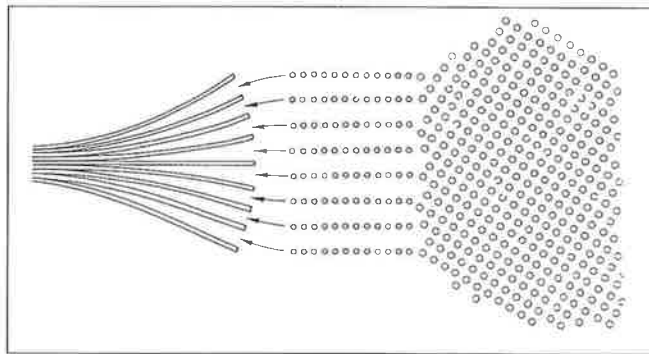


Figure 2 - Chimie d'intercalation : les feuillets de l'édifice lamellaire s'ouvrent pour accueillir diverses espèces ioniques ou moléculaires.

More recently, Jean and his coworkers pioneered chalcogenide MISFIT layer materials [6] where the rigid layer lattice of one chalcogenide is sandwiched between layers of a second material. The repeat unit of one layer is commonly **incommensurate** with the repeat structural unit of the other. The ordering of these chemically and physically different sheets, as Jean was careful to point out, is driven by **electron transfer** from one sheet to its chemically different neighbors (*figure 3*).

Electron transfer from an ion to cation was a theme often emphasized in Jean's writings. He thought deeply and widely on the reasons for the structural changes and the variation in physical properties (e.g. electrical conductor or insulator) that went hand in hand with structure and stoichiometry. He was ever asking « *Why is that so ?* » and ever attempting to find more quantitative explanations. We see some of this in what follows under **anion-cation redox competition**. Always, Jean had the underlying fundamental atomic properties of the chalcogen (s and p orbitals) and the metal (d levels) foremost in his mind, when he considered the properties (structural and physical) that a particular chalcogenide adopted (*figure 4*).

We see in *figure 5* a typical piece of Rouxel interpretation. He pointed out that  $\text{X}^{2-}$  (where X is a chalcogen atom)

\* University of California, Department of Chemistry, Berkeley, California 94720, États-Unis.  
Tél. : +1 (510) 642 7259.  
Fax : +1 (510) 642 8369.

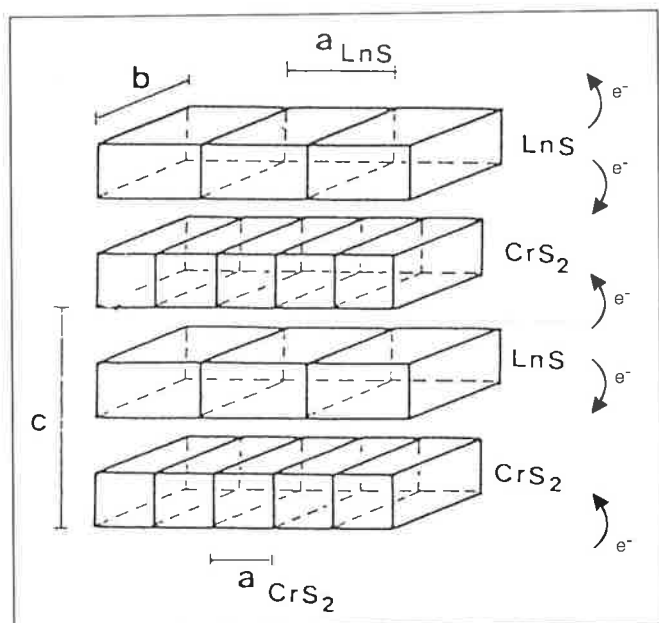


Figure 3 - Misfit compounds :  $(LnS)_1 + x(CrS_2)$  misfit compounds show an alternation of LnS slabs (pseudo-NaCl) and  $CrS_2$  ones ( $TiS_2$  type). Incommensurability occurs along  $a$ .

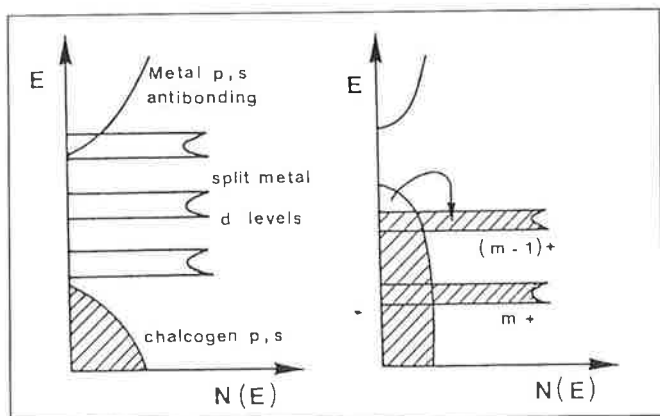
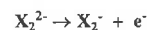


Figure 4 - Anion-cation redox competition and the formation of new compounds in highly covalent systems.

and even  $X_2^{2-}$  can provide electrons (i.e. each can be oxidized) if the metal orbital-levels are low enough in energy, or the chalcogen (s and p orbital levels) high enough. Because the top of the  $Te^{2-}$  sp band lies above the Ti d levels, but not in the case of  $S^{2-}$  the d levels are partially filled in  $TiTe_2$ , but not in  $TiS_2$ . This accounts for the metallic behavior of  $TiTe_2$  and the semiconducting character of  $TiS_2$ . Clearly, very complex behavior can occur (as Jean was careful to point out) when the top of the chalcogen (sp) band and the partially occupied d levels of the metal are degenerate (figure 4). This is the situation that occurs in  $NbSe_3$  and because this material also has an association with Berkeley through a colleague of mine in the Physics Dept. (Alan Portis) I wanted to say something about it here.

Hair-like crystals of  $NbSe_3$  were first made [7] and structurally characterized by Alain Meerschaut and Jean Rouxel in 1974. Quickly, they came into contact with a physics group at Grenoble, that included Pierre Monceau and, together, the Nantes and Grenoble groups made *dc* conductivity and other studies of  $NbSe_3$  at low temperature. These

Oxidation of  $X^{2-}$  :



Impact of the Electronegativity of X :

• as the electronegativity of X decreases the anion sp band increases in energy

$TiS_2$	$TiSe_2$	$TiTe_2$
Semiconductor	Semimetal	Metal

Reduction of  $M^{X+}$  :



• as M is further to the left in the P. T.,

• or in a higher transition series,

• the cation levels are increased in energy

and  $M^{X+}$  less easily reduced

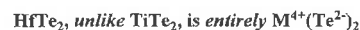
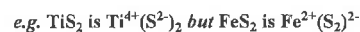


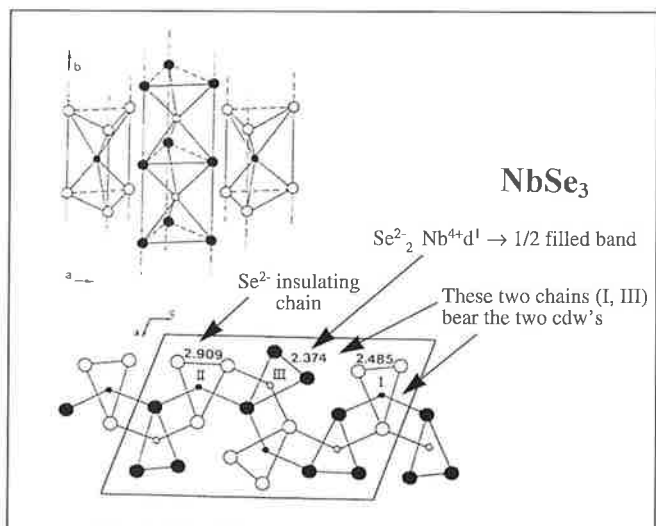
Figure 5 - Anion-cation redox competition in chalcogenides X (S, Se, Te).

studies, detailed in the 1975 papers [8, 9], revealed two puzzling low-temperature anomalies in the behavior of  $NbSe_3$ . Alan Portis takes the story from here. Evidently P. Monceau had taken  $NbSe_3$  to Berkeley to look for the microwave Hall effect. Portis was also using microwave loss in single crystals to assess electrical conductivity in an electrodeless way, and this may have been another major reason for the visit of Pierre Monceau, and for his having the  $NbSe_3$  with him. A fortuitous mistake (he applied too big an electric field), by Phuang Ong (a graduate student working with Alan Portis) led to the discovery of charge density wave sliding - a novel conductivity.

Ong and Monceau (see the Edward Edelson article [10], the first paragraph of which is excerpted here) were credited with « the discovery of an entirely new form of electrical conduction in solids... », « whilst studying a new metal that had been synthesized in France the year before ». Alain Meerschaut and Jean Rouxel were coauthors of the paper announcing this discovery [11]. Indeed, without their synthesis, and the initial collaboration with P. Monceau, this discovery would not have occurred. The Ohm's law departures associated with sliding charge density waves below 145 and 59 K have been correlated with the structure. Evidently easy sliding is especially associated with incommensurate charge density waves, such as occur in  $NbSe_3$ . Figure 6 shows the structure and the probable association that the different chains of the structural unit have with the charge density waves.

What I have had to say has touched on only a few of the new things that Jean Rouxel did for chemistry. He was a scholar, an innovator, and a persuasive leader in this discipline. His impact, worldwide, will be much missed.

Quand Jean Rouxel est arrivé à la nouvelle université de Nantes, en 1963, il n'y avait rien pour la chimie du solide. Lors de ma deuxième visite, en juin 1990, j'y ai trouvé le nouvel Institut de Physique et Chimie des Matériaux. Je



**Figure 6** - Anion-cation redox competition. Structure of niobium triselenide : top : adjacent [NbSe<sub>3</sub>] chains are displaced by b/2 ; bottom : the three types of NbSe<sub>3</sub> chains.

crois que cet institut est le propre mémorial de Jean Rouxel. C'est magnifique. C'est un laboratoire de toute première classe mondiale. Mais c'est aussi, parmi les autres, une splendide réalisation de Jean Rouxel.

## Références

- [1] Danot M., Le Blanc A., Rouxel J., Les composés intercalaires K<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1968**, 8, p. 2670-2675.
- [2] Le Blanc A., Danot M., Rouxel J., Sur l'insertion de métaux alcalins, dans la structure CdI<sub>2</sub> du disulfure d'étain, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1969**, 1, p. 87-90.
- [3] Rouxel J., Danot M., Bichon J., Les composés intercalaires Na<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>. Étude structurale générale des phases Na<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub> et K<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1971**, 11, p. 3930-3935.
- [4] Bichon J., Danot M., Rouxel J., Systématique structurale pour les séries d'intercalaires M<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub> (M - Li, Na, K, Rb, Cs), *C.R. Acad. Sc. Paris*, **1973**, 276, p. 1283-1286.
- [5] Rouxel J., Tournoux M., Chimie douce with solid precursors, past and present, *Solid State Ionics*, **1996**, 84, p. 141-149.
- [6] Rouxel J., Meerschaut A., Wiegers G.A., Chalcogenide misfit layer compounds, *J. Alloys and Compounds*, **1995**, 229, p. 144-157.
- [7] Meerschaut A., Rouxel J., Le sélénure NbSe<sub>3</sub> : obtention et structure, *J. Less-Common Metals*, **1975**, 39, p. 197-203.
- [8] Haen P., Monceau P., Tissier B., Waysands G., Meerschaut A., Molinie P., Rouxel J., *Proceedings of the 14th International Conf. On Low Temp. Physics, Otaniemi, Finland, summer 1975* (North Holland, Amsterdam, 1975), vol. 5, p. 445.
- [9] Haen P., Monceau P., Tissier B., Waysand G., Meerschaut A., Molinie P., Rouxel J., Comparison between electrical conductivity of multilayered NbSe<sub>2</sub> and TaS<sub>2</sub> and filamentary compounds NbSe<sub>3</sub> and TaSe<sub>3</sub>, *P.D.L. International Conf. San Juan, Puerto Rico*, Dec. 1-3, **1975**.
- [10] Edelson E., Another kind of conductivity, *Mosaic* (N.S.F., États-Unis), **1984**, 15, p. 26.
- [11] Monceau P., Ong N.P., Portis A.M., Meerschaut A., Rouxel J., Electric Field Breakdown of Charge - Density - Wave - Induced Anomalies in NbSe<sub>3</sub>, *Phys. Rev. Letters*, **1976**, 37, p. 602-606.

# Jean Rouxel's research between chemistry and physics

Arndt Simon\* professeur Dr

Jean Rouxel was a very personal friend, and therefore I am grateful to be invited to this event in his memory, and to say a few words.

It is great when you mention a scientist's name and everybody is immediately reminded of a landmark that this person has set and, vice versa, you mention the landmark and it is associated with this person right away. When mentioning the name Jean Rouxel the term « chimie douce » comes to mind, and this in a very special sense, as it refers to an important field of research he shaped, but also reflects on him, this very gentle personality. It is with satisfaction to see how in our noisy days this quiet and gentle man came to great honours personally and was able to create an institute which became a world class centre of solid state chemistry.

The work of Jean and his institute which now carries his name is well known and highly respected in Germany. Numerous young chemists from my country were attracted to join the institute as postdocs ; I am happy that my son did so. Quite a number of them went into academia, and in a Europe growing together they will benefit from the open door that this institute offered them. Jean had a love for Germany and took great interest in its historical and present development. And he had a very good knowledge about German chemists and their work. We frequently asked his advice, and his thorough statements were of great help whenever we had to make decisions for universities or the Max-Planck Society.

Jean and I met for the first time 25 years ago. There were many occa-

sions to see each other on conferences and mutual visits. We shared ideas and had fun in learning about new results, however, our real scientific cooperation started late, actually five years ago, when he came to Stuttgart as a Humboldt awardee. We always had a common interest in structure property relations. Without going into any detail, I should like to sketch the columns on which Jean's research into this borderline field between chemistry and physics rested.

In the Hund-Klemm lecture on « Electronic factors for the design of low-dimensional solids » which Jean gave in our institute, he illustrated one very strong column, namely his comprehensive interest in low-dimensional systems [1]. When giving his inaugural lecture in the Collège de France, he used the comparison with a book. The single pages are firmly kept in place, however, their mutual contact is loose, and one can put additional papers between the pages. The more accurate term for putting papers between the pages is intercalation, and just one example [2] out of a large number of publications which deal with the insertion and withdrawal of atoms in low-dimensional structures and the rationales behind may be taken as a representative. Intercalation reactions form the second column. A paper between the pages, if it is too large, will stick out, however, in a crystalline solid a misfit will occur, and the rigid substructures will influence each other. This leads to the third column, that of structural misfit [3].

Last, but not least, another strong column adds to the three others which does not seem to be related to them on first sight, but in fact is intimately related. The individuals in a community have to arrange with each other : as the

substructures have to adjust for a certain mechanical misfit, they also have to seek an electronic balance. The last column to be mentioned is the cationic-anionic redox competition [4].

Let me cast this view into a picture with the different columns I mentioned (figure 1), and in the following exemplify this picture by focussing on one

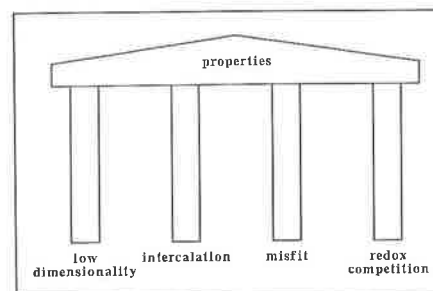


Figure 1.

special property, superconductivity. Before entering this topic, a general remark might be appropriate. Many of us will have made the experience that we think about independent problems and then all the sudden realize that it is one and the same problem. Reading through Jean's publications there are all these logic steps from insight to insight. But there are also starting points which seem to bear no relation, and it is only afterwards that we realize seemingly remote views to coincide. The same is obviously true when one seeks for an understanding of superconductivity. The starting points that I shall illustrate seem to bear no relation whatsoever with the actual phenomenon. The ideas to be briefly outlined are of a very early origin.

The discovery that light comes along in small energy packages, so is of a quantized nature, started quantum theory in 1900. Figure 2 shows Max Planck's famous formula in his own handwriting. In spite of its revolution-

\* Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstrasse 1, Postfach 80 06 65, D-70506 Stuttgart, Allemagne. Tél. : +49 (711) 689-1640. Fax : +49 (711) 689-1642.

$$E_U = \frac{2kU^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Figure 2.

ary character which changed science dramatically, the formula is based on classical grounds, for example, on the assumption of an ether. Nearly 25 years later a great Indian physicist, Satyendra Nath Bose, suggested a new approach to derive Planck's formula without those traditional assumptions that Planck had used. Albert Einstein translated the manuscript into German for publication in « *Zeitschrift fuer Physik* » [5], and he got himself heavily involved in the matter. Einstein generalized the theory extending it from radiation to the quantized behaviour of a gas. In his lengthy publications [6] on a quantum theory of monoatomic ideal gases, Einstein claims that an increasing density of the gas leads to the consequence that an increasing number of atoms will enter **one** quantum state, a state without kinetic energy. Normally, a gas loses its volume when it condenses. Here it condenses into a state of zero momentum.

Again, much later, in 1938, Fritz London thought about the consequences of Bose-Einstein condensation [7]. The essence of his treatment was that the condensation leads to a phase change at a critical temperature. If there is a fraction of particles - in a gas or in the electron gas of a metal - which have zero velocity, then in Bose-Einstein statistics the fluidity or conductivity approaches infinity below this critical temperature. In a very careful way, he points out that this could be a possible explanation for superfluidity and superconductivity.

Now a chemist, Richard Andrew Ogg, had **the** idea 8 years later [8]. Photons are spin-free, and they obey Bose-Einstein statistics. How can the conduction electrons in a metal be made spin-free in order to obey the same statistics ? They need to form pairs with opposite spins. Ogg claimed to have found superconductivity up to 190 K in quenched metal-ammonia solutions (back in 1946 !). His results, however, could not be reproduced by others and he was much teased for his idea. Sad enough, he found a tragic end by committing suicide.

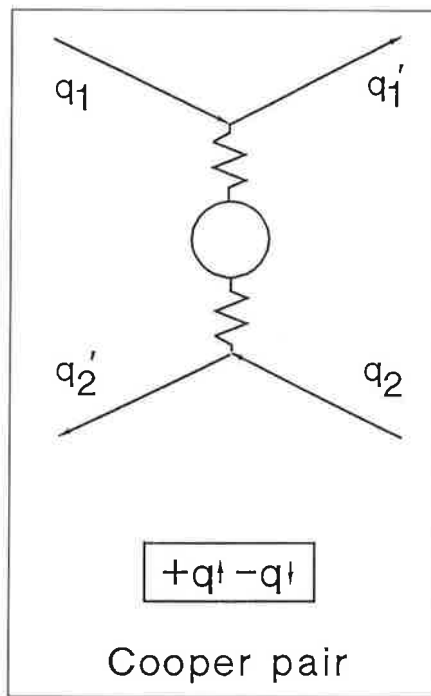


Figure 3.

The paired state was then forgotten and rediscovered 10 years later by Cooper, hence it is now called Cooper pair. An electron represented by its momentum  $q$  is coupled with another one through the lattice of the superconductor (figure 3). In the theory of Bardeen, Cooper and Schrieffer, the interaction occurs via lattice vibrations, phonons [9]. The ground state of superconductivity is characterized by the fact that the momenta  $q$  and  $-q$  cancel. The pair has zero momentum (zero velocity) and the two spins compensate each other. Such pairs, whether preformed or forming upon cooling obey the criteria for Bose-Einstein condensation as worked out in London's paper.

Of course, the physicist's model does not tell anything about the chemical ingredients for a metal to become a superconductor. The logo of an empty sphere (sometimes filled with a plus sign to indicate the positively charged atomic cores) is the only hint to chemistry, hence there is no chemistry in the model. Yet, the formal description of the Cooper pair bears some similarity to the formal description of a chemical bond. When we draw a line between two atoms A and B in a two-centre bond, this represents two electrons with opposite spins and net momentum zero as these electrons are localized in the bond. Is there any connection between superconductivity

and a tendency of conduction electrons for pairwise localization in a bonding, nonbonding or antibonding configuration which results in a pairwise attractive interaction ?

Let me illustrate the basic idea [10] which Jean and I shared and frequently discussed, and let me first introduce our model system (figure 4). The structure of  $Y_2Br_2C_2$  is closely related to many of Jean's low-dimensional solids. Double layers of rare earth metal atoms offer voids for the accommodation of  $C_2$  units, and these layers are sandwiched by halogen atoms. The characteristic structural element is a slab of atoms stacked upon one another and glued together via van der Waals bonds.

$C_2$  units in a solid are known to every chemist from calcium carbide, the former main source of acetylene. Indeed, the solid contains a triply bonded  $C_2^{2-}$  ion with  $d_{C-C} = 120$  pm. The larger C-C distance in yttrium carbide bromide  $d_{C-C} = 128$  pm comes near to a double bond distance in agreement with a reasonable distribution of electrons between the atoms according to  $Y^{3+}Br_2C_2^{4-}$ , described as in an ethenide. These assignments are easily verified in an extremely simplified view of the chemical bonding of the  $C_2$  units in these solids (figure 5).

When combining two carbon atoms, their s and p orbitals mix to form eight bonding or - marked by an asterisk - antibonding orbitals. In addition to the eight carbon electrons, there are two more in the case of  $CaC_2$  and four more with the layered carbide bromide, leaving three and two antibonding states unoccupied, according to a triple bond and a double bond, respectively. So far, everything looks much the same in both cases. However, there are dramatic differences, and again we get right into the heart of Jean's extended work on cation-anion redox systems.

In the case of  $CaC_2$  the two electrons in the highest occupied orbital stay with the  $C_2$  unit, they are strictly localized and, hence,  $CaC_2$  is a colourless insulator. However, in the case of  $Y_2Br_2C_2$  empty d states of the metal lie near to the filled  $\pi^*$  allowing for a backdonation of electrons from the  $C_2$  units to the metal atoms which results in an electronic delocalization, bronze-like colour and metallic behaviour. Mind,

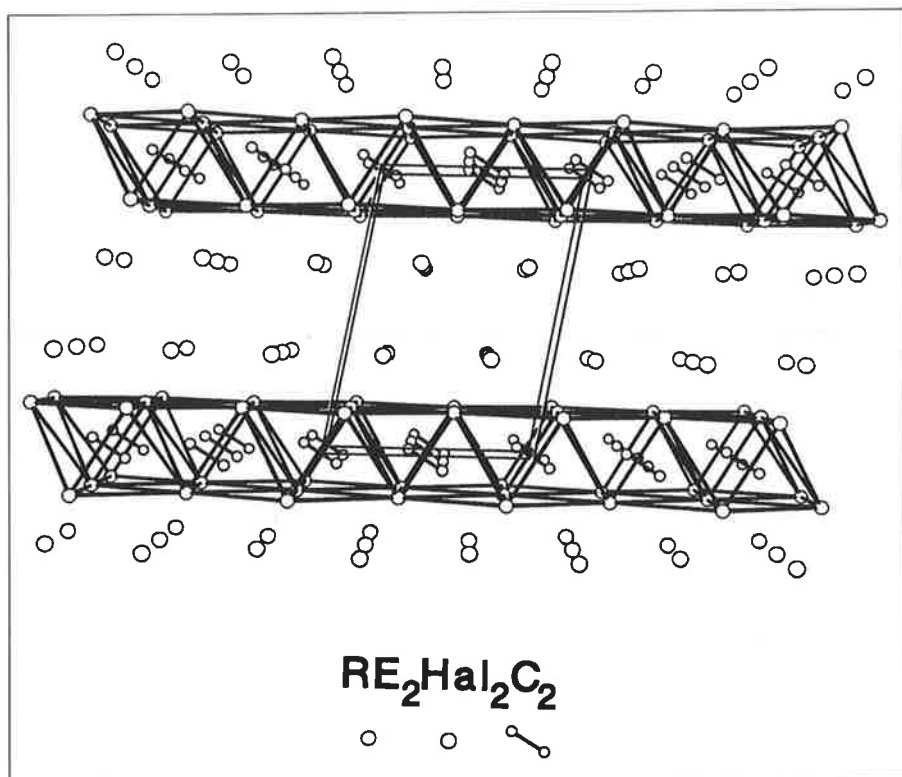


Figure 4.

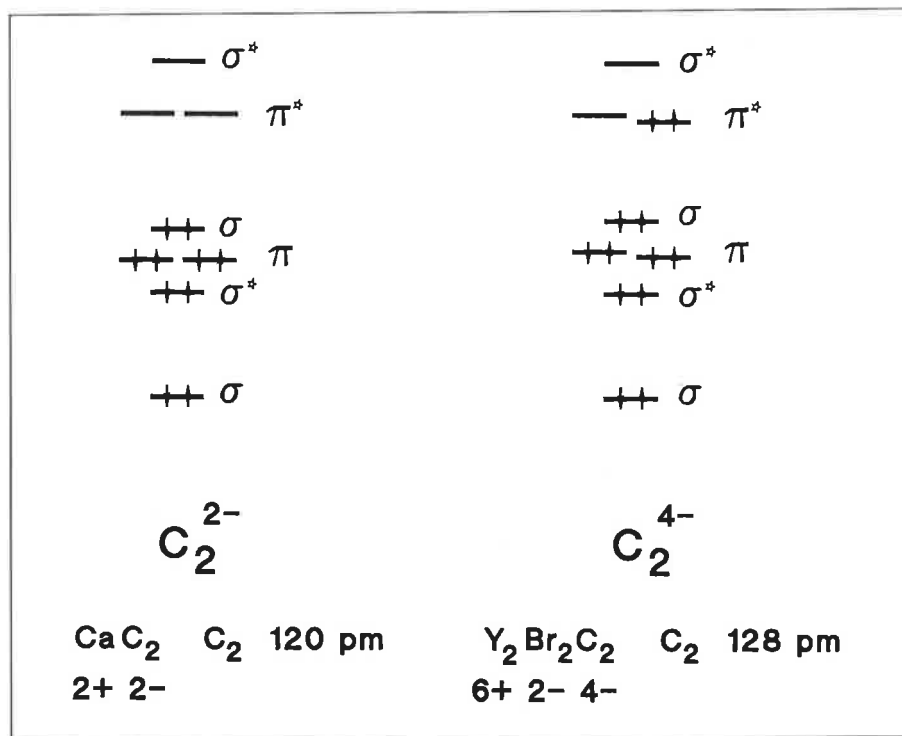


Figure 5.

the compound is a metal by accident, very near to a localized system, and it becomes superconducting at low temperature as indicated by the electrical resistivity and the behaviour in magnetic fields (figure 6).

Using Jean's terminology, let me repeat the argument for the occurrence

of metallic and superconducting properties in this material (figure 7) : the redox competition leads to a charge transfer with electronic delocalization and metallic properties. However, there is the quasi molecular  $\pi^*$  state which attracts conduction electrons pairwise and leads to superconductivity. One

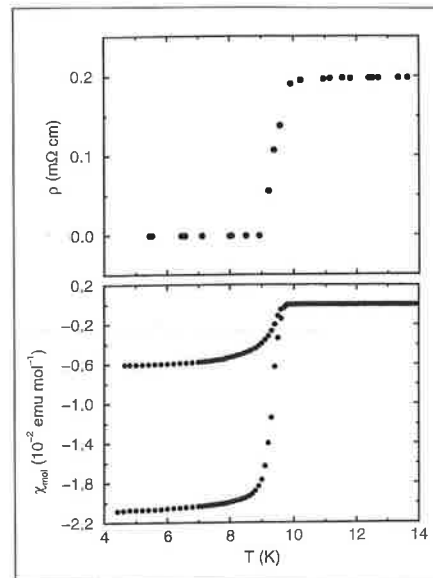


Figure 6.

cation anion redox competition ( $\text{Y}^{3+}/\text{C}_2^{4-}$ ):  
 electron delocalization  
 metal

cation anion redox competition ( $\text{Y d}/\text{C}_2 \pi^*$ ):  
 tendency towards electron pair localization  
 superconductor

Figure 7.

can address these assumptions via band structure calculations to see whether the normal state offers certain conditions which meet these assumptions and are a preposition to superconductivity (figure 8).

There are conduction electrons in bands of very different character. Steep

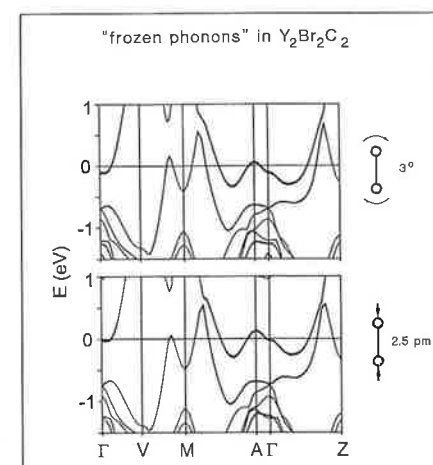


Figure 8.

bands indicate high velocity, flat bands small velocity, approaching zero with a zero slope of the band. The flat band at Fermi energy  $E_F$  exhibits considerable  $\pi^*$  character as indicated by the scaled line width. The conduction electrons in this band meet the London criterion by approaching zero velocity. Now we want electron pairs, and it can be seen that small dynamic distortions like changes to the C-C distance or tilting of the  $C_2$  units may provide the spin pairing energy. So, single electron pairs with zero velocity are present which meet the scenario of Bose condensation as worked out by London.

Due to the low-dimensional character of the material, there are a number of experimental possibilities to play with, and many of them closely follow the kind of research which is associated with the name of Jean Rouxel. A straight forward experiment is the replacement of the bromide by smaller chloride or larger iodide ions, thus squeezing or expanding the metal atom cage around the  $C_2$  unit to change the overlap and hence the redox equilibrium. In a general sense this comes near to the idea of structural misfit in its mutual dependence of substructures. Indeed,  $T_c$  follows such modification in a smooth way (figure 9). The cation-anion redox system is obviously optimized for superconductivity in a compositional range between the bromide and the iodide.

Of course, the layer-like structure offers yet another possibility. Placing sodium into the van der Waals gap would inject electrons into the layer and thus change the relative position of the  $\pi^*$  state. Intercalation chemistry was Jean's very own field, and we had a good cooperation [11]. It turned out that intercalation works well in this halide system (figure 10).  $T_c$  is raised with intercalation of sodium. Obviously, it is beneficial for superconductivity when the depletion of the  $\pi^*$  state through redox competition is compensated towards full occupancy.

Let me come to an end. If the arguments for the origin of superconductivity in these layered systems are general, one expects  $CaC_2$  to become a superconductor when the metal is repla-

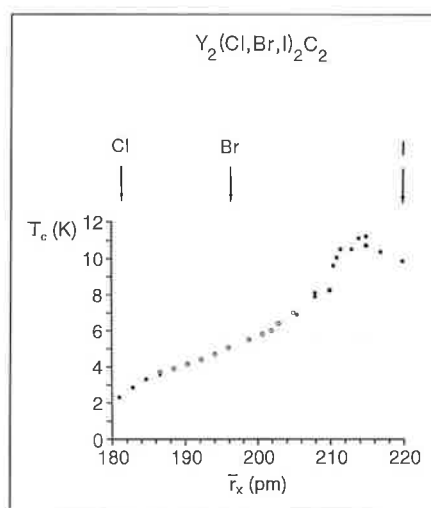


Figure 9.

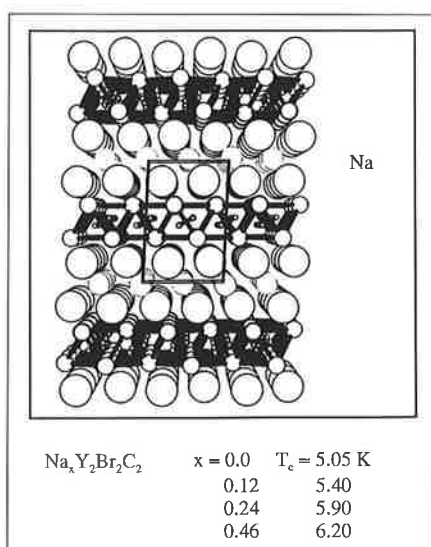


Figure 10.

ced by another one with more valence electrons, because then the electronic level is raised to the  $\pi^*$  orbital. Indeed, it works !  $YC_2$  is a superconductor.

There is a large amount of literature data on superconductivity in rare earth carbides which we can now use to test our idea (figure 11). In order to do so, the general phase compositions taken from literature are rewritten and normalized to  $C_2$ . Then we count, how many electrons are available to be transferred to  $C_2$ . The result is most interesting : superconductivity is restricted to those phases which allow for  $C_2$  units, it starts with the occupation of the  $\pi^*$  level of the  $C_2$  unit and reaches a maximum in  $T_c$  again with four electrons per  $C_2$ . To be more precise, slightly more than four electrons seem to be best.

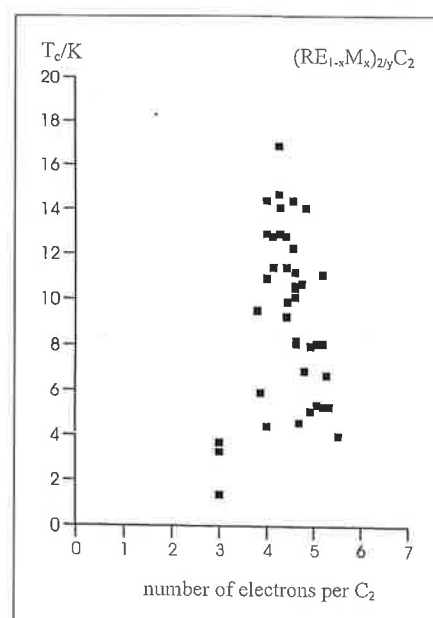


Figure 11.

Hence, in spite of entirely different compositions, structures and dimensionalities of structures, the rare earth carbide halides and the carbides even agree in the detail that the  $C_2^{-4}$  ions want to be slightly diving in the sea of conduction electrons in order to pair the electrons most efficiently.

My friendship with Jean Rouxel was long standing. Our scientific cooperation started late. It was terminated through his sudden death. I do hope that there will be ongoing cooperations with my French colleagues and friends in the spirit as it was created by Jean.

## Références

- [1] Rouxel J., Meerschaut A., Gressier P., *Synthetic Metals*, **1989**, 34, p. 597.
- [2] Rouxel J., *J. Solid State Chem.*, **1976**, 17, p. 223.
- [3] Rouxel J., A. Meerschaut, G.A. Wiegers, *J. Alloys Comp.* **1995**, 229, p. 144.
- [4] Rouxel J., *Comments Inorg. Chem.*, **1993**, 14, p. 207.
- [5] Bose, *Z. Phys.*, **1924**, 26, p. 178.
- [6] Einstein A., *Ber. Preuss. Akad. Wiss.*, **1924**, 261, **1925**, 3.
- [7] London F., *Phys. Rev.*, **1938**, 54, p. 947.
- [8] Ogg R.A., *J. Chem. Phys.* **1946**, 14, p. 114.
- [9] Bardeen J., Cooper L.N., Schrieffer J.R., *Phys. Rev.*, **1957**, 108, p. 175.
- [10] Simon A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, p. 1788.
- [11] Bäcker M., Simon A., Kremer R.K., Mattausch Hj., Dronskowski R., Rouxel J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, p. 7.



# Hommage à Jean Rouxel

**Peter Day\*** professeur

Comme vous l'avez déjà entendu au cours des dernières interventions, Jean Rouxel a eu des contacts et entretenu des amitiés, non seulement avec un très grand nombre de collègues à travers la France, mais aussi dans le monde entier. C'est donc pour moi un honneur d'être ici aujourd'hui pour rendre hommage à cet homme qui, à part d'être un scientifique distingué, était à la fois gentil et sage.

Jean Rouxel était, comme je viens de le dire, connu à travers le monde comme un des géants de la chimie du solide, et c'est dans ce contexte que j'ai eu le plaisir de le rencontrer pour la première fois, il y a au moins vingt ans, au cours d'un colloque international à New York et un peu plus tard, de l'autre côté du monde, à New Delhi, en Inde. Certes, j'avais connu son nom et ses travaux depuis longtemps, mais, en cette première occasion de rencontre personnelle, ce qui m'a frappé était la voie douce, et un exposé d'une clarté, d'une limpidité exceptionnelles.

Certainement, nous connaissons tous des professeurs (même des membres d'académies diverses) pour lesquels une conférence est une représentation de théâtre. Mais Jean Rouxel n'était pas de ce nombre. Il possédait une disposition calme, son choix de mots n'avait rien à voir avec le théâtre. Son but était de pénétrer au cœur de son sujet, d'en extraire les principes les plus importants, et de donner à ceux qui l'écoutait l'essence de ses idées. Et là, il a eu un succès remarquable. C'est l'objet de ce petit discours de vous donner un petit nombre d'exemples.

Au cœur de ce sujet sur la chimie du solide se situe l'art de synthétiser des composés nouveaux, de faire (à mon avis) ce qui distingue notre science de tout autre domaine des sciences naturelles, c'est-à-dire de créer nous-mêmes

des objets qui n'avaient jamais existé avant dans l'histoire de notre univers : construire des édifices d'une forme tout à fait nouvelle à partir des blocs (ou, mot utilisé par notre ami Jean-Marie Lehn, briques) que sont les atomes de notre fameuse table périodique.

Les méthodes de synthèse des matériaux, aux années où Jean Rouxel a commencé sa carrière, n'avaient pas beaucoup changé depuis longtemps - on parlait de la méthode « céramique », par exemple, qui consistait à chauffer un mélange de composés de départ sous forme de poudre afin de les décomposer à haute température pour former la phase désirée. C'est la méthode qualifiée par les Américains par la phrase mémorable « shake it and bake it ».

Jean Rouxel a eu l'imagination d'introduire dans ce domaine un nouveau genre de méthode qui, tandis qu'il était fondé sur le même principe de suivre la voie de la thermodynamique en sortant la phase la plus stable par le moyen de décomposition des composés de départ, était beaucoup plus intelligent, parce que tout se passait à basse température. C'est de cette idée qu'est sorti le principe de la « chimie douce », et c'est un tribut à son originalité que cette expression en français a pénétré le domaine de la chimie du solide mondiale, même dans les pays qui ne sont pas du tout francophones comme les États-Unis et la Grande-Bretagne, et même si certains ne la comprennent pas très bien : au cours de la mise en œuvre d'un volume d'une encyclopédie de la science et de la technologie des matériaux, j'ai eu récemment l'occasion de corriger un de mes collègues britanniques qui a souvent utilisé l'expression « chimie douce ». J'ai dû lui dire que ça n'avait rien à voir avec la salle de bains.

La chimie du solide, qui se déroule proche des températures ambiantes, nous amène d'une façon naturelle à parler des composés organiques moléculaires. Notre ami Jean Rouxel n'était pas du tout un organicien, mais il savait bien profiter des

groupes fonctionnels organiques, en les attachant à des composés inorganiques, pour fabriquer ce que l'on appelle des « hybrides organiques-inorganiques ». Un bon exemple est la classe des sels de phosphonates qui présentent un grand intérêt dans le domaine de la réactivité thermique des solides et de la catalyse. Ils sont aussi importants pour leurs propriétés physiques, en particulier magnétiques, à cause de leur basse dimensionnalité.

Ceci nous amène à un autre aspect du travail de Jean Rouxel. Selon les physiciens, les phénomènes liés au comportement collectif des électrons dans un réseau infini deviennent plus faciles à comprendre si le réseau ne comprend qu'une ou deux dimensions. Mais le problème, quand on veut confronter la théorie avec la réalité, est de trouver des exemples de composés réels qui contiennent des chaînes ou des lamelles d'atomes suffisamment séparés pour être considérés comme étant de basse dimensionnalité. Au cours des années soixante-dix et quatre-vingts, Jean Rouxel identifiait et élaborait un nombre très important de types de composés, dont les plus fameux étaient probablement les trichalcogénures de niobium et de tantalum, exemples de comportements unidimensionnels au sein desquels les physiciens ont étudié des vagues de densité de charge glissantes, un effet inattendu et remarquable. On peut aussi signaler des systèmes bidimensionnels présentant aussi des « charge density waves ».

Après ce petit tour d'horizon, trop court et sans détails, je voudrais revenir pour conclure aux deux mots que j'ai utilisés au début. Sagesse est une qualité qui n'est pas donnée à tous, même ceux qui connaissent beaucoup. Jean Rouxel était une des personnes qui l'avait. Le deuxième mot était « gentil ». La combinaison de sagesse avec un caractère gentil est vraiment rare. Je salue Jean Rouxel comme homme de science, et surtout (permettez-moi d'employer un mot anglais) un vrai « gentleman ».

\* The Royal Institution of Great Britain,  
21 Albemarle Street, London W1X 4BS,  
Royaume-Uni. Tél. : +44 (171) 493 2710.  
Fax: +44 (171) 670.2988.

## Recherche

### Le Leti (CEA) dans la course à la miniaturisation des semi-conducteurs MOS

Le département de microélectronique du Laboratoire d'électronique, de technologie et d'instrumentation (Leti) au CEA/Grenoble a réalisé un transistor de technologie MOS (metal oxyde semiconductor) d'une dimension de 20 nm.

La dimension minimale des transistors actuellement disponibles sur le marché est de 180 nm et les derniers résultats publiés mentionnent des dimensions de l'ordre de 40 nm. Par ailleurs, les prévisions de la SIA (Semi-conductor Industry Association) font apparaître un besoin pour une technologie MOS de 20 nm dans les années 2015-2020. La miniaturisation des composants permet d'augmenter la rapidité des dispositifs électroniques ainsi que la densité d'intégration des circuits.

Le transistor MOS de 20 nm a été réalisé dans l'une des salles blanches du Leti, dans le cadre du projet « CMOS Ultime » du programme « Plato Microélectronique du futur ». Ce programme, unique en Europe, s'appuie sur une « plate-forme technologique ouverte », mettant à la disposition de la communauté scientifique française des équipements de type industriel, pour la conception et la validation de nouveaux composants électroniques à l'échelle submicronique.

Les résultats obtenus récemment par le Leti placent ce laboratoire en tête dans la course mondiale à la miniaturisation et la recherche des limites de la technologie MOS.

### Le contrôle de la chiralité moléculaire

CNRS *Info* (n° 378, octobre-novembre 1999) signale que les chercheurs du Laboratoire de chimie de coordination (CNRS-CEA-université Joseph Fourier, Grenoble) du département de recherche fondamentale sur la matière condensée (DRFMC) ont imaginé et synthétisé une nouvelle classe de molécules chirales, les « chiroporphyrines ». Elles présentent des propriétés intéressantes comme catalyseurs asymétriques, agents de sélection spécifique de molécules droites ou gauches ou encore comme réactifs pour l'analyse chirale.

Un trait spécifique des organismes vivants est l'homochiralité de certains de leurs constituants. Ainsi, tous les amino-acides de toutes les protéines sont gauches, et uniquement gauches, et toutes les doubles hélices d'ADN tournent à droite. Du fait de cette asymétrie au niveau moléculaire, les formes droite et gauche d'une molécule, un médicament par exemple, peuvent avoir des effets physiologiques différents ; ainsi l'exemple tristement célèbre de la thalidomide, dont la forme droite a des propriétés sédatives alors que la forme gauche provoque des malformations congénitales. Dans les années soixante, la production de ce médicament s'effectuait de façon non sélective, aboutissant à un mélange en quantités égales des deux formes. La production des molécules actives énantiopures, c'est-à-dire présentes uniquement sous la forme chirale désirée, est un des grands défis modernes pour les chimistes. Il est devenu crucial de contrôler la chiralité moléculaire, ce qui implique de pouvoir produire à volonté une forme ou l'autre, de pouvoir séparer une forme droite d'une forme gauche, et de pouvoir mesurer les proportions de molécules droites et de molécules gauches présentes dans un échantillon.

La synthèse de nouvelles chiroporphyrines contenant un atome métallique et l'étude de leurs propriétés rendent possible le contrôle de la chiralité. En effet, les catalyseurs mis au point produisent préférentiellement une molécule - droite ou gauche - et ce, à volonté : il suffit pour cela de changer la nature du métal (fer ou manganèse). Dans un domaine proche, des agents de sélection fixent plus fortement les amino-alcools droits que les gauches, des liaisons hydrogène faibles étant responsables de cette sélectivité. Enfin, les chiroporphyrines de cobalt permettent une mesure rapide et précise des proportions de formes droite et gauche d'un échantillon de molécules (dans ce cas, les amines), ouvrant ainsi la voie au développement d'une méthode performante pour l'analyse chirale des amino-acides.

Une telle méthode pourrait s'appliquer à l'analyse des amino-acides extra-terrestres que l'on trouve dans certaines météorites et que les chercheurs espèrent récupérer du sol de Mars lors de la « mission de retour d'échantillons » en 2008.

• **Jean-Pierre Simonato\***, Rhodia Recherches, Centre de recherche de Lyon, Service « Intermédiaires polyamides et catalyse ». Tél. : 04.72.93.65.20. E-mail : Jean-Pierre.Simonato@crit.rhone-poulenc.com

• **Jean-Claude Marchon**, Laboratoire de chimie de coordination, CNRS-CEA-Université Grenoble I. Tél. : 04.76.88.45.97. E-mail : jcmarchon@cea.fr

• **Paul Baret**, Laboratoire d'études dynamiques et structurales de la sélectivité (LEDSS). Tél. : 04.76.51.48.37. E-mail : Paul.Baret@ujf-grenoble.fr

\*Jean-Pierre Simonato a reçu le « Prix du jeune chercheur en sciences de la vie, de la matière et de la technologie » de la ville de Grenoble, sur le thème « Information et communication ». Ses travaux de recherche intitulés « La chiralité, une information moléculaire au service de la communication biologique » ont été dirigés conjointement par Jean-Claude Marchon, directeur de recherche CNRS au DRFMC, et par Paul Baret, professeur à l'université Joseph Fourier de Grenoble.

### Le prix 2000 H.P. Kaufmann pour les corps gras

La Société allemande pour la science des corps gras (DGF) décernera en l'an 2000 le prix H.P. Kaufmann, prix qui porte le nom d'un ancien président de la DGF décédé en 1971.

Le lauréat recevra une plaque, un document et un chèque de 5 000 DM.

Les jeunes scientifiques de moins de 35 ans peuvent concourir en envoyant un mémoire ou un travail original (de moins de 2 ans et en 4 exemplaires) en allemand, anglais ou français, mais avec un résumé en allemand (maximum 3 pages imprimées). Seules les demandes personnelles sont acceptées.

Le prix sera remis au lauréat lors du congrès DGF-AFECG, les 8-10 octobre 2000, à Wurtzbourg (Allemagne).

Date limite d'envoi des dossiers : 31 mars 2000

• **Président du Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft, Varrentrappstr. 40-42, D-60486 Francfort-sur-Main, Allemagne.**  
Tél. : +49 (69) 7917-529. Fax : +49 (69) 7917-564. E-mail : F.Amoneit@gdch.de Serveur : <http://www.gdch.de/dgf>

## La base PASCAL est utilisée pour mesurer et analyser la science et la technologie dans 24 pays du monde

La base de données bibliographiques PASCAL de l'INIST (Institut de l'Information Scientifique et Technique), qui contient 13 millions de références bibliographiques en sciences médicales, sciences appliquées, physique/chimie, sciences biologiques, est utilisée dans 24 pays du monde pour la production d'indicateurs bibliométriques.

Les pays de l'Amérique latine et des Caraïbes, avec la participation des États-Unis et du Canada, ainsi que de deux pays européens, l'Espagne et le Portugal, se sont organisés sous la forme d'un réseau, Red Iberoamericana/Interamericana de Indicadores de Ciencia y Tecnologia (RICYT), depuis fin 1994, en vue de « promouvoir le développement d'instruments pour la mesure et l'analyse de la science et de la technologie » dans cette région du monde, en coordination avec l'Organisation des États Américains (OEA), et avec le soutien de l'Espagne à travers le programme ibéro-américain de Ciencia y Tecnologia para el Desarrollo (CYTED).

Membre du comité d'experts de la RICYT, l'INIST est associé aux travaux de cette organisation aux côtés d'autres organismes comme l'Observatoire des sciences et techniques de Paris, la National Science Foundation (Washington, États-Unis), l'Organisation de Coopération et de Développement Économique (OCDE) et l'United Nations Conference on Trade and Development (UNCTAD).

Le dernier rapport d'indicateurs produit par la RICYT, utilise la base PASCAL pour construire ses indicateurs de mesure et d'analyse de la science et de la technologie dans les pays membres du réseau. Ainsi, pour la première fois, une base française figure, comme l'autre base pluridisciplinaire de référence, à côté du Science Citation Index (SCI), jusqu'à présent leader mondial incontesté parmi les bases de données scientifiques.

Le rapport de la RICYT en espagnol est accessible à l'adresse <http://www.unq.edu.art/ricyt/>

## Diffusion de la base Pascal par STN International

Après la signature d'un accord avec la société Ingenta pour la diffusion de la base de données bibliographiques française PASCAL à la communauté de recherche universitaire en Grande-Bretagne, l'INIST-CNRS a signé en octobre dernier un contrat avec le serveur allemand STN International pour la distribution de PASCAL en Europe et dans le monde. La base PASCAL produite par l'INIST-CNRS couvre 5 000 titres de périodiques scientifiques internationaux et contient 13 millions de références bibliographiques en science, technologie et médecine.

STN International est représenté en Europe par le FIZ de Karlsruhe (Fachinformationszentrum), qui est le centre serveur de référence dans le domaine des sciences appliquées - notamment en chimie -, pour la communauté scientifique allemande. L'accord avec STN International intervient dans le cadre d'une intensification de la politique de partenariat de l'INIST-CNRS avec les acteurs du marché européen de l'information.

PASCAL sera accessible en ligne sur STN International avec une mise à jour hebdomadaire et offrira un accès aux signalements des publications scientifiques depuis 1984 à nos jours.

• INIST-CNRS : [www.inist.fr](http://www.inist.fr) STN International : [www.fiz-karlsruhe.de](http://www.fiz-karlsruhe.de)

## Baisse de la taxe de recherche sur les brevets

Christian Pierret, secrétaire d'État à l'Industrie, a annoncé la baisse de 50 % de la taxe de recherche sur les brevets. Actuellement fixée à 4 200 F pour un dépôt de brevet auprès de l'Institut National de la Propriété Industrielle (INPI), la taxe de recherche est ramenée à 2 100 F dès le 1er janvier 2000.

La recherche d'antériorités est une phase capitale de la procédure d'octroi d'un brevet. Elle est effectuée par l'Office Européen des Brevets (OEB), dans le cadre d'un accord entre cet Office et l'Institut National de la Propriété Industrielle.

Cette réduction de la taxe de recherche contribuera à améliorer l'accès au brevet, notamment pour les PME-PMI, les chercheurs et les inventeurs indépendants.

## Enseignement

### Le Canada et la France signent un accord de reconnaissance réciproque sur l'exercice de la profession d'ingénieur

Le Conseil canadien des ingénieurs (CCI) et la Commission des titres d'ingénieur (CTI) ont signé le 21 octobre 1999 à Ottawa un accord de reconnaissance réciproque sur l'exercice de la profession d'ingénieur.

Au Canada, le système est basé sur la qualification professionnelle avec le concept d'ingénieur professionnel qui, pour être inscrit dans une des associations qui constituent le CCI, doit satisfaire aux exigences suivantes :

- Qualification académique (diplôme de bachelor d'une formation accréditée par le BCAP ou examens techniques) ;
- Compétence linguistique ;
- Expérience préalable en ingénierie ;
- Examen de pratique professionnelle.

En France, le système est basé sur la seule qualification académique avec le concept d'ingénieur diplômé, le diplôme étant obtenu après des études d'une durée de 5 ans faisant une large place aux stages en milieu industriel et assurant, de ce fait, une qualification professionnelle implicite.

L'accord qui vient d'être signé établit une correspondance entre ces deux systèmes différents et concerne :

- Les « ingénieurs professionnels » canadiens, titulaires d'un diplôme d'une formation accréditée par le BCAP, donc à l'exclusion de ceux ayant satisfait à la qualification académique par des examens techniques ;

- Les « ingénieurs diplômés » français, titulaires d'un diplôme d'ingénieur délivré à l'issue d'une formation habilitée par la CTI.

La finalité de cet accord est de favoriser la mobilité des ingénieurs professionnels et des ingénieurs diplômés entre les deux pays en facilitant l'exercice de leur profession.

Tout « ingénieur diplômé » français pourra être admis comme « ingénieur professionnel » sans passer par les examens techniques et suivront par ailleurs les mêmes règles que les diplômés d'université reconnues par le BCAP, y compris l'évaluation des acquis et de l'expérience professionnelle pour l'obtention du droit de pratique professionnelle.

Cet accord devrait également favoriser la mobilité des étudiants en ingénierie entre la France et le Canada, en leur permettant de valoriser le diplôme acquis à l'étranger, conformément aux règles définies par l'accord.

### L'action « Syn'Act » : synergie et action

Cette action favorise la collaboration entre le monde universitaire et celui de l'entreprise. Chaque « jeune cadre » docteur, propose à une entreprise, dans le cadre de l'opération « Syn'Act », de s'investir dans une mission de deux mois (étude de préféabilité) et de démontrer ainsi ses connaissances et compétences. L'entreprise partenaire ne supporte aucun coût direct.

L'opération « Syn'Act », d'une durée de six mois au total est :

- pilotée par le Pôle Universitaire Européen de Montpellier et du Languedoc-Roussillon,
- développée en collaboration avec l'association Contact et l'ANPE Espace Cadre,
- soutenue par l'État (DRTEFP), le Fonds Social Européen, le Conseil régional LR, le Conseil général de l'Hérault (pacte territorial pour l'emploi, l'université Montpellier II, le COMIDER-LR et l'URIS-LR).

L'entreprise propose une étude de préféabilité d'un projet, d'une durée d'environ deux mois, au jeune cadre qu'elle a sélectionné ; elle accueille celui-ci et met à sa disposition les moyens matériels et logistiques qui lui seront nécessaires pour la réalisation de ses objectifs, qu'ils auront négociés au préalable.

Les candidats sélectionnés sur leur motivation (12 à 5 par session) suivent une formation complète, notamment aux techniques de recherche d'emploi, à la prospection, à la gestion de projet et à la qualité. Chaque jeune contacte les entreprises qu'il aura identifiées. Il rencontre ses dirigeants auxquels il présente Syn'Act. Il définit et négocie avec l'entreprise le cahier des charges qui régira la mission de deux mois à laquelle il s'engage. Il bénéficie du statut de stagiaire de la formation professionnelle.

• Syn'Act, 63, rue Auguste Broussonnet, 34090 Montpellier. Tél. : 04.67.41.93.33. Fax : 04.67.41.93.34. E-mail : Synact@poluniv.univ-montp2.fr

### 15e anniversaire de Chimie Fine (Marseille)

A l'occasion du 15e anniversaire de la filière « chimie fine » (Marseille, faculté des sciences et techniques Saint-Jérôme), les anciens étudiants, venus des quatre coins de l'hexagone, et représentant toutes les palettes de l'industrie chimique, pharmaceutique et agro-alimentaire, se sont retrouvés au Carlton Beach pour baptiser la 16<sup>e</sup> promotion.

Cette filière d'enseignement de la faculté des sciences de Saint-Jérôme se compose d'une MST (maîtrise de sciences et techniques, bac + 4) et d'un DESS (diplôme d'études supérieures spécialisées, bac + 5).

Ce cursus prépare à une carrière de technico-commercial et se caractérise par une double compétence scientifique et commerciale.

La force de Chimie Fine, c'est aussi une Association, un annuaire, un site Internet, et un réseau d'anciens de plus de 500 membres. Bon nombre de ces anciens occupent, à l'heure actuelle, des postes de décideurs aussi bien dans de grandes entreprises que dans des PMI.

Cet enseignement, précurseur lors de sa création, représente donc tout à fait un des profils recherchés dans la conjoncture actuelle du marché de l'emploi.

• Association Chimie Fine, Faculté des sciences et techniques Saint-Jérôme, av. Escadrille Normandie Niemen, 13397 Marseille Cedex 20. Tél./fax : 04.21.28.88.83.

### Le 5e Grand Prix chimique européen

Depuis 1991, le Grand Prix chimique européen, concours spécialement conçu et réservé aux élèves de l'enseignement technologique et professionnel, se déroule tous les deux ans.

En 1999, c'est Budapest qui a accueilli, début septembre, 24 candidats venant de 9 pays (Allemagne, Danemark, France, Hongrie, Pays-Bas, République Tchèque, Slovaquie, Slovénie, Yougoslavie).

La France était représentée par 2 élèves de terminale STL CL de Strasbourg et de Mulhouse.

Les trois premiers prix sont allés respectivement à : Jan Pozner (République Tchèque), Morter Jensen (Danemark) et Kristian Ronaszegi (Hongrie).

En 4<sup>e</sup> position, et première fille, s'est placée Sandrine Piekarek, du lycée Jean Rostand de Strasbourg. C'est une très belle place d'honneur pour la France. Sandrine s'est vue attribuer le prix spécial du maire de Budapest. Billy Brunner, du lycée Lavoisier de Mulhouse, a obtenu un résultat honorable avec une moyenne de 12,9/20.

Le concours a été parrainé par la Société Française de Chimie et soutenu par les sociétés Bayer Polymères, Société Chimique Roche, Rohm and Haas et le Conseil régional d'Alsace.

- Alfred Mathis, lycée Jean Rostand, 18, bd de la Victoire, 67000 Strasbourg. Tél. : 03.88.14.43.50.

## The visual elements periodic Table

La Royal Society of Chemistry a édité un tableau périodique des éléments, sous forme de poster en couleur avec interprétation artistique des 109 éléments. Dans ce tableau sont indiqués : le symbole chimique, le nombre atomique, la masse atomique relative, la configuration électronique et une brève description de chaque élément.

Une version électronique est consultable sur Internet : [www.chemsoc.org/viselements](http://www.chemsoc.org/viselements)

• Sales and Customer Care, Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge CB4 0WF, Royaume-Uni. Tél. : +44 (1223) 420066. Fax : +44 (1223) 423429. E-mail : [sales@rsc.org](mailto:sales@rsc.org)

Prix du poster (1 300 X 760 mm) : 9,95 £ (plus TVA).

## Industrie

### Une nouvelle filière de recyclage du PVC

L'ECVM (Conseil Européen des Producteurs de PVC) a confié à Solvay la conduite d'une unité pilote visant à développer une nouvelle filière de recyclage de PVC usagé. Solvay et l'ensemble des producteurs européens de PVC renforcent ainsi leur engagement d'apporter des solutions durables au recyclage du PVC et d'améliorer les performances environnementales du PVC à tous les stades de son cycle de vie.

D'un montant de 3 millions d'euros, et avec une capacité de 2 000 tonnes par an, c'est le premier projet de recyclage PVC « chimique » de cette importance en Europe pour le PVC.

Fondé sur une technologie mise au point par la firme allemande Linde-KCA, le procédé consiste à décomposer le PVC polymérisé pour en récupérer des fractions qui seront recyclées dans la fabrication de PVC neuf.

La réalisation de l'unité pilote a été confiée à l'usine Solvay de Tavaux, située dans l'Est de la France. L'unité, dont la construction a démarré, sera opérationnelle vers le milieu de l'année 2000.

Solvay, qui a par ailleurs annoncé il y a peu la mise au point du procédé Vinyloop pour le recyclage de produits composites à base de PVC, réaffirme sa confiance dans l'avenir du PVC, dont les nombreuses applications contribuent efficacement au bien-être de la vie de tous les jours.

### Elf Atochem et Solvay reprennent les activités de production CVM-PVC de Shell en France

Elf Atochem et Solvay vont former une joint-venture de production (65 % Elf Atochem - 35 % Solvay) pour reprendre l'activité PVC de Shell à Berre (220 kt) ainsi que la participation correspondante de Shell dans l'unité de CVM de Fos. Ils commercialiseront leur part de production de PVC à travers leurs propres réseaux de vente.

Avec cette acquisition, Elf Atochem, 3<sup>e</sup> producteur européen de PVC, avec une capacité portée à 900 kt/an, confirme sa volonté de participer aux mouvements nécessaires de consolidation de l'industrie du PVC en Europe.

Elf Atochem entend ainsi poursuivre le renforcement de sa compétitivité en chlorochimie.

Elf Atochem a entrepris, dès 1998, le réaménagement de ses productions de CVM/PVC en France : en concentrant sur les sites de Balan et de Saint-Fons la production de PVC à usages généraux, en reliant ces deux unités aux sites de production de chlorure de vinyle monomère sur la Méditerranée grâce à la mise en œuvre de barges sur le Rhône, moyen de transport plus économique et en lançant, en 1999, la restructuration de ses activités CVM-PVC en Espagne.

### Elf Atochem : investissement dans le lactame 12 à Mont

Elf Atochem, dans le cadre du développement de ses activités polyamides, va dégoulotter son unité de production de Lactame 12 située à Mont (Pyrénées-Atlantique).

Elf Atochem est le premier producteur mondial de polyamide Rilsan. Le Lactame 12 constitue le monomère du Rilsan 12, alors que le Rilsan 11 est dérivé de l'huile de ricin.

La capacité de l'usine de Mont passera de 15,3 kt/an à 22 kt/an à l'horizon 2000, avec une technologie Elf Atochem.

Les principaux marchés du Rilsan 12 sont l'automobile, les tubes pour extraction pétrolière, l'électricité/électronique, l'électroménager, le sport.

Le Lactame 12 est également utilisé dans le Pebax, les adhésifs hot-melts pour textiles et certains grades d'Orgalloy.

### Solvin, société commune BASF-Solvay pour le PVC

En créant Solvin, Solvay et BASF ont voulu unir leurs compétences en matière de PVC et de PVDC (un polymère de spécialité à propriétés barrières), afin d'exploiter leurs synergies dans toute la « chaîne industrielle », de la recherche à la logistique en passant par la production et l'approvisionnement en matières premières. Solvin occupe 2 300 personnes en Belgique, France et Allemagne et est dirigée par Solvay qui y détient 75 % des actions.

Après la mise en œuvre, d'ici à 2001, des rationalisations annoncées à Anvers (Belgique) et le dégoulotage des capacités existantes en VCM et PVC sur d'autres sites, Solvin aura une capacité de production de PVC d'environ 1,1 million de tonnes/an et de 40 kt/an en PVDC. Cette production sera répartie sur quatre sites compétitifs en Belgique, France et Allemagne.

Les capacités de PVC gérées par Solvay dans le monde (y compris en Thaïlande) s'élèvent à 1,8 million de t/an. Solvay met actuellement en œuvre un vaste programme visant à accroître sa compétitivité à l'échelle mondiale. Outre la création de Solvin, Solvay a également signé un accord de coopération industrielle avec Atochem qui permettra de générer de substantielles économies d'échelle à Martorell (Espagne).

## Le procédé de désacidification du gaz naturel : Ifpex-2

L'IFP commercialise un procédé de désacidification du gaz naturel, appelé Ifpex-2, particulièrement bien adapté aux gaz à fortes teneurs en composés acides. Les caractéristiques de ce procédé, qui utilise un solvant à base de méthanol, représentent un atout technique et économique important lorsque les gaz acides doivent être réinjectés dans le réservoir. En effet, ces gaz sont récupérés déshydratés, à haute pression et à basse température, ce qui simplifie les étapes ultérieures de réinjection, et permet du même coup des économies substantielles.

## La distillation réactive en raffinage-pétrochimie

Dans un contexte de recherche de performances accrues et de réduction des coûts, le marché du raffinage et de la pétrochimie s'est doté de toute une gamme de procédés couplant réaction catalytique et séparation. Anticipant les besoins du marché, l'IFP a mis au point la technologie de la « distillation réactive » intégrant de manière optimale la réaction catalytique et la séparation des produits. Cette technologie est appliquée, en particulier, à la production d'isobutène haute pureté - procédé Isopure (développé en collaboration avec un partenaire allemand) - et à la réduction du benzène dans les essences - procédé Benfree -. Les procédés Isopure et Benfree offrent, ainsi, des avantages significatifs sur le plan de la performance pour lesquels la séparation et la réaction catalytique sont traitées de façon distincte.

## Un partenariat pour la promotion de l'Engagement de Progrès

René Deleuze, président de l'Union des Industries Chimiques, et Renaud Ballu, président de l'Union Française du Commerce Chimique (UFCC), ont signé un accord de partenariat pour la promotion et la mise en œuvre de l'Engagement de Progrès pour l'amélioration de la sécurité, la protection de la santé et celle de l'environnement.

Cet accord assure la transposition au plan national de l'accord intervenu entre le Cefic (Conseil Européen de l'Industrie Chimique) et la FECC (Fédération Européenne du Commerce Chimique), le 1er juin dernier, dans le cadre du Responsible Care, dont l'Engagement de Progrès est la version française.

Désormais l'UFCC, en partenariat avec l'UIC, s'engage à mettre en œuvre et à développer de façon continue les objectifs de l'Engagement de Progrès, lancé en mai 1990 par l'UIC, et à utiliser le nom « Engagement de Progrès » et son logo dans ses programmes hygiène-sécurité-environnement.

L'accord signé entre l'UIC et l'UFCC s'inscrit parfaitement bien dans les objectifs de l'Engagement de Progrès et, tout particulièrement, dans celui que constitue la « gestion responsable des produits » qui implique la prise en compte de la dimension sécurité-santé-environnement des produits chimiques tout au long du cycle de vie de ceux-ci, depuis leur conception en laboratoire jusqu'à leur devenir après usage, et des comportements responsables chez tous les intervenants : distributeurs, transporteurs, clients utilisateurs.

## Alain Perroy directeur général du Cefic

Alain Perroy a été nommé directeur général du Cefic (Conseil Européen de l'Industrie Chimique), à partir du 1er février 2000, en remplacement de Hugo Lever. Alain Perroy est vice-président de la direction Hygiène, Sécurité, Environnement du groupe Rhône-Poulenc.

## Recyclage des bouteilles de PET par dépolymérisation

Eastman travaille à la mise au point et au dépôt de brevet d'un procédé de dépolymérisation permettant de recycler les corps creux en PET, quelles que soient leur couleur et leur structure (revêtement de surface, multicouches avec matériaux barrières, composites). Ce nouveau procédé Eastman permet la production d'un grade alimentaire de PET et consomme moins d'énergie que la fabrication de polymères vierges. Une unité pilote utilisant ce procédé a récemment été mis en route aux États-Unis à Kingsport (Tennessee).

Aujourd'hui, plus de 170 000 tonnes de PET sont collectés en Europe, soit 54 % de plus qu'en 1997. Presque la totalité de cette collecte est destinée au recyclage mécanique. La matière plastique est lavée, déchiquetée, fondue et refaçonée en d'autres produits industriels tels que fibres textiles, feuilles et rubans de cerclage.

Eastman Chemical Company, dont le siège mondial est à Kingsport dans le Tennessee (États-Unis), fabrique et commercialise des matières plastiques, des produits chimiques et des fibres textiles. En 1998, le chiffre d'affaires de la société s'est élevé à 4,48 milliards US dollars dont 752 millions (soit 16 %) pour la zone Europe/Moyen-Orient/Afrique. Le siège de la société pour cette zone est situé à la Haye, aux Pays-Bas.

## Directive COV : un logiciel d'aide pour les entreprises

Pour aider les entreprises utilisatrices de solvants à se conformer aux exigences de la directive sur les émissions de composés organiques

volatils (COV), adoptée en mars dernier, l'European Solvent Industry Group (ESIG) propose un guide logiciel qui aide les utilisateurs à choisir le système de réduction le mieux adapté à leurs besoins.

Ce logiciel nommé Abatement Advisor, qui fait partie de l'engagement de l'ESIG à promouvoir les meilleures pratiques dans l'utilisation des solvants, est disponible gratuitement sur le site web tout nouvellement créé de l'ESIG : [www.esig.org](http://www.esig.org)

## Grand Prix de design industriel imagineering

DuPont Polymères Techniques a annoncé le lancement de l'édition 1999-2000 du Grand Prix de Design industriel imagineering, qui est organisé pour la première fois à l'échelle européenne. Ce concours est ouvert aux étudiants et jeunes designers en association possible avec un partenaire industriel sur le thème : « Bien-être et sécurité ».

Ce Grand Prix se déroulera en deux phases. De septembre 1999 à juin 2000, les éditions nationales désigneront les trois lauréats par région pour l'Allemagne, la France, l'Italie, l'Espagne/Portugal et le Royaume-Uni. Les lauréats des éditions nationales recevront 5 000 Euro pour le premier prix, 3 000 Euro pour le deuxième prix, 2 000 Euro pour le troisième prix. Les premiers prix des éditions nationales participeront à la finale européenne. Le gagnant de la finale européenne recevra un prix de 5 000 Euro.

Les inscriptions pour la France sont ouvertes jusqu'au 31 mars 2000.

• Nadège Audegond. Tél. : 01.45.50.61.50. Fax : 01.45.50.62.61. Serveur : <http://www.dupont-imagineering.com>

## La chimie européenne en chiffres

Pour présenter la chimie européenne, le Cefic (Conseil Européen de l'Industrie Chimique) publie *Facts & Figures. The European chemical industry in a worldwide perspective* (novembre 1999).

Données clés, graphiques et comparaisons avec les autres grands blocs permettent une vue caractéristique de l'économie et de l'industrie chimique.

Principaux chapitres présentés également sur Internet : Profil de l'industrie chimique, Commerce international, Croissance de l'industrie chimique, Coûts et prix, Énergie, L'emploi, Investissement et développement recherche-technologie, Environnement.

• Cefic, Avenue E. Van Nieuwenhuysse 4, box 1, B-1160 Brussels, Belgique. Tél. : +32 (2) 676 72 11. Fax : +32 (2) 676 73 00.

E-mail : [mail@cefic.be](mailto:mail@cefic.be). Serveur : <http://www.cefic.org>

# Nouvelles de l'IUPAC

## Nouveaux documents

### Nomenclature des macromolécules organiques régulières monocaténares

Une nomenclature basée sur la structure, est décrite pour les polymères organiques réguliers monocaténares. Conceptuellement, le nom générique du polymère (ABC)<sub>n</sub> est poly(ABC), dans lequel (ABC) est une unité constitutive de répétition, représentant la structure chimique de la chaîne polymère, et A, B et C sont les sous-unités qui composent l'unité constitutive de répétition. Des règles sont données pour l'identification et la désignation de l'unité constitutive de répétition préférentielle, qui utilisent les noms de A, B et C issus de la nomenclature classique de la chimie organique, de façon à donner un nom unique et sans ambiguïté.

Des dispositions sont prises pour la désignation des groupements terminaux de chaînes polymères et des substituants polymères.

De plus, le document contient un glossaire de concepts et de définitions, une liste de noms communs de sous-unités et un ensemble varié d'exemples de noms de polymères, basés sur la structure. Ce document correspond à une révision des règles de 1975.

Les commentaires de ce document sont les bienvenus et doivent être adressés avant le 30 avril 2000.

• Jaroslav Kahovec, Ustav makromolekulární chemie, Akademie věd České republiky, Heyrovského náměstí 2, CZ-162 06 Praha 6, République Tchèque. Tél. : +420 (2) 360-341. Fax : +420 (2) 367-981. E-mail : [kah@imc.cas.cz](mailto:kah@imc.cas.cz)

### Nomenclature pour l'analyse par spectroscopie d'émission de rayons X

Ce document traite de la nomenclature et des pratiques d'analyse par spectroscopie d'émission de RX (XES = X-Ray Emission Spectroscopie) et particulièrement par la méthode de fluorescence des RX. L'analyse quantitative par XES a une excellente répétabilité. Cependant, la reproductibilité et l'exactitude de la XES dépendent beaucoup de la préparation de l'échantillon et de l'analyse des données. On donne ici la liste de 60 termes avec leurs définitions. Ces termes sont suivis de descriptions condensées des conditions qui devraient être observées pour réaliser une bonne performance analytique.

Ce document est une révision d'une partie de l'analyse spectrochimique parue dans le livre Orange (Système de nomenclature par la spectroscopie des RX, Recommandations IUPAC, 1991).

Les commentaires de ce document sont les bienvenus et doivent être adressés avant le 30 avril 2000.

• Yohichi Gohshi, Deputy Director General, National Institute for Environmental Studies, 16-2 Onogawa, Tsukuba 305-0053, Japon.

Tél. : +81 (298) 50-2301. Fax : +81 (298) 51-2854. E-mail : [gohshi@nies.go.jp](mailto:gohshi@nies.go.jp)

• Toute personne souhaitant contribuer à la critique de ces documents, avant leur parution au titre de « Recommandations définitives » peut obtenir une copie des textes intégraux auprès de Françoise Rouquérol, Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie, 26, rue du 141e R.I.A., 13331 Marseille Cedex 3. E-mail : [f.rouquerol@ctm.cnrs-mrs.fr](mailto:f.rouquerol@ctm.cnrs-mrs.fr)

## Rappel des manifestations organisées par la Société Française de Chimie ou sous son parrainage

**3-4 février 2000**

### 1<sup>re</sup> Journée : Chimie, soleil, énergie et environnement

Saint-Avold

(*L'Act. Chim.*, déc. 1999, p. 54)

- Didier Robert. Tél. : 03.87.93.91.00.  
E-mail : drobert@iut-metz.fr

**28 mars 2000**

### Journée de printemps de la division

Paris (ENSCP)

Division Chimie organique

(*L'Act. Chim.*, octobre 1999, p. 54)

- Éric Fouquet. Tél. : 05.56.84.28.29.  
E-mail : e.fouquet@lcoo.u-bordeaux.fr

**30 mars 2000**

### Journée Chimie du Grand Delta

Avignon

Sections Languedoc-Roussillon/

Provence-Alpes-Côte d'Azur

(*L'Act. Chim.*, octobre 1999, p. 54)

- J. Barbe. Tél. : 04.91.79.38.32.  
E-mail : gerctop@pharmacie.univ-mrs.fr

**15-17 mai 2000**

### IX<sup>th</sup> International Symposium on luminescence spectrometry in biomedical and environmental analysis, spectroscopic and imaging detection techniques

Montpellier

- D. A. Lerner. Tél. : 04.67.14.43.23.  
E-mail : lerner@enscm.fr

**17-20 juillet 2000**

### 5<sup>th</sup> European biological inorganic chemistry Conference (Eurobic-5)

Toulouse

Section Midi-Pyrénées

(*L'Act. Chim.*, avril 1999, p. 59)

- B. Meunier. Tél. : 05.61.33.31.46.  
E-mail : eurobic5@lcc-toulouse.fr

**24-28 juillet 2000**

### 10<sup>th</sup> International Meeting

*selective*, par Jean-Michel Brunel  
(Marseille).

- 17 février 2000 : *Utilisation de la  
lumière monochromatique comme  
réactif sélectif*, par Christian  
Bochet (Genève).

- 9 mars 2000 : *Cycloadditions de  
type Pauson-Khand des composés  
alléniques induites par le cobalt*,  
par Bernard Cazes (Lyon I).

- 16 mars 2000 : *Réactions de car-  
bométallation d'alcènes et d'al-  
cynes. Synthèse diastérosélective  
de substrats linéaires polysubsti-  
tués*, par Jean-F. Normant (Paris  
VI).

- 23 mars 2000 : *Preparation of  
chiral biphenyls and binaphthyls  
and their application in the agro-*

### of the International Humic Substances Society

Toulouse

(*L'Act. Chim.*, octobre 1999, p. 55)

- Florence Foucaud.  
E-mail : Progep@ensigct.fr

**10-15 septembre 2000**

### ICNMTA 2000 – 7<sup>e</sup> Conférence internationale sur la technologie et les applications des microsondes nucléaires

Bordeaux

(*L'Act. Chim.*, déc. 1999, p. 54)

- Richard Ortega. Tél. : 05.57.12.09.07.  
E-mail : ortega@cenbg.in2p3.fr  
<http://icnmta2000.in2p3.fr>

**18-22 septembre 2000**

### SFC 2000

Rennes

*biological field*, par Giovanna  
Delogu (univ. dev Sassari, Italie).

- 6 avril 2000 : *Cycloéthérifi-  
cation : développements et applica-  
tion à la synthèse totale de K-13,  
de la Sanjoinine G1 et de  
l'Aceroside IV*, par Jieping Zhu  
(ICSN, Gif-sur-Yvette).

- 11 mai 2000 : *Polyphénols et fla-  
vonoïdes : synthèse, propriétés  
complexantes, colorantes et anti-  
oxydantes*, par Olivier Dangles  
(Lyon I).

- 18 mai 2000 : *Studies in asymme-  
tric synthesis*, par Erick M. Carreira  
(ETH, Zurich).

- 25 mai 2000 : *Ingénierie de gaba-  
rits cyclopeptidiques : assemblage  
et construction de motifs fonction-*

(*L'Act. Chim.*, déc. 1999, p. 51)

- Chantal Ianarelli.  
Tél. : 01.47.71.90.04.  
E-mail : c2s@club-internet.fr

**24-28 septembre 2000**

### ISCD 12 - Chirality 2000

Chamonix-Mont Blanc

(*L'Act. Chim.*, juin 1999, p. 47-48)

- <http://www.ens-lyon.fr/STIM/iscd.html>

**9-11 octobre 2000**

### SPICA 2000 – International Symposium on preparative and industrial chromatography

Zurich (Suisse)

(*L'Act. Chim.*, déc. 1999, p. 54)

- Spectrum Events AG.  
Tél. : +41 (1) 252 50 30.  
E-mail : spica2000@spectrum-ch.com  
[www.spectrum-ch.com](http://www.spectrum-ch.com)

## Calendrier des manifestations à venir

**Février-mai 2000**

### Conférences de l'École doctorale de chimie

Lyon/Villeurbanne

Ces conférences sont organisées  
dans le cadre de l'École doctorale  
de chimie de l'université Claude  
Bernard, de l'ENS-Lyon, de l'INSA  
de Lyon et de l'École centrale de  
Lyon.

Elles ont lieu le jeudi à 16 h dans le  
petit amphithéâtre de l'École  
Supérieure de Chimie, Physique et  
Électronique de Lyon (CPE Lyon-  
Campus de la Doua).

- 3 février 2000 : *Nouveaux  
ligands oxydes d'ortho-hydroxy-  
arylphosphines chiraux : synthèse  
et applications en catalyse énantio-*

*nels propres à la reconnaissance  
moléculaire*, par Pascal Dumy  
(Grenoble).

- Renseignements : Bernard Langlois,  
Université Claude Bernard-Lyon I,  
Équipe SERCOF (UMR-CNRS 5622),  
bâtiment 303, 5<sup>e</sup> étage,  
43, bd du 11 Novembre 1918,  
69622 Villeurbanne Cedex.  
Tél. : 04.72.44.81.63.  
Fax : 04.72.43.13.23.  
E-mail : Bernard.Langlois@univ-lyon1.fr

**25 janvier 2000**

### TGAP - Taxe générale sur les activités polluantes

Paris

Cette conférence, sur le thème



« Maîtrisez le contenu et anticipez dès maintenant la future éco-taxe européenne », est organisée avec la participation des ministères de l'Environnement, de l'Économie, des Finances et de l'Industrie, de l'ADEME, de la Commission européenne, des universités de Rouen et de Paris I, de la FEDEREC, du MEDEF...

- Renseignements : Euroforum, 35, rue Greneta, 75002 Paris. Tél. : 01.44.88.14.61. Fax : 01.44.88.14.99. E-mail : sno@euroforum.fr

6-9 février 2000

### **Chemical nanotechnology - from visions to products**

Tutzing (Allemagne)

- Renseignements : Renate Strauss, Dechema e.V., PO Box 15 01 04, D-60061 Frankfurt am Main, Allemagne. Tél. : +49 (69) 7564 249. Fax : +49 (69) 7564 176.

14-19 mars 2000

### **École de printemps : Chromophore (lumière, matière, perception)**

Apt

- Renseignements : Patrick Callet, Groupe Chromophore, École Centrale des Arts et Manufactures, Grande Voie des Vignes, 92290 Châtenay-Malabry. Tél. : 01.41.13.15.69. Fax : 01.41.13.12.72. <http://virtual.pl.ecp.fr/~callet/CHROMO/ecole2000.html>

22-23 mars 2000

### **La micro-encapsulation**

Paris

Ce séminaire est consacré au contrôle de la libération et de la diffusion de matières actives (échanges d'expériences sur des applications industrielles, arômes, parfums, vitamines, vaccins, encres, peintures...).

- Renseignements : Euroforum, 35, rue Greneta, 75002 Paris. Tél. : 01.44.88.14.88. Fax : 01.44.88.14.99.

23-24 mars 2000

### **XXVI<sup>e</sup> Journées d'étude des équilibres entre phases (JEEP)**

Marseille

Ces Journées annuelles s'adressent

aux universitaires et aux industriels qui s'intéressent à la thermodynamique chimique et à ses applications pour l'élaboration, la caractérisation et la modélisation des matériaux.

- Renseignements : Claire Bergman, Centre de thermodynamique et de microcalorimétrie du CNRS, 26, rue du 141e RIA, 13331 Marseille Cedex 03. Tél. : 04.91.28.20.71. E-mail : claire@ctm.cnrs-mrs.fr

27-30 mars 2000

### **Tatf 2000 : 7<sup>th</sup> International Symposium on trends and applications of thin films**

Nancy

- Renseignements : Société Française du Vide, 19, rue du Renard, 75004 Paris. Tél. : 01.53.01.90.30. Fax : 01.42.78.63.20. E-mail : sfv@club-internet.fr <http://www.espid.org/tatf2000>

3-5 avril 2000

### **Molecular photoionisation (Faraday Discussion 115)**

York (Royaume-Uni)

- Renseignements : Shazia Riaz, Faraday Discussion 115, Royal Society of Chemistry, Burlington House, Piccadilly, London W1V 0BN, Royaume-Uni. Tél. : +44 (20) 7437 8656. Fax : +44 (20) 7734 1227. E-mail : riazs@rsc.org <http://www.rsc.org/lap/confs/faradischome.htm>

12-16 avril 2000

### **Organic electrochemistry**

Tomar (Portugal)

Principaux thèmes : synthèses propres et énergies renouvelables, électroanalyse (capteurs et biocapteurs), bioélectrochimie, mécanismes et cinétique des réactivités avec électrode organique, traitement des effluents.

- Renseignements : J. Hendekovic, European Science Foundation, 1, quai Lezay-Marnésia, 67080 Strasbourg Cedex. Tél. : 03.88.76.71.35. Fax : 03.88.36.69.87. E-mail : euresco@esf.org <http://www.esf.org/euresco>

16-19 avril 2000

### **Europt(r)ode V Opt(r)ode**

### **2000 : 5<sup>th</sup> European Conference on optical chemical sensors and biosensors**

Lyon-Villeurbanne

Cette conférence d'audience internationale sur les capteurs optiques chimiques et biochimiques a lieu tous les deux ans et est organisée pour la première fois en France.

Seront abordés les aspects fondamentaux et les nouvelles directions de recherche sur les capteurs optiques ainsi que les nouveaux développements en instrumentation et applications.

- Renseignements : P. Coulet, Laboratoire de génie enzymatique, bât. 308, Université Claude Bernard Lyon I, 43, bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex. Fax : 04.72.44.28.34. E-mail : europtrode.5@univ-lyon1.fr <http://europtrode-5.univ-lyon1.fr>

25-28 avril 2000

### **XI<sup>th</sup> Global warming**

Boston (États-Unis)

- Renseignements : GW XI, Supcon, PO Box 5275, Woodridge, IL 60517-0275, États-Unis. Tél. : +1 (630) 910 1551. Fax : +1 (630) 910 1561.

4-7 mai 2000

### **Catalysis in XXI Century : from quantum chemistry to industry**

(Pologne)

- Renseignements : M. Witko. Tél. : +48 (12) 425 2841. Fax : +48 (12) 425 1923. E-mail : ncwitko@cyf-kr.edu.pl

8-10 mai 2000

### **EuroResidue IV**

Veldhoven (Pays-bas)

- Renseignements : L.A. van Ginkel, EuroResidue Foundation c/o RIVM, PO Box 1, NL-3720 BA Bilthoven, Pays-Bas. Tél. : +31 (30) 274 2613. Fax : +31 (30) 274 4403. E-mail : euroresidue@rivm.nl <http://www.rikilt.dlo.nl/euroresidue/>

15-17 mai 2000

### **SFT 2000 - Congrès de la Société Française des Thermiciens**

Lyon

Principaux thèmes : les développe-

ments récents en thermique, et thermique et agroalimentaire.

- Renseignements : Secrétariat du Congrès SFT 12000, CETHIL-UPRES A 5008, INSA, bât. 404, 20 avenue Albert Einstein. 69621 Villeurbanne Cedex. Tél. : 04.72.43.88.10/83.46. Fax : 04.72.43.60.10. E-mail : sft2000@cethyl.insa-lyon.fr <http://www.sft2000.insa-lyon.fr>

25-26 mai 2000

### **Journées franco-belges de pharmacochimie**

Lille

Ces 14<sup>e</sup> Journées franco-belges de pharmacochimie sont organisées conjointement par l'Institut de Chimie pharmaceutique Albert Lespagnol (université de Lille II), le Centre d'Études et de Recherche sur le médicament de Normandie (université de Caen), l'Institut de Pharmacie (université de Liège), l'École de Pharmacie (Université Catholique de Louvain), l'Institut de Pharmacie (université Libre de Bruxelles), la faculté de pharmacie (université Poincaré de Nancy I), le Centre Universitaire de Luxembourg, le département de pharmacie des Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix de Namur. Elles se dérouleront à Lille, à la faculté de pharmacie (3, rue du Professeur Laguesse).

- Renseignements : Institut de Chimie Pharmaceutique Albert Lespagnol, 3, rue du Prof. Laguesse, BP 83, 59006 Lille Cedex. Tél. : 03.20.96.40.40 (postes 42 56 ou 42 19). Fax : 03.20.96.43.61.

25-26 mai 2000

### **2<sup>nd</sup> French-Lebanese Colloquium on materials science (CMS2)**

Beyrouth (Liban)

Le colloque, en mémoire du professeur Hafez Kobeissi, ancien secrétaire général du Conseil national de la recherche scientifique libanais, est coorganisé avec l'Institut de Chimie des Surface et Interface (Mulhouse) et l'Institut technologique de Compiègne.

- Renseignements : T. Hamieh, ICSI-CNRS de Mulhouse, 15, rue Jean Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse Cedex. Tél. : 03.89.60.87.69. Fax : 03.89.60.87.99. E-mail : T.Hamieh@univ-mulhouse.fr <http://www.univ-mulhouse.fr/~icsi/congres/csm2/csm2.html>

29-31 mai 2000

**3<sup>rd</sup> International Symposium in catalysis in multiphase reactors**

Naples (Italie)

- Renseignements : G. Ballo, Escape-10 Secretariat. E-mail : escape10@aidic.it

30 mai-3 juin 2000

**CAT 2000**

Lyon

- Renseignements : P. Sautet. Tél. : 04.72.72.81.55. E-mail : sautet@catalyse.univ-lyon1.fr

18-22 juin 2000

**Organometallic catalysts and olefin polymerization**

Oslo (Norvège)

- Renseignements : Gerd S. Haegh. E-mail : Vesla.Hagh@chem.sintef.no <http://www.uio.no/~matst/alkene2000>

25-28 juin 2000

**10<sup>th</sup> Fechem Conference on heterocycles in bio-organic chemistry**

Manchester (Royaume-Uni)

- Renseignements : J.A. Joule, Chemistry Department, The University of Manchester, Oxford Road, Manchester M13 9PL, Royaume-Uni. Tél. : +44 (161) 275 4633. Fax : +44 (161) 275 4939. E-mail : j.a.joule@man.ac.uk

5-7 juillet 2000

**CTEC - Calorimetry and thermal effects in catalysis**

Lyon

- Renseignements : Aline Auroux, CTEC, Institut de Recherches sur la Catalyse, CNRS, 2, avenue Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex. Tél. : 04.72.44.53.98. Fax : 04.72.44.53.99. E-mail : ctec@catalyse.univ-lyon1.fr <http://catalyse.univ-lyon1.fr/CALORIMETRY/>

6-11 août 2000

**7<sup>th</sup> International Symposium on polymer electrolytes (ISPE7)**

Noosa, Queensland (Australie)

- Renseignements : Astrid Nordmann, Centre for Advanced Materials

Technology (CAMT), Monash University, Wellington Road, Clayton, Victoria, 3168 Australie.

Tél. : +61 (3) 9905 5791.

Fax : +61 (3) 9905 4998.

E-mail : ispe7@eng.monash.edu.au <http://www.chem.monash.edu.au/electrolytes/ispe7>

20-25 août 2000

**XIII<sup>th</sup> International Congress on rheology**

Cambridge (Royaume-Uni)

- Renseignements : D.M. Binding, Department of Mathematics. Fax : +45 1970 622777. E-mail : rheology2000@aber.ac.uk

27-31 août 2000

**XIV<sup>th</sup> International Symposium on the reactivity of solids**

Budapest (Hongrie)

- Renseignements : F. Solymosi, J. Rasko. Tél. : +36 62 420 678. E-mail : ISRS14@chem.u-szeged.hu

27 août-1er septembre 2000

**ISHC 12 - 12<sup>th</sup> International Symposium on homogeneous catalysis**

Stockholm (Suède)

Manifestation de la Swedish Chemical Society. Principaux thèmes retenus : catalyse asymétrique, réactions d'oxydation catalytiques, mécanismes des procédés catalysés par un métal, nouveaux catalyseurs métalliques, polymérisation, transformations stéréosélectives.

Date limite d'envoi des résumés de communications : 1<sup>er</sup> mars 2000.

- Renseignements : The Swedish Chemical Society, Wallingatan 24, 3tr, SE-111 24 Stockholm, Suède. Tél. : +46 (8) 411 52 80. Fax : +46 (8) 10 66 78. E-mail : monika@chemsoc.se

3-8 septembre 2000

**Biotechnology 2000 : The world Congress on biotechnology****11<sup>th</sup> International biotechnology Symposium and exhibition**

Berlin (Allemagne)

Date limite d'envoi des résumés de communication : 31 janvier 2000.

Patronné par l'IUPAC et par la Fédération Européenne de Biotechnologie, ce congrès mondial est organisé par la Dechema. Il se tiendra aux mêmes dates et lieu que :

- le 4<sup>e</sup> Congrès de médecine moléculaire,
- le 2<sup>e</sup> Congrès européen de recherche appliquée sur le génome,
- le 1<sup>er</sup> Congrès européen d'agro-biotechnologie,
- et le 18<sup>e</sup> Congrès annuel de la Dechema sur la biotechnologie.

- Renseignements : Dechema e.V., Congress Office, PO Box 15 01 04, 60061 Frankfurt am Main, Allemagne. Tél. : +49 (69) 7564 235/249. Fax : +49 (69) 7564 176. E-mail : biotechnology2000@dechema.de <http://dechema.de/biotechnology2000.htm>

4-7 septembre 2000

**2<sup>e</sup> Conférence internationale sur la chimie sous micro-ondes**

Antibes-Juan-les-Pins

La manifestation est organisée sous le patronage de l'Association for Microwave Power in Europe for Research and Education (AMPERE). Elle portera essentiellement sur les mécanismes et les cinétiques des réactions chimiques sous rayonnement micro-ondes (2,45 GHz) ou radiofréquences (27,12 MHz). Date limite d'envoi des résumés des communications orales ou posters : 31 janvier 2000.

- Renseignements : Proget/Ampere Antibes 2000. Tél. : 05.62.25.23.80. Fax : 05.62.25.23.18. E-mail : Progep@ensigct.fr

10-15 septembre 2000

**ICNMTA 2000 - 7<sup>e</sup> Conférence internationale sur la technologie et les applications des microsondes nucléaires**

Bordeaux

ICNMTA 2000 est une conférence scientifique internationale organisée par trois instituts de recherche français spécialistes de l'analyse par microsonde nucléaire : le Laboratoire Pierre Süe (CEA/CNRS), le Centre d'Études Nucléaires de Bordeaux Gradignan (CNRS/Université de Bordeaux I),

et le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (CNRS/Ministère de la Culture). Trois unités de recherche du département des Sciences chimiques du CNRS sont ainsi associées dans cette organisation : UMR 9956, URA 451 et UMR 171.

- Renseignements : Richard Ortega, ICNMTA 2000, CENBG, BP 120, Le Haut Vigneau, 33175 Gradignan. Tél. : 05.57.12.09.07. Fax : 05.57.12.09.00. E-mail : ortega@cenbg.in2p3.fr Serveur : <http://icnmta2000.in2p3.fr>

13-15 septembre 2000

**Journées Information Eaux 2000**

Poitiers

- Renseignements : Université de Poitiers, HydrASA, bât. Sc. Nat., 40, av. du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex. Tél. : 05.49.45.34.07. Fax : 05.49.45.42.21. E-mail : esra@hydrasa.univ-poitiers.fr <http://apten.org>

24-28 septembre 2000

**IRaP 2000 : 4<sup>th</sup> International Symposium on ionizing radiation and polymers**

Gouvieux-Chantilly

La conférence est organisée par le CEA, l'IAEA (Vienne, Autriche), l'IOM (Leipzig, Allemagne), et le GSI (Darmstadt, Allemagne).

- Renseignements : A. Le Moëll, DSM/DRECAM/SRSIM/LPI, CEA Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex. Tél. : 01.69.08.54.85. Fax : 01.69.08.96.00. E-mail : lemoell@drecam.cea.fr ou [IraP@drecam.cea.fr](mailto:IraP@drecam.cea.fr)

22-26 juillet 2001

**11<sup>th</sup> OMCOS - International Symposium on organometallic chemistry directed towards organic synthesis**

Taipei (Taiwan)

- Renseignements : OMCOS-11, PO Box 23-114, Taipei 106, Taiwan. Fax : +886 (2) 2364 4971. E-mail : omcos@ccms.ntu.edu.tw <http://www.ch.ntu.edu.tw/omcos/>

## SFC 2000

Rennes  
18-22 septembre 2000

### Tarification des inscriptions

Le Conseil d'administration de la Société Française de Chimie a approuvé la politique très volontariste du président Desmarescaux pour la participation à SFC 2000. Elle privilégie les jeunes sociétaires, mais offre également des conditions très avantageuses aux membres de la SFC :

- **jeune sociétaire** (1<sup>er</sup> et 2<sup>e</sup> cycle, DEA et DESS, demandeur d'emploi) : gratuit pour l'intégralité du congrès (inscription, repas de midi et buffets, logement en résidence universitaire, transports urbains) ;
- **doctorant** : 400 F pour l'intégralité du congrès (mêmes conditions) ;
- **sociétaire** : 1 500 F pour l'intégralité du congrès (inscription, repas du midi et buffets, transports urbains), avec la possibilité d'un tarif dégressif

pour des séjours plus courts (1 jour : 500 F ; 1,5 jour : 750 F ; 2 jours : 900 F ; 3 jours : 1 000 F).

Pour les personnes n'appartenant pas à la SFC, les tarifs sont ceux applicables aux sociétaires majorés de 750 F. Toutefois :

- la journée commune du 18 septembre 2000 est au tarif unique de 500 F ;
- les membres des sociétés européennes consœurs ayant une convention avec la SFC, et les membres des sociétés chimiques francophones bénéficient des tarifs appliqués aux jeunes sociétaires ou sociétaires de la SFC.

Les cartes de préinscription sont disponibles sur simple demande au siège de la SFC (Mme Colliot, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris), ou auprès des divisions, sections régionales et clubs de jeunes.

### ASSEMBLÉE GÉNÉRALE EXTRAORDINAIRE DU 1<sup>er</sup> DÉCEMBRE 1999

L'assemblée générale extraordinaire qui s'est tenue au siège, le 1<sup>er</sup> décembre, avait pour objet d'approuver une prise de participation de 33,33 % dans le capital de la société d'édition EDP Sciences.

Le président Desmarescaux a rappelé les **objectifs de l'opération** :

- Prendre part à une société d'édition française publiant des revues scientifiques nationales et européennes.
- Créer alors, en partenariat avec d'autres sociétés savantes européennes, une joint venture

#### Olivier Kahn nous a quittés

Nous apprenons avec tristesse la disparition subite, le 8 décembre dernier, d'Olivier Kahn, président de la division Chimie de coordination de la Société Française de Chimie.

Olivier Kahn était professeur à l'université Bordeaux I, membre de l'Institut universitaire de France et membre de l'Académie des sciences. Cet éminent chimiste est mondialement connu, notamment pour ses travaux sur la conception et la mise au point de composés nouveaux à structure électronique bistable pour le stockage optique de l'information ou pour la réalisation d'aimants moléculaires.

La rédaction adresse ses très sincères condoléances à ses proches. Nous lui rendrons un hommage dans un prochain numéro.

d'édition à laquelle participeraient EDP Sciences et l'éditeur américain Wiley.

- Donner ainsi aux propriétaires des revues scientifiques européennes impliqués dans l'opération la possibilité d'exercer un certain contrôle sur l'édition de ces revues (coûts, diffusion, partage des résultats, etc.).

Le projet prévoit une **prise de participation en deux étapes** :

1. une cession à la SFC de 20 % des actions détenues par la Société Française de Physique (SFP) d'ici fin mars 2000, pour le prix de 4 millions de francs ;
2. une cession complémentaire de 13,33 % des parts de la SFP en décembre 2001, pour le prix de 2,6 millions de francs, dans la mesure où les objectifs ci-dessus auront été réalisés.

Le bureau répond alors aux questions des participants portant pour l'essentiel sur la stratégie poursuivie et l'incidence financière de l'opération sur les comptes et réserves de l'association. Il est en particulier précisé que le financement total de cette acquisition (6,6 millions de francs) sera assuré par la vente, à due concurrence, de valeurs mobilières détenues par la Société Française de Chimie, ces valeurs mobilières étant la contrepartie partielle, à l'actif du bilan de l'Association, de la dotation inscrite au passif au 31/12/1998 pour un montant de 16 millions de francs.

Après que les participants aient largement débattu du sujet, le Président soumet à l'assemblée la résolution suivante :

- **Résolution unique** : l'Assemblée générale, après avoir pris connaissance des conditions de l'acquisition par la Société Française de Chimie de 33,33 % du capital de la société EDP Sciences ainsi que des modalités de financement corréla-

tives, approuve ladite acquisition ainsi que son financement.

Le scrutin qui s'ensuit donne les résultats ci-dessous, sur 736 suffrages exprimés :

- pour : 733
- contre : 3

**La résolution ci-dessus est donc adoptée.**

J.C. Brunie  
Secrétaire général

### DIVISIONS

## Chimie organique

### Prix 2000 de la division

Les candidatures aux prix décernés par la division Chimie organique peuvent, soit émaner directement des personnes concernées, soit être proposées par une personnalité scientifique de la communauté des chimistes organiciens ou un membre du bureau de la division.

La division entend récompenser tous types de travaux relevant de la chimie organique au sens large, tant fondamentaux que finalisés (synthèse et réactivité organique, organométallique ou bio-organique ; produits naturels ; physicochimie moléculaire structurale ou analytique ; etc.).

### Prix de thèse

La division décerne, chaque année, le Prix Dina Surdin à un jeune docteur, auteur d'une thèse consacrée à la chimie organique. Depuis 1996, elle attribue également deux autres prix de thèse : le Prix Aldrich-Sigma-Fluka et le Prix de thèse de la division.

Elle souhaite récompenser à la fois d'excellentes

thèses (soutenues au cours de l'année civile 1999) et des jeunes chercheurs dynamiques et prometteurs.

Il est nécessaire, dans un premier temps, de fournir une copie de la couverture (avec les noms des membres du jury et des rapporteurs) et du résumé de la thèse. Après une première sélection, un membre du bureau de la division sera éventuellement amené à demander un exemplaire de la thèse, les rapports préalables, le rapport de soutenance et le CV du candidat.

### Prix Acros

Le Prix Acros est réservé à un chercheur ou un enseignant-chercheur « junior » confirmé (âgé de moins de 40 ans au 1er janvier de l'année du prix), effectuant ses travaux en France.

Les candidatures doivent être accompagnées d'un CV, d'une liste complète des travaux publiés et des tirés à part des 5 publications jugées les plus significatives par le candidat.

### Prix de la division

Le Prix de la division Chimie organique est réservé à un chimiste « senior ».

Les candidatures doivent être accompagnées d'un CV et d'une liste complète des travaux.

### Prix industriel de la division

Le Prix industriel de la division Chimie organique est réservé à un chimiste développant ses travaux en milieu industriel.

Les candidatures doivent être accompagnées d'un CV et d'une liste complète des travaux et des brevets.

- Renseignements : Philippe Savignac (Laboratoire hétéroéléments et coordination, DCPH, École polytechnique, route de Palaiseau, 91128 Palaiseau Cedex. Tél. : 01.69.33.45.79. Fax. : 01.69.33.39.90. E-mail : dcp@poly.polytechnique.fr (en mentionnant : à l'attention de Philippe Savignac). Toutes les candidatures devront parvenir à Philippe Savignac avant le 6 mars 2000.

## Matériaux polymères et élatomères

1-6 octobre 2000

### JEPO XXVIII (Journées d'études sur les polymères)

Mèze

- Renseignements : Christian Braud, CRBA ESA CNRS 5473, Faculté de Pharmacie, 15, av. Charles Fahault, 34060 Montpellier Cedex. Tél. : 04.67.41.82.62. Fax : 04.67.52.08.98. E-mail : braud@pharma.univ-montp1.fr

## Commission interdivisions enseignement

### Prix 2000 d'enseignement de la chimie

Comme chaque année, la commission interdivisions Enseignement de la SFC se propose d'attribuer le prix Enseignement de la chimie 2000 à la personne qui aura mené toute action innovante en vue d'améliorer l'enseignement de la chimie.

Les candidatures peuvent être spontanées ou présentées par tout membre de la SFC, tout directeur de laboratoire ou de thèse, par une lettre justifiant la proposition qui pourra être utilement accompagnée du CV et d'une liste des travaux publiés par le candidat proposé. Cette lettre sera adressée au président (sans indication de nom) de la commission interdivisions Enseignement, en double exemplaire si possible.

Les candidatures doivent arriver **au plus tard le 6 mars 2000** au siège de la SFC.

- Renseignements : SFC, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

## GROUPES

### Formulation

18-19 octobre 2000

#### 8<sup>e</sup> Journées de formulation

Besançon

Organisées par le groupe Formulation de la Société Française de Chimie et par le Laboratoire d'électrochimie et des systèmes microdispersés de l'UFC, ces journées couvriront les aspects conceptuels et techniques qui permettent aujourd'hui de comprendre et de maîtriser la dispersion des charges, des pigments et des polymères. L'accent sera mis sur le rôle de la chimie de surface dans la dispersibilité des particules et sur la relation entre qualité de dispersion et propriétés d'usage.

- Renseignements : D. Valfrey, UFR Sciences et Techniques, LESM, 6, route de Gray, 25030 Besançon Cedex. Tél. : 03.81.66.65.30. Fax : 03.81.66.62.88. E-mail : j.formulation@univ-fcomte.fr

## PARRAINAGES

janvier-février 2000

#### Séminaires de chimie organique

Caen

Ces conférences (université-ISMRA) sont organisées par l'École doctorale chimie biologie, le DEA de chimie organique, la Société Française de Chimie et le Laboratoire de chimie moléculaire et thio-organique. Elles ont lieu dans la salle A222 de l'ISMRA, les vendredi à 11 h 15.

- 28 janvier 2000 : Jean Bourguignon (Ircof, Rouen) : *Contrôle de centres stéréogènes dans des dérivés de diarylméthane ou de tétrahydro-*

*isoquinoléines. Accès à des molécules potentiellement bioactives.*

- 4 février 2000, Corinne Aubert (UPMC, Paris VI) : *Cyclisations catalysées par les complexes du cobalt (I) : nouveaux outils pour la synthèse.*

- Renseignements : Marie-Claire Lasne. Tél. : 02.31.45.28.92. E-mail : lasne@ismra.fr  
Carole Alayrac. Tél. : 02.31.45.28.84. Fax : 02.31.45.28.77. E-mail : carole.alayrac@ismra.fr

### Séminaire mensuel d'électrochimie 2000

Le groupe d'électrochimie du LACReM organise, comme les trois années précédentes sous le parrainage de la section Aquitaine de la Société Française de Chimie et avec le soutien financier de l'ENSCPB, un cycle de séminaires sur différents aspects de l'électrochimie.

Les séminaires auront lieu à 14 heures dans la salle de TD d'électrochimie à l'École Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux et seront accompagnés de rafraîchissements.

- **Judi 10 février 2000** : *Electrochemistry of membranes vs. electrochemistry of electrodes: similarities and dissimilarities*, par Andriy E. Yaroshchuk (National Academy of Sciences of Ukraine).

- **Judi 9 mars 2000** : *Études électrochimiques d'électrodes modifiées par de nouveaux films de Langmuir-Blodgett mixtes*, par Serge Ravaine (Centre de Recherche Paul Pascal).

- **Judi 13 avril 2000** : *Électrocatalyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par des électrodes modifiées*, par David Martel (LACReM, ENSCPB).

- **Judi 18 mai** : *Régénération électrochimique de cofacteurs enzymatiques*, par Olivier Buriez (UMR 7582 Électrochimie, catalyse et synthèse organique, Thiais).

- Renseignements : Alexander Kuhn. Tél. : 05.56.84.65.73. E-mail : kuhn@enscpb.u-bordeaux.fr <http://www.enscpb.u-bordeaux.fr/lacrem>

22-24 mars 2000

#### RNJP 2000 - 1<sup>re</sup> Rencontres nationales des jeunes polyméristes

Poitiers

Les 1<sup>re</sup> Rencontres nationales des jeunes polyméristes s'adressent aux jeunes polyméristes chercheurs et enseignants-chercheurs du secteur public et du monde industriel recrutés depuis 1990. Elles se tiendront au Futuroscope.

- Renseignements : RNJP 2000, Laboratoire de Chimie organique macromoléculaire, UMR 6515 Chimie et physique des matériaux polymères, Université du Maine, av. O. Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9. Tél. : 02.43.83.33.30. Fax : 02.43.83.37.54. E-mail : rnjp2000@univ-lemans.fr

9-11 mai 2000

#### 7<sup>th</sup> Symposium of the European Society for Biochromatography :

## Separation and characterization of biological and synthetic macromolecules

Nantes

- Renseignements : B. Sebille, Lab. de Recherche sur les polymères, Université Paris XII, 2, rue Henri Dunant, 94320 Thiais. Tél. : 01.49.78.12.32. Fax : 01.49.78.12.08. E-mail : lrp@glvt-cnrs.fr

11-12 mai 2000

## 1<sup>re</sup> Rencontres de chimie organique : réactivité et catalyse en synthèse organique

Marseille

- Renseignements : D. Monti, RCOM1, Faculté des Sciences de St Jérôme, ENSSPICAM, av. Escadrille Normandie Niemen, 13397 Marseille Cedex 20. Tél. : 04.91.28.86.64. E-mail : Rcom@vmesa12.u-3mrs.fr http://www.rcom.u-3mrs.fr

14-19 mai 2000

## Gecom-Concoord 2000

Beaune

La vocation de ce colloque est de favoriser des échanges scientifiques directs entre de jeunes chercheurs et des chercheurs plus confirmés, du secteur universitaire comme du secteur industriel, spécialisés en chimie de coordination et en chimie organométallique.

Gecom-Concoord 2000 sera organisé par des membres des deux unités mixtes de recherche associées au CNRS : le Laboratoire d'ingénierie moléculaire pour la séparation et les applications des gaz (LIMSAG, UMR 5633), et le Laboratoire de synthèse et d'électrosynthèse organométalliques (LSEO, UMR 5632).

Gecom-Concoord est patronné par le ministère de l'Éducation nationale, de la Recherche et de la Technologie, le CNRS et la Société Française de Chimie (SFC), avec le soutien de la Société de Chimie Industrielle (SCI), de l'Union des Industries Chimiques (UIC), et de la Direction générale de l'Armement (DGA/DRET).

- Renseignements : Gecom-Concoord 2000, Secrétariat, Université de Bourgogne, LIMSAG-LSEO, Faculté des Sciences Gabriel, 6, bd Gabriel, 21000 Dijon. Tél. : 03.80.39.61.18. Fax : 03.80.39.68.39. E-mail : gecomconcoord2000@u-bourgogne.fr http://www.u-bourgogne.fr/gecomconcoord2000

6-7 juin 2000

## Journée de la Section ouest du GFP

Lorient

- Renseignements : Stéphane Bruzaud, Université de Bretagne Sud, Laboratoire polymères et procédés, rue Saint-Mandé, 56325 Lorient Cedex. Tél. : 02.97.87.45.84. Fax : 02.97.87.45.88.

2-6 juillet 2000

## Polyelectrolytes 2000

Les Diablerets (Suisse)

- Renseignements : M. Rinaudo. Fax : 04.76.54.72.03. E-mail : marguerite.rinaudo@cermav.cnrs.fr

3-7 juillet 2000

## 1<sup>st</sup> European Conference on the reaction engineering of polyolefines

Lyon

- Renseignements : Tim McKenna, LCPP-CNRS/ESCP-Lyon, bât. F308, 43, bd du 11 Novembre 1918, BP 2077, 69616 Villeurbanne Cedex. Tél. : 04.72.43.17.75. Fax : 04.72.43.17.68.

28-30 août 2000

## 3<sup>rd</sup> International Conference on polymer-solvent complexes and intercalates

Besançon

Ce colloque a pour objectif de mettre en lumière les avancées récentes en terme d'étude des structures, propriétés et applications des gels physiques, agrégats, solides cristallins polymériques et cristaux liquides.

Sont pris en compte les aspects analytiques (spectroscopies, microscopies...) et physico-chimiques (rhéologie, diffusion, phénomènes interfaciaux...).

- Renseignements : J. Vebrel, IUT Chimie, 30, avenue de l'Observatoire, 25009 Besançon Cedex. Tél. : 03.81.66.68.59. Fax : 03.81.53.04.31. E-mail : jm.guenet@univ-mulhouse.fr

ANALYSIS  
European Journal  
of Analytical Chemistry  
(EurJAC)

## Sommaire du n° 8/99

**Dossier : Supercritical-fluid chromatography, coordinated by Francis Véron.**

- Towards a better awareness of the advantages of supercritical-fluid chromatography, by F. Véron.
- Injection techniques in SFC, by T. Greibrokk, T.L. Chester.
- Group-type separation and simulated distillation : an niche for SFC, by D.R.P. Thiébaud, E.C. Robert.
- Packed-column SFC in the pharmaceutical industry : cGMP aspects, by K. Anton, C. Siffrin.
- Preliminary investigation of supercritical-fluid-assisted nebulization for enhanced response in electrospray mass spectrometry, by T.R. Baker, J.D. Pinkston.
- SFC with evaporative light-scattering detection and atmospheric-pressure chemical-ionisation mass spectrometry for methylated glucoses

and cyclodextrins analysis, by B. Herbreteau, A. Salvador, M. Lafosse, M. Dreux.

- Studies on stereoselective separations of the « azole » antifungal drugs ketoconazole and itraconazole using HPLC and SFC on silica-based polysaccharides, by A. Thienpont, J. Gal, C. Aeschlimann, G. Félix.
- High-throughput preparative separations from combinatorial libraries, by K. Coleman.

### Original articles

- An evaluation for the use of laminar C<sub>18</sub> disks employed as part of the solid phase extraction process. Simultaneous capillary gas chromatography - mass spectrometry determination of triazines, organochlorine pesticides, and polyaromatic hydrocarbons, by J.-B. Fournier, M. El' Hourch, J. Fournier.
- Nitrate fluorimetric analysis using an active optical fiber, by B. Mahieue, M.-C. Carré, J.-C. André, A. Révillon, M.-L. Viriot.
- Suitability for different C<sub>18</sub> silica-based stationary phases for the transferability of an ion-interaction HPLC method, by M.C. Gennaro, S. Angelino, V. Gianotti.

## Sommaire du n° 9/99

### Original articles

- Polar compounds in countercurrent chromatography. An example of large scale separation, by A. Berthod, B. Billardello, S. Geoffroy.
- Development of an analytical procedure for the measurement of nonionic aliphatic polyethoxylated surfactants in raw wastewater, by G. Crétier, C. Podevin, J.-L. Rocca.
- Separation of selected anesthetic drugs by nonaqueous capillary electrophoresis, by S. Cherkaoui, J.-L. Veuthey.
- Application of central composite designs in the supercritical fluid extraction of tropane alkaloids in plant extract, by A. Brachet, L. Mateus, S. Cherkaoui, P. Christen, J.Y. Gauvrit, P. Lantéri, J.L. Veuthey.
- Effect of a dry purge step on the analysis by dynamic headspace - GC-MS of volatile fraction of a cheese, by D. Canac-Arteaga, C. Viallon, J.L. Berdagué.
- Evidence for the prolongation of aspirine induced modifications in human blood, by R. Curini, G. D'Ascenzo, A. Friaoli, A. Gentili, M.A. Orrù, S. Materazzi.
- Arsenic speciation by hydride generation-quartz furnace atomic absorption spectrometry. Optimization of analytical parameters and application to environmental samples, by N. Molénat, A. Astruc, M. Holeman, G. Maury, R. Pinel.
- Deformulation of metalworking lubricants : organic phosphorus additives characterization by <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>31</sup>P NMR, by C. Pierlot, J. Marko, C. Faven, N. Azaroual, G. Vermeersch, J.M. Aubry.
- Matrix effects during trace elements analysis in plant samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with axial view configuration and ultrasonic nebulizer, by P. Masson, D. Orignac, A. Vives, T. Prunet.

## Offres

Cette rubrique est consultable sur notre site Internet (<http://www.sfc.fr>, rubrique bourse de l'emploi). Vous y trouverez des offres que nous n'avons pu publier dans L'Actualité Chimique compte tenu des délais d'impression.

**L'UFR Santé, Médecine et Biologie Humaine (SMBH) de Bobigny dépendant de l'Université Paris 13 met au recrutement pour la rentrée 2000 deux postes dépendant de la 32<sup>e</sup> section du CNU.**

### 97297 - Professeur

#### 97298 - Maître de conférences

Ces postes sont à pourvoir dans le cadre de l'UPRES-A 7031. Il n'y a pas de candidatures locales. Ces recrutements entrent dans le cadre du développement de l'axe Chimie Structurale Biomoléculaire.

Le laboratoire d'accueil (<http://sg3sb.smbh.univ-paris13.fr>) est équipé en moyens informatiques et de diffraction immédiatement opérationnels. Il existe au sein de l'unité, une équipe de « Synthèse organique », une équipe « RMN », une équipe « Spectro Optique » et une équipe « Vectorisation ».

- **Recherche** : Les candidats devront pouvoir s'intégrer dans l'équipe existante dont les thèmes de recherche principaux sont les suivants : chimie organique du phosphore et des acides nucléiques, cristallographie des macromolécules et d'intermédiaires réactionnels.

Une grande liberté sera aussi donnée aux chercheurs qui pourront développer des thèmes propres entrant dans le cadre général de l'UPRES-A.

- **Enseignement** : Chimie générale et chimie organique du premier cycle à la maîtrise et DEA spectrochimie, analyse, physico-chimie organiques.

• **Contact** : Alain Neuman.

E-mail : [neuman@smbh.univ-paris13.fr](mailto:neuman@smbh.univ-paris13.fr)

(laisser vos coordonnées).

Informations relatives aux activités et aux moyens du laboratoire :

<http://www.smbh.univ-paris13.fr/cssb/index.htm>

### 97299 - Professeur de chimie

L'École polytechnique recherche, pour recrutement à compter du 1<sup>er</sup> septembre 2000, un professeur résident de chimie, travaillant dans le domaine de la chimie organique de synthèse ou de la chimie bioorganique.

Ce poste, d'un niveau de professeur des universités de classe exceptionnelle est proposé en détachement, ou sous forme d'un contrat à durée indéterminée, ou sous la forme d'un cumul associé à un poste de recherche du CNRS ou d'un autre organisme de recherche.

Le candidat, français ou étranger, de renom international, devra enseigner à terme en français, et jouer un rôle d'animateur dans les enseignements de chimie dispensés à l'École polytechnique. Il devra effectuer sa recherche dans le cadre de l'École polytechnique. Il pourra bénéficier pour ce faire d'une décharge partielle d'enseignement. Il bénéficiera aussi de moyens spécifiques pour mettre en place une équipe d'enseignement et de recherche autour de lui, ainsi que de nombreuses possibilités de collaborations extérieures.

Les candidats à ce poste doivent adresser à la Direction des Études/Enseignants, École polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex France, **avant le 15 février 2000** : une lettre de candidature au directeur général de l'École, en joignant un formulaire détaillant leurs titres et services, un CV, une liste de publications en précisant les publications les plus significatives, un programme de recherche à moyen et à long terme, des lettres de recommandation.

- **Renseignements** : Patrick Le Tallec, Directeur Général adjoint pour l'Enseignement, École Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex.  
Tél. : 01.69.33.40.02.  
E-mail : [patrick.letallec@polytechnique.fr](mailto:patrick.letallec@polytechnique.fr)  
Serveur : [www.polytechnique.fr](http://www.polytechnique.fr)

### 97300 - Proposition de thèse (BDI) : valorisation des agro-ressources (pour la rentrée universitaire 2000)

Béghin-Say, premier producteur français de sucre, est impliqué dans la valorisation des agro-ressources par l'intermédiaire de ses équipes de Recherche et Développement dont une est implantée en région lyonnaise. Ce laboratoire se consacre notamment à l'étude de nouvelles voies

d'utilisation du saccharose. La recherche qui y est menée est réalisée en partenariat avec le CNRS, dans le but d'appréhender, au niveau fondamental, tant les aspects de réactivité chimique que ceux de l'applicabilité industrielle.

Les programmes poursuivis sont axés vers la recherche de nouvelles méthodes de préparation de dérivés fonctionnels d'intérêt industriel satisfaisant à la fois aux contraintes économiques et aux exigences d'ordre environnemental, vers la recherche de nouvelles cibles utilisant le saccharose comme matière première et l'évaluation des propriétés de ces nouveaux dérivés, et vers la compréhension fondamentale de la réactivité des sucres et l'exploitation de leurs propriétés intrinsèques comme source de réactivité et de sélectivité.

Ces projets possèdent tous plusieurs facettes alliant notamment aspects synthétiques et analytiques. Ils s'adressent donc de façon privilégiée à des étudiant(e)s chimistes ayant ou étant sur le point d'obtenir leur **diplôme d'ingénieur** et leur **DEA**, et désirant intégrer une équipe de recherche et développement tout en poursuivant leur cursus universitaire en préparant une thèse en chimie organique. Les sujets de thèse seront précisés lors de l'entretien avec les candidat(e)s.

L'unité Mixte Béghin-Say-CNRS, membre de l'École Doctorale de Chimie organique de l'Université Claude Bernard Lyon 1, est installée dans les locaux privés de Béghin-Say, situés sur le campus universitaire même. Ainsi, la complémentarité entre recherche académique et finalisée est rendue permanente, avec participation à la vie universitaire (séminaires de l'École Doctorale, conférences du département de Chimie...) et accès aux équipements communs (bibliothèques, services communs d'analyse).

Les dossiers devant être déposés en **février 2000**, les candidat(e)s doivent prendre rapidement contact avec le laboratoire.

• **Contacts** :

- Alain Bouchu (Béghin-Say R & D), responsable du laboratoire de Lyon.

E-mail : [abouchu@fr.ebsworld.comou](mailto:abouchu@fr.ebsworld.comou)

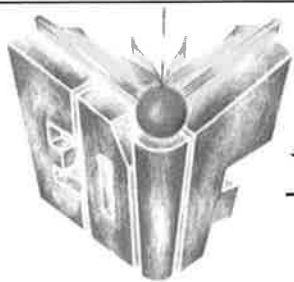
- Yves Queneau (CNRS, directeur de l'UMR 143 Sucrochimie), Unité Mixte CNRS Béghin-Say Sucrochimie (UMR 143).

E-mail : [queneau@univ-lyon1.fr](mailto:queneau@univ-lyon1.fr)

Béghin-Say, C.E.I., 27, bd du 11 Novembre 1918, Campus de la Doua, BP 2132 Villeurbanne.

Tél. : 04.72.44.29.89. Fax : 04.72.44.29.91.

Contact : Bourse de l'emploi, Roselyne Messal,  
Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques,  
75005 Paris. Tél. : 01.40.46.71.64. Confidentialité assurée.



## RÉGIE EXCLUSIVE PUBLICITAIRE

★★★★ LES ÉDITIONS D'ILE DE FRANCE ★★★★★

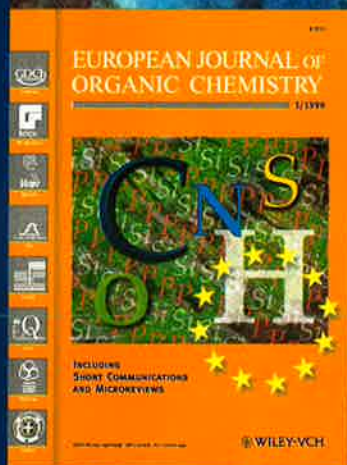
---

102, Avenue Georges Clemenceau  
94700 MAISONS ALFORT - FRANCE

---

**Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00**

# UNITY IS STRENGTH:



WILEY-VCH  
1999  
12 issues per year  
ISSN 1434-193X

## Order Your Free Sample Copy now:

Just copy, fill in and fax to:  
**+49/(0) 62 01/606-172**

- Please send me a free sample copy and price information  
 And the personal subscription rates for members of the owner societies. I am a member of:

Title/Name:

Company/Firm:

Address:

Post/ZIP Code:

Country:

*European Journal of Organic Chemistry* publishes full papers, microreviews, and short communications from the entire spectrum of synthetic organic and bio-organic chemistry, and the chemistry of natural products, formerly contained in the journals on the right. The microreviews introduce you to a specific area of an author's research through a detailed overview of a selected topic.

## Available online

### A Special Online Offer for 1999 Subscribers

Subscribe at the Full Rate and receive full text online access – Visit Wiley InterScience ([www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com)) for complete details

## Grown out of these journals

*European Journal of Organic Chemistry* is owned and supported by the following Societies:

- Koninklijke Vlaamse Chemische Vereniging (Belgium)
- Société Royale de Chimie (Belgium)
- Société Française de Chimie (France)
- Gesellschaft Deutscher Chemiker (Germany)
- Association of Greek Chemists (Greece)
- Società Chimica Italiana (Italy)
- Sociedade Portuguesa de Química (Portugal)
- Real Sociedad Española de Química (Spain)
- Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging (The Netherlands)

 **WILEY-VCH**