

L'OXYGÈNE SOUS PRESSION FAIT LE GRAND 8

G. WECK, P. LOUBEYRE
CEA - DAM - Île-de-France

Parmi les molécules simples, la molécule de di-oxygène O_2 est la seule qui possède un moment magnétique. L'oxygène solide présente une grande diversité de structures dont la stabilité est gouvernée par l'interaction magnétique. À très haute pression, l'oxygène solide devient un métal aux températures ambiantes, et un supraconducteur à basse température. Dans un grand domaine de pression entre le domaine magnétique et le régime métallique, l'oxygène solide possède des propriétés surprenantes : il a une couleur rouge et une forte absorption dans l'infrarouge. La structure de cette phase intermédiaire était inconnue malgré de nombreuses études expérimentales et théoriques. En faisant croître un monocristal d'oxygène dans cette phase, sous pression et dans l'hélium, nous avons obtenu de très bonnes données de diffraction X. Nous avons pu voir la structure de cette molécule : cette phase est due à une association moléculaire de quatre molécules O_2 en unité rhomboédrique. Il s'agit de la première formation d'une nouvelle molécule par la seule compression.

Le solide d'oxygène peut être obtenu soit à basse température ($T < 55 K$), soit à haute pression ($P > 5,4 GPa$). Comme pour d'autres molécules simples ($H_2, N_2, Br_2, etc.$), ou pour les gaz rares (He, Ne, Xe), la stabilisation des différentes phases solides est due à une interaction très faible appelée interaction de *Van der Waals*. Cette interaction ne peut pas être considérée comme une liaison chimique car les électrons restent localisés sur leurs atomes. Elle ne permet pas de stabiliser une phase solide aux conditions ambiantes de température et de pression. Les solides dits "de *Van der Waals*", obtenus sous pression, disparaissent dès lors que cette dernière est relâchée. La molécule d'oxygène présente, par ailleurs, la particularité unique de posséder un moment de spin $S = 1$, dû à la présence de 2 électrons non appariés sur les orbitales moléculaires $\pi^*(2p_x, 2p_y)$. La compétition entre les interactions magnétiques résultantes et la force de *Van der Waals* est à l'origine d'un diagramme de phase étonnamment riche (figure 1). L'étude de ce diagramme de phases a commencé en 1920. Quatre arrangements cristallins ont jusqu'à présent été caractérisés. Les phases α , β et γ existent à pression ambiante et basse température. Sous haute pression et à température ambiante (295 K), l'oxygène cristallise dans la phase β à 5,4 GPa. En augmentant la pression, l'oxygène devient orange à 9,6 GPa (phase δ), cette phase restant stable jusqu'à 10 GPa. À l'exception de la phase γ , les différents allotropes de l'oxygène présentent des structures

en couche dans lesquelles les molécules sont alignées perpendiculairement à ces couches. Ces différents arrangements cristallins conduisent, de par le moment magnétique de la molécule d'oxygène, à différents ordres magnétiques. Ainsi, les phases α et δ sont antiferromagnétiques (ordre à longue distance des moments de spin), la phase β est ferrimagnétique (ordre à courte distance), et la phase γ est paramagnétique (pas d'ordre magnétique).

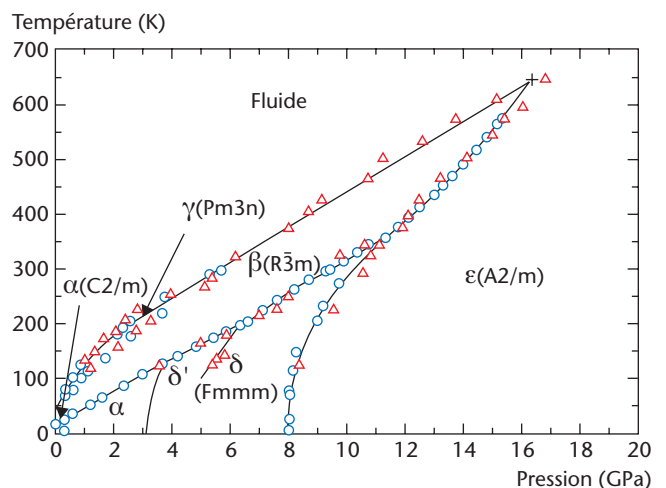


Figure 1
Diagramme de phase en pression et en température de l'oxygène dense

Au dessus de 10 GPa, l'oxygène subit une nouvelle transition. Le solide devient alors rouge foncé, et le cristal se casse brutalement. Cette nouvelle phase, appelée ε - O_2 , fut observée pour la première fois en 1979 grâce à la technique de la cellule à enclume de diamant. De nombreuses études furent menées pour caractériser précisément ses propriétés. Elles mirent en évidence l'apparition d'une bande d'absorption infrarouge, généralement interdite pour une molécule diatomique homo-nucléaire, la présence de nouveaux modes Raman (l'absorption infrarouge et la diffusion Raman sont deux méthodes spectroscopiques utilisées pour caractériser la manière dont les atomes vibrent à l'intérieur d'un édifice (molécule ou cristal)), et finalement la disparition du caractère magnétique du solide. L'ensemble de ces travaux semblait donc indiquer une forte redistribution de charge dans le solide, et plusieurs hypothèses, comme la formation de molécules O_4 , furent proposées pour interpréter ces résultats. Néanmoins, seule une détermination précise des positions atomiques dans le solide devait permettre d'élucider le mystère de la phase ε .

Afin de répondre à cette question, une équipe du CEA - DAM - Île-de-France, en collaboration avec des chercheurs de l'université d'Edinburgh, ont réussi à faire croître des cristaux d'oxygène dans l'hélium à 17 GPa et 450 K (figure 2) [1]. Des expériences de diffraction de rayons X effectuées sur ces monocristaux d'oxygène ont permis de déterminer, de manière précise, la structure de la phase ε (figure 3). Celle-ci ressemble, à première vue, aux structures des phases α , β et δ puisque les molécules sont disposées sur des plans moléculaires et alignées perpendiculairement à ces plans. Mais contrairement aux précédentes structures, les distances entre les molécules à l'intérieur des plans ne sont pas toutes égales, et il est possible d'identifier une association de quatre molécules O_2 pour former un ensemble $(O_2)_4$ de forme rhomboédrique (symétrie D_{2h}). À l'intérieur de ces molécules, chaque unité O_2 a 2 voisins à une distance de 2,18 Å, tandis que la distance la plus courte entre 2 molécules O_8 est de 2,57 Å.

Pour confirmer le caractère moléculaire de l'espèce O_8 , nous avons effectué des mesures de spectroscopie Raman couplées à des calculs de chimie quantique. Les simulations prédisent la présence de 4 modes Raman, dont 3 avaient déjà été observés à 161 cm^{-1} , 342 cm^{-1} et 1 600 cm^{-1} . Le quatrième mode, vers 1 380 cm^{-1} , est une signature de la molécule O_8 . Il n'a jusqu'à présent jamais été observé, peut-être parce qu'il est très proche du signal des enclumes diamants. Des mesures Raman effectuées sur différents monocristaux ont mis en évidence l'apparition à 33 GPa d'un pic très faible à 1 430 cm^{-1} , comme indiqué sur la figure 2. La faible intensité du pic est attribuée au fait que les molécules vibrent en opposition de phase.

La molécule O_8 n'avait jamais été observée précédemment. Néanmoins, nous connaissons déjà, dans le gaz et dans le liquide, le dimère $(O_2)_2$ apparaissant avec une distance d'équilibre entre 2 molécules O_2 parallèles de 3,5 Å. En 1964, Pauling proposait que la formation d'un tel dimère corresponde à l'apparition d'une liaison chimique faible dont l'origine est l'interaction d'échange entre unités O_2 . Cette interaction provient en fait des électrons issus des orbitales π^* . Par analogie, la formation des molécules $(O_2)_4$ peut être expliquée par l'appariement des électrons issus de ces mêmes orbitales $\pi^*(2p_x, 2p_y)$.

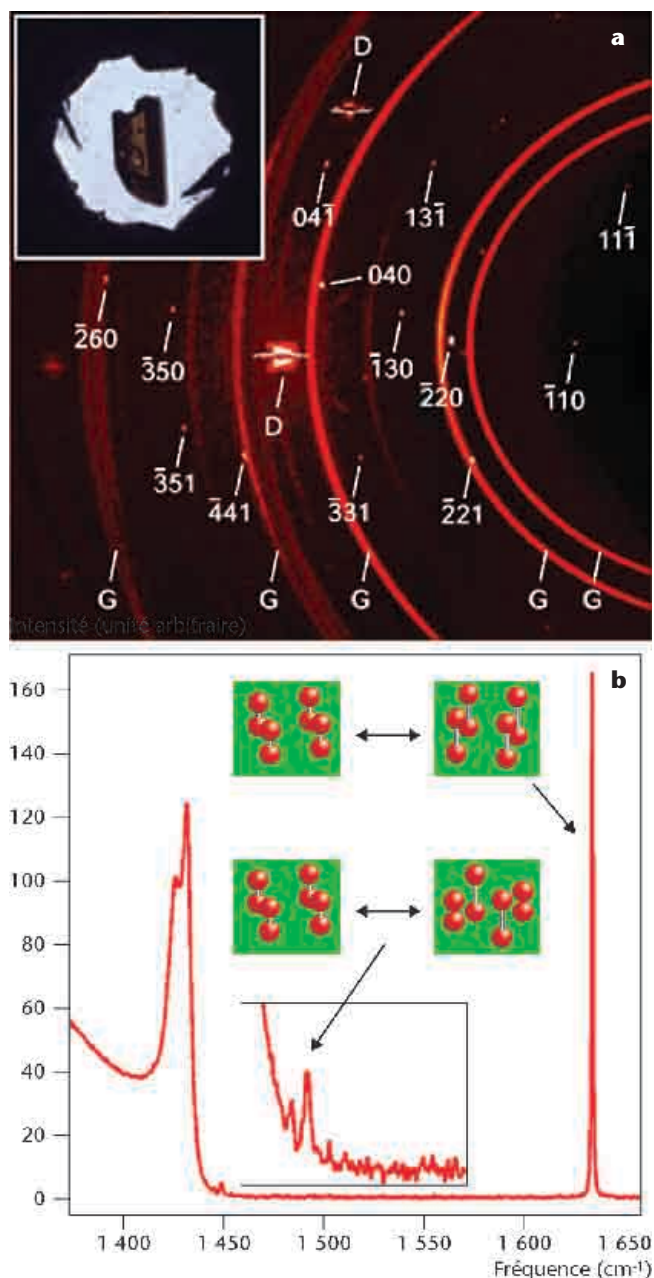


Figure 2

Diffraction de rayons X et mesures Raman sur ε - O_2 .

a Ensemble de 13 images additionnées montrant les pics de Bragg indexés pour la phase ε . La diffraction du joint métallique et les pics du diamant sont marqués respectivement G et D.

b Spectre Raman de l'oxygène dans la phase ε à 33 GPa présentant les 2 modes de vibration de la molécules $(O_2)_4$. Les mouvements des atomes correspondant à chacun des pics sont représentés.

Nous obtenons alors 8 orbitales moléculaires, 4 liantes et 4 anti-liantes, pour la molécule O_8 . Les 8 électrons peuvent occuper les 4 orbitales liantes et la molécule O_8 se trouve alors dans un état singulet ($S = 0$), ce qui explique la disparition du magnétisme dans la phase ε .

La formation de O_8 est le premier exemple dans lequel la compression conduit à l'apparition d'une nouvelle molécule simple, qui n'était ni observée ni prédite auparavant. Cette formation met en évidence l'importance de l'interaction entre électrons issus des orbitales moléculaires π^* , d'une part pour l'oxygène, mais aussi pour l'ensemble des éléments appartenant à la même colonne dans le tableau périodique. Elle laisse aussi penser qu'une nouvelle chimie de l'oxygène, avec d'autres éléments légers comme N_2 , CO , C est possible sous pression, comme cela a déjà été montré avec la formation des composés $(N_2)_3(O_2)$ et $(N_2)(O_2)_2$ [2]. Finalement, nous savons que l'oxygène métallise à 96 GPa (près de 1 million de fois la pression atmosphérique), et que le métal reste constitué d'entités O_2 . Mais de nouvelles associations moléculaires $(O_2)_n$ sont sans doute possibles à ces pressions extrêmes.

Références

- [1] L. F. LUNDERGAARD, G. WECK, M. I. McMAHON, S. DESGRENIERS, P. LOUBEYRE, "Observation of a O_8 molecular lattice in the ε phase of solid oxygen", *Nature*, **443**, p. 201 (2006).
- [2] D. SIHACHAKR, P. LOUBEYRE, "High pressure transformation of N_2/O_2 mixtures in ionic compounds", *Phys. Rev. B*, **74**, p. 064113 (2006).

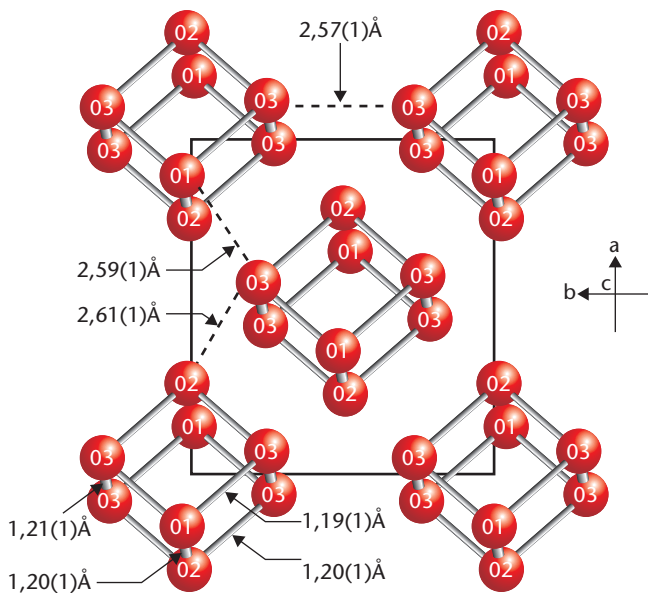


Figure 3
Géométrie et arrangement des molécules O_8
dans la phase ε à 17,6 GPa.
Un seul plan moléculaire est représenté.