

Une nouvelle chimie du xénon sous pression

A. DEWAELE / CEA – DAM Île-de-France

N. WORTH - C. J. PICKARD - R. J. NEEDS / Cambridge University, Royaume-Uni

S. PASCARELLI - O. MATHON - M. MEZOUAR / European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble

T. IRIFUNE / Ehime University, Japon

Les gaz nobles (aussi appelés gaz rares), comme le xénon, constituent le groupe d'éléments les plus inertes. Ils peuvent cependant devenir réactifs dans des conditions extrêmes. Plusieurs techniques synchrotron ont été combinées avec la modélisation *ab initio* pour déterminer si le xénon et l'oxygène peuvent réagir ensemble sous haute pression – ce qui est impossible dans les conditions normales. Deux oxydes, de formules chimiques plutôt inhabituelles, Xe_3O_2 et Xe_2O_5 , ont été synthétisés à environ 0,8 million d'atmosphères (80 gigapascals, GPa). Cela montre que le xénon est réactif aux pressions de l'intérieur de la Terre. Cette étude pourrait aider à résoudre le « paradoxe du xénon manquant » dans l'atmosphère terrestre, en suggérant la possibilité d'un stockage dans les profondeurs de la Terre.

Les gaz rares (par ordre de taille : hélium, néon, argon, krypton, xénon, radon) sont très stables chimiquement. On apprend au lycée qu'« un gaz rare ne peut former de liaison chimique avec aucun autre atome ». Cette stabilité est utilisée par la géochimie, qui considère qu'en l'absence de liaison, ils se retrouvent très rapidement sous forme de gaz dans l'atmosphère. Ils sont donc utilisés comme des marqueurs du dégazage des enveloppes terrestres.

Cependant, la chimie du xénon est plus complexe qu'il n'y paraît. En effet, ses atomes, relativement gros, possèdent une couche électronique de valence $5s5p$ polarisable et ayant une faible énergie d'ionisation. Ainsi, depuis les années 1960, des composés contenant du xénon oxydé ont été synthétisés ; mais les oxydes de xénon sont instables. Plus récemment, il a été prédit à l'aide de calculs *ab initio* que plusieurs composés contenant du xénon, en particulier des oxydes de xénon, deviennent stables sous haute pression [1,2]. Mais ces composés n'ont jamais été observés.

Le xénon est une énigme géologique : il est très rare dans notre atmosphère alors qu'il est nettement plus abondant dans des météorites similaires à celles qui ont formé la Terre il y a 4,54 milliards d'années. Plusieurs hypothèses ont été formulées pour expliquer ce « paradoxe du xénon manquant ». L'une des principales serait le stockage du xénon dans les profondeurs de la Terre, et cela explique les études menées sur la réactivité chimique du xénon

sous pressions extrêmes (jusqu'à 3,6 millions d'atmosphères, au centre de la Terre).

Pour savoir si le xénon et l'oxygène, qui est l'élément le plus abondant dans le manteau terrestre, peuvent réagir directement sous haute pression, des mélanges des gaz xénon et oxygène ont été chargés dans des cellules à enclumes de diamant (figure 1), où ils ont été comprimés jusqu'à près de 1 million d'atmosphères et chauffés à l'aide d'un laser infrarouge pour induire les réactions. Des réactions ont effectivement eu lieu ; elles ont été caractérisées par diffraction de rayons X microfocalisés et absorption de rayons X, à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), le synchrotron européen à Grenoble. Ces données expérimentales ont permis de démontrer l'existence de réaction(s) ; en particulier, l'absorption de rayons X a permis de mettre en évidence une oxydation du xénon. En revanche, ces mesures n'ont pas permis d'identifier de manière certaine la structure cristalline des produits, car l'oxygène est quasi transparent pour les rayons X, en comparaison du xénon qui est beaucoup plus lourd.

Les données expérimentales ont donc été interprétées à l'aide de calculs de recherche de structure réalisés à l'université de Cambridge. Ces calculs ont déterminé les structures les plus stables compatibles avec les données de diffraction de rayons X collectées, afin d'identifier le(s) produit(s) synthétisé(s) ; ces calculs ont plus généralement servi à chercher l'ensemble des oxydes

de xénon stables sous pression. Cela a permis de montrer que du Xe_2O_5 , une stœchiométrie unique pour un oxyde, s'était formé dans les mélanges riches en oxygène. Par la suite, du Xe_3O_2 , dont la stabilité avait été prédite par des calculs *ab initio* [1], a été synthétisé dans des mélanges riches en xénon (figure 2) [3].

Les calculs ont montré que le xénon est plus réactif chimiquement que ce que l'on pensait. Cela est dû au rôle inattendu de ses électrons 4d dans les liaisons. Le xénon adopte une valence mixte

dans ces oxydes, avec des degrés d'oxydation allant de +4 à +6 et de 0 à +4, ce qui pourrait être une tendance générale dans les composés formés sous pression. La composition chimique complexe de l'intérieur de la Terre ainsi que son histoire ne permettent pas de conclure si de tels oxydes sont effectivement présents dans son sein. Cependant, si cette réactivité chimique accrue est confirmée, sa classification géochimique dans les éléments volatils et atmosphiles serait susceptible d'être révisée.

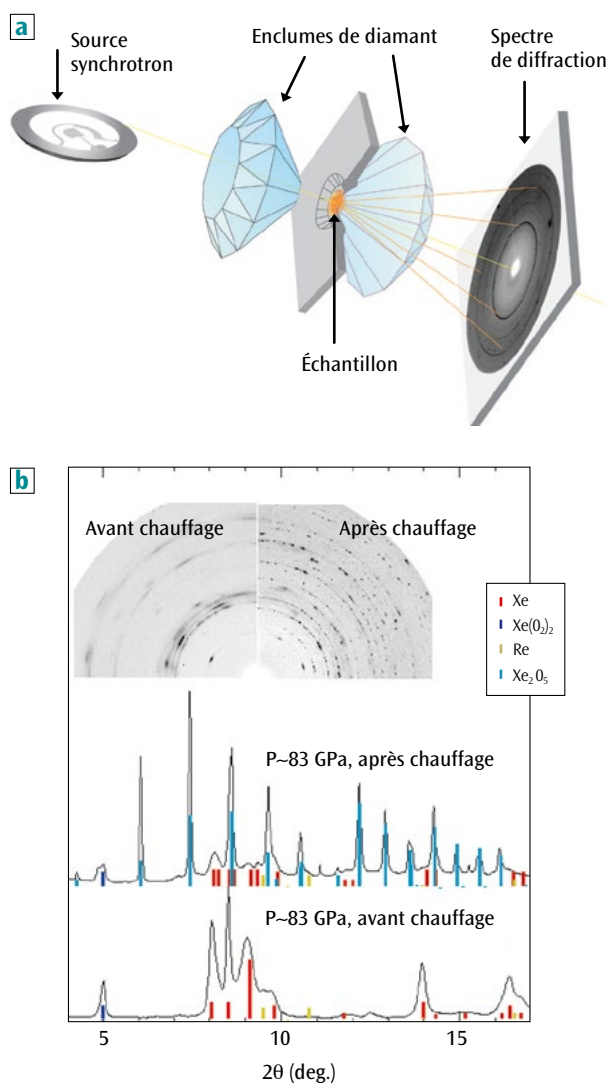


Figure 1. (a) Un faisceau très fin de rayons X est envoyé sur l'échantillon comprimé entre deux enclumes de diamant ; le spectre de diffraction des rayons X déviés par l'échantillon est enregistré sur un détecteur bidimensionnel. Une réaction chimique est repérée par l'apparition d'un nouveau spectre de diffraction, qui permet alors de caractériser les produits. (b) Spectres de diffraction (bidimensionnels et intégrés circulairement) collectés avant et après chauffage laser dans un mélange Xe-O₂, qui a permis la synthèse de Xe₂O₅ caractérisé par les pics de diffraction indiqués par les lignes verticales bleues.

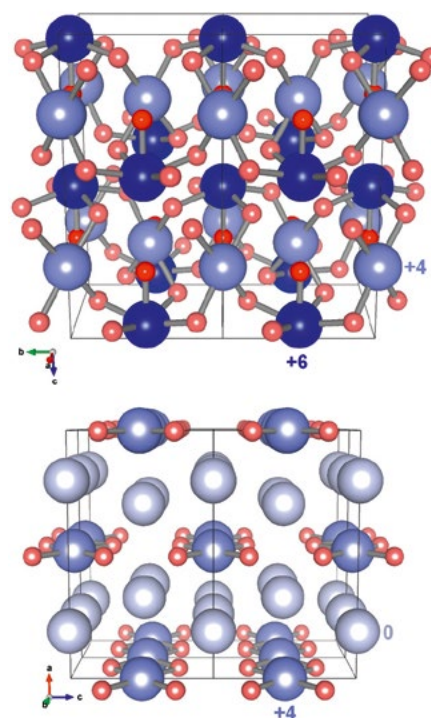


Figure 2. Structure des oxydes stables. (haut) Xe_2O_5 et (bas) Xe_3O_2 . Les atomes de xénon sont en bleu, les atomes d'oxygène en rouge. Les atomes d'oxygène, qui ont le degré d'oxydation -2, sont liés soit à un (rouge vif), soit à deux (rouge clair) atomes de xénon. Les nuances de bleu indiquent différents degrés d'oxydation des atomes de xénon.

Références

- [1] A. HERMANN, P. SCHWERTFEGER, "Xenon suboxides stable under pressure", *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, p. 4336-4342 (2014).
- [2] Q. ZHU *et al.*, "Stability of xenon oxides at high pressures", *Nature Chem.*, **5**, p. 61-65 (2013).
- [3] A. DEWAELE *et al.*, "Synthesis and stability of xenon oxides Xe_2O_5 and Xe_3O_2 under pressure", *Nature Chem.*, **8**, p. 784-790 (2016).