

Distribution de la Densité des Electrons de Valence dans Cu_2As

J. NAUD* ET P. PRIEST

*Laboratoire de Chimie Minérale, Université Catholique de Louvain,
Schapenstraat, 37, 3000 Leuven, Belgique*

Received March 29, 1973

La distribution de la densité des électrons de valence dans Cu_2As (C38) a été déterminée par synthèse de Fourier en utilisant comme coefficients les valeurs $\Delta F = F_{\text{obs}} - F_{\text{core}}$, où F_{core} correspond aux facteurs de structure des orbitales internes. On met en évidence la liaison entre les atomes de cuivre en site pyramidal et l'arsenic ainsi que la liaison entre les atomes de cuivre en site tétraédrique et en site pyramidal.

L'évolution structurale de la maille type Cu_2Sb (C38) au type Fe_2P (C22) et au type Co_2P (C23) peut être reliée à l'interaction entre le métal et le métalloïde. Elle concernera principalement le métal en site pyramidal pour le type Cu_2Sb et le métal en site tétraédrique pour les types Fe_2P et Co_2P .

The distribution of valency electron density in Cu_2As (C38) has been determined by Fourier synthesis using as coefficients the values $\Delta F = F_{\text{obs}} - F_{\text{core}}$ (F_{core} corresponds to the structure factors of the inner orbitals). The bonding between the pyramidal-site copper atoms and the arsenic atoms is exposed, as well as the bonding between tetrahedral-site and pyramidal-site copper atoms.

The structural evolution of the unit cell from the Cu_2Sb -type (C38) to the Fe_2P -type (C22) and Co_2P -type (C23) can be related to the metal-metalloid interaction. This interaction mainly involves the pyramidal-site metal atoms in the Cu_2Sb -type, and the tetrahedral-site metal atoms in the Fe_2P - and Co_2P -types.

Introduction

Un grand nombre d'arséniures binaires et ternaires cristallisent avec le type Cu_2Sb de symétrie quadratique (C 38, $P4/nmm$) (Fig. 1). Celui-ci est principalement caractérisé par deux environnements des cations dans l'empilement des anions. Les atomes Me(1) sont entourés par quatre anions (site tétraédrique) et les atomes Me(2), par cinq anions (site pyramidal). La phase Cu_2As , récemment mise en évidence appartient à ce type structural (1).

Cette contribution a pour but de décrire les liaisons existant dans Cu_2As par la détermination de la distribution de la densité des électrons de valence par diffraction-X. Nous présentons ensuite une extrapolation de nos conclusions aux autres phases de même type cristallin et aux

phases apparentées des types Fe_2P de symétrie hexagonale (C22) et Co_2P de symétrie orthorhombique (C23).

Une des méthodes la plus adéquate pour localiser les électrons impliqués dans des liaisons est la synthèse de "Fourier différence". Celle-ci a déjà été utilisée pour l'étude de composés organiques comme l'acide cyanurique, le trinitro-triamine benzène et l'acide fumaramique (2-4). Nous l'avons déjà appliquée à la description des liaisons pour quelques phases du type structural NiAs (5, 6).

Nous utilisons la méthode SES (selected-electron-shell) (7). Celle-ci permet la représentation des facteurs de diffusion atomique des rayons X $f(r^*)$ par une série de fonctions de Gauss qui peuvent être associées aux différentes orbitales électroniques des atomes :

$$f(r^*) = \sum_{a=1}^a G_a \exp(-\pi^2 g_a^2 r^{*2}),$$

* Nouvelle adresse: Laboratoire de Minéralogie, U.C.L. Place L. Pasteur, 3 Bat. Mercator, Louvain-la-Neuve, Belgique.

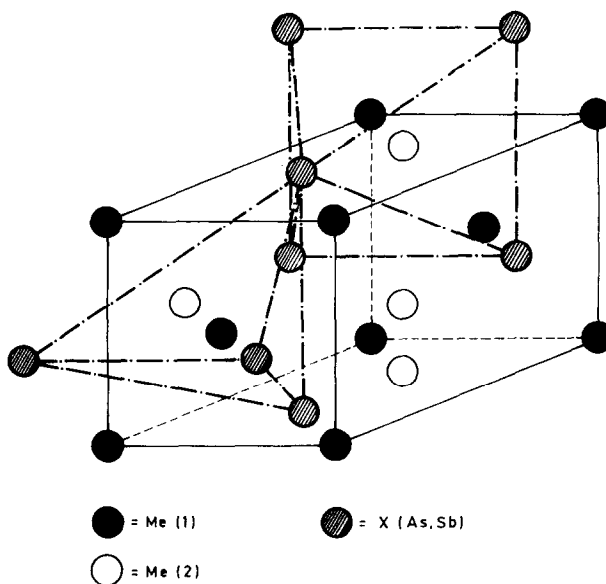


FIG. 1. Structure type Cu₂Sb.

où G_a représente le nombre d'électrons de l'orbitale a , g_a , la distance de distribution de charge maximale et r^* , le vecteur réciproque ($\sin\theta/\lambda$). De Ranter et Van Dijk (8) ont proposé l'utilisation d'une seule fonction de Gauss pour décrire les orbitales entièrement occupées. Dans ce cas, G possède une valeur constante bien définie contrairement aux valeurs calculées au moyen de la méthode SES originale. Cette fonction de Gauss est déterminée graphiquement en traçant la tangente à la courbe du logarithme de $f(r^*)$ en fonction de r^{*2} à partir de la valeur de G choisie et fixée à l'ordonnée. De cette tangente on peut déterminer les différentes valeurs du facteur de diffusion atomique "core" et calculer les facteurs de structure F_{core} . Finalement,

la densité des électrons de valence est obtenue par synthèse de Fourier différence en utilisant les coefficients ($F_{obs} - F_{core}$).

Resultats

Les facteurs de diffusion atomique "core" de l'arsenic ont été calculés à partir des valeurs de Doyle et Turner (9). Dans le cas du cuivre ($G_a = 10$) la fonction de Gauss ne comprend que les électrons 1s, 2s et 2p; les électrons 3s et 3p devraient logiquement y être inclus mais ils ne peuvent être dissociés des électrons 3d. Nous

TABLEAU I

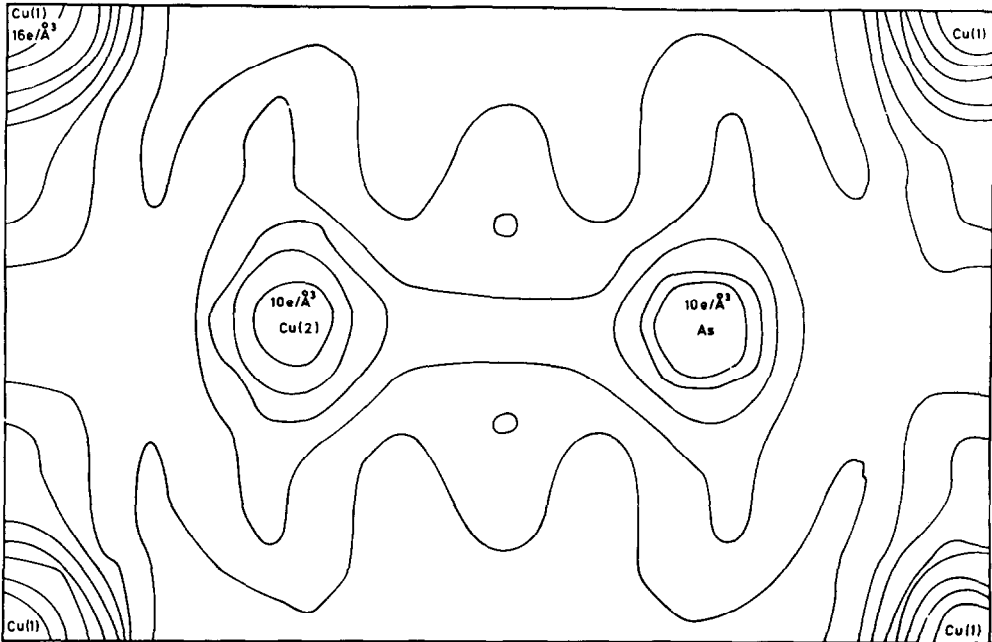
FACTEURS DE DIFFUSION ATOMIQUE "CORE"

Sin θ/λ	As		Sin θ/λ	Cu	
	As	Cu		As	Cu
0.00	28	18	0.50	16.99	11.41
0.05	27.83	17.82	0.60	14.54	10.14
0.10	27.34	17.37	0.70	12.44	9.03
0.15	26.52	16.76	0.80	10.74	8.30
0.20	25.44	16.05	0.90	9.41	7.67
0.25	24.11	15.28	1.00	8.40	7.16
0.30	22.72	14.45	1.10	7.73	6.80
0.35	21.19	13.67	1.20	7.05	6.40
0.40	19.73	12.89	1.30	6.64	6.08

TABLEAU II

FACTEURS DE STRUCTURE DE Cu₂As

hkl	F_{obs}	F_{core}	hkl	F_{obs}	F_{core}
0 0 1	17.74	6.14	0 0 4	56.78	41.89
0 0 2	33.95	34.73	2 0 3	73.93	61.85
1 1 0	52.91	47.10	2 2 0	89.10	72.45
1 1 1	65.12	48.22	3 1 1	37.95	31.58
1 1 2	101.14	80.36	3 1 2	65.25	52.86
0 0 3	94.58	77.15	1 2 3	60.55	50.80
1 1 3	19.74	24.08	1 1 5	62.17	58.15
2 0 0	113.54	90.25	4 0 0	52.45	49.79
2 0 1	12.45	4.96	4 2 0	44.26	34.28
2 0 2	25.19	26.88			

FIG. 2. Cu_2As : plan 100.

utilisons dans ce cas les facteurs de diffusion atomique calculés par Freeman et Watson (10) pour les électrons 3*d* et 4*s*. Les facteurs atomiques "core" s'obtiennent par différence $f_{\text{total}} - f_{3d+4s}$ (Tableau I).

Comme Brill l'a signalé (11), seules les réflexions aux petits angles contiennent l'information de l'influence de la liaison chimique sur la distribution de la densité électronique dans la maille. Aussi, nous nous sommes limités à l'utilisation de quelques facteurs de structure déterminés lors d'une étude précédente avec une bonne précision (facteur de reliabilité $R = 0.031$) (1). Les positions atomiques dans Cu_2As sont:

$$\text{Cu}(1): 000; 1/2 \ 1/2 \ 0,$$

$$\text{Cu}(2): 0 \ 1/2 \ 0.30; 1/2 \ 0 \ 0.70,$$

$$\text{As}: 0 \ 1/2 \ 0.71; 1/2 \ 0 \ 0.29.$$

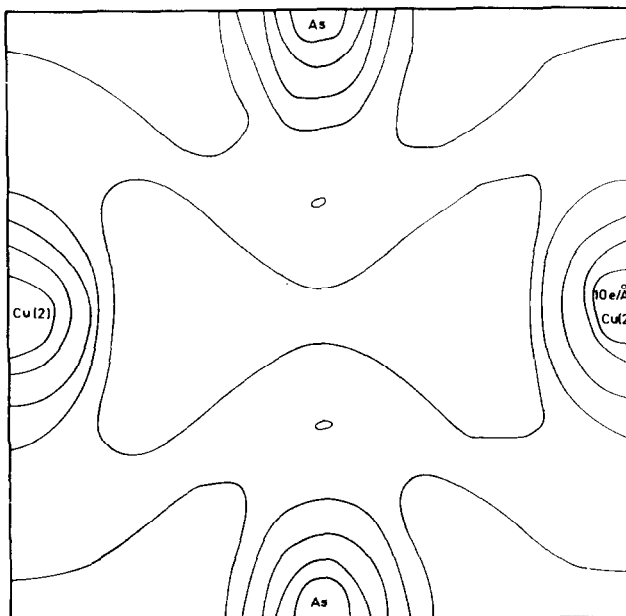
Les coefficients de température qui ont été utilisés pour le calcul des facteurs de structure "core" valent respectivement 0.80 \AA^2 pour Cu(1), 1.15 \AA^2 pour Cu(2) et 1.06 \AA^2 pour As. Le Tableau II donne les valeurs des facteurs de structure observés et "core."

La densité des électrons de valence a été calculée dans les trois dimensions de l'espace à l'aide du programme FORTRAN de Ahmed et al. (12) sur IBM 370/155. Nous nous limitons

cependant, à la description des plans les plus importants de la maille.

Parmi les interactions postulées par Goodenough (13), on peut localiser dans le plan (100) (Fig. 2) une interaction entre l'atome Cu(2) en site pyramidal et l'arsenic. Les orbitales de ces deux atomes sont allongées suivant l'axe *b* par interaction à 90° avec les atomes Cu(2) et As du plan (200). On remarque également une interaction à 135° avec les atomes Cu(1) situés aux sommets de la maille c'est-à-dire du type Cu(1)–Cu(2)–As et Cu(1)–As–Cu(2). Seule l'interaction Cu(2)–As–Cu(2) à 180° n'est pas observable.

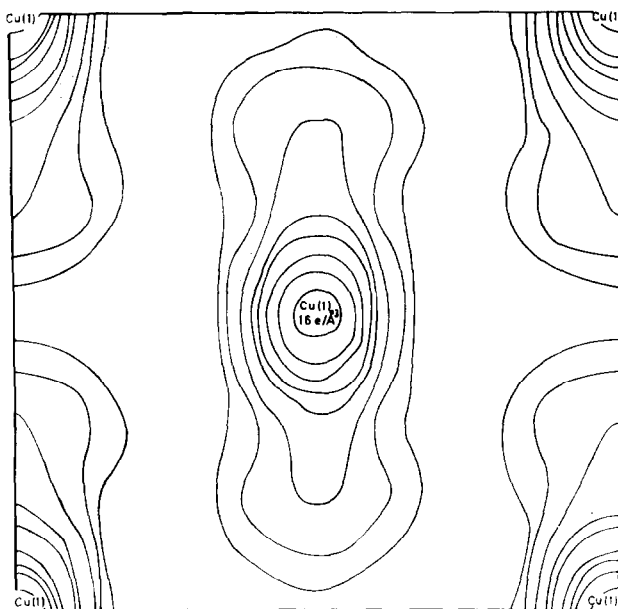
La coupe du plan (003) (Fig. 3) permet de mieux visualiser l'interaction à 90° des orbitales du Cu(2) avec les deux atomes d'arsenic situés en $1/2, 0, 0.29$ et $1/2, 1, 0.29$. Les orbitales des atomes d'arsenic sont également dirigées vers le centre de ce plan par interaction avec l'atome de Cu(1) du plan (001) situé en $1/2, 1/2, 0$. En effet, la liaison entre les atomes de cuivre (1) se fait principalement suivant l'axe *b* et non pas suivant la distance Cu(1)–Cu(1) la plus courte qui correspond à la diagonale du plan (001) (Fig. 4). Cette anomalie peut s'expliquer en postulant que la liaison Cu(1)–Cu(1) s'établit préférentiellement par l'intermédiaire des orbitales de l'arsenic. La seule liaison métal–métal directe reste donc la

FIG. 3. Cu_2As : plan 003.

liaison $\text{Cu}(1)\text{--Cu}(2)$ que l'on a localisée dans le plan (100) et qui d'ailleurs correspond à la distance intermétallique la plus courte dans Cu_2As (Tableau IV). La liaison $\text{As}\text{--As}$ ne doit pas être considérée car la distance la plus courte

entre ces deux atomes vaut 3.65 \AA alors que dans l'arsenic rhomboédrique elle vaut 2.15 \AA .

Nous avons constaté en outre que la valeur de la densité électronique des orbitales externes des atomes $\text{Cu}(1)$ est systématiquement supérieure à

FIG. 4. Cu_2As : plan 001.

celle des atomes Cu(2) ($\Delta\rho = 6 e^-/\text{\AA}^3$). Ceci paraît logique dans l'hypothèse d'une liaison forte Cu(2)-As qui déplace le nuage électronique des atomes de cuivre vers l'arsenic. Goodenough (13) et Hulliger (14) proposent d'ailleurs, pour les composés du type Cu_2Sb une représentation avec les charges formelles $[\text{Me}(1)^+, \text{Me}(2)^{2+}] \text{As}^{3-}$. Cette hypothèse est confirmée par l'étude de la structure magnétique de Mn_2Sb pour lequel on distingue deux valeurs du moment magnétique pour les atomes de manganèse résultant de différents états de valence (15).

La mesure des propriétés magnétiques des arséniures de cuivre a permis l'estimation d'un moment magnétique (μ eff) de $0.22 \mu_B$ pour Cu_2As (16). Cette valeur ne peut être imputée qu'à l'existence d'un certain nombre d'atomes de cuivre qui présentent des orbitales $3d$ incomplètes donc bivalents.

Nylund et al. (17) signalent qu'en règle générale dans les composés mixtes du type Cu_2Sb , le métal présentant le moins d'électrons d se place en site pyramidal ce qui dans le cas de Cu_2As correspond aux atomes Cu(2). Enfin, on peut remarquer que Cu_2As est caractérisé par une couleur violette et que pour Cu_2Sb (violet) et Cu_{2-x}Te (bleu) la couleur est attribuée à la possibilité du cuivre d'adopter deux états de valence différents (18, 19).

Discussion

La liaison métal-métalloïde semble être prédominante parmi les liaisons qui assurent la stabilité de la phase Cu_2As . L'interaction la plus nette Cu(2) (en site pyramidal)-As correspond en fait à la distance interatomique la plus courte

TABLEAU III

PARAMETRES CRISTALLINS ET DISTANCES INTERATOMIQUES (Å)

Composés	<i>a</i>	<i>c</i>	Me-X	Me(1)-X	Me(2)-X
			théorique	observé	observé
Cr_2As	3.61	6.33	2.50	2.46	2.53
Mn_2As	3.76	6.27	2.47	2.43	2.48
Fe_2As	3.63	5.97	2.46	2.41	2.42
Cu_2As	3.79	5.94	2.48	2.56	2.44
Cu_2Sb	3.99	6.09	2.68	2.70	2.62
Cu_{2-x}Te	3.98	6.12	2.64	2.72	2.65
Mn_2Sb	4.08	6.56	2.67	2.83	2.82

TABLEAU IV

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å)

Composés	Me-Me	Me(1)-Me(1)	Me(1)-Me(2)
	théorique	observé	observé
Cr_2As	2.60	2.54	2.77
Mn_2As	2.47	2.66	2.70
Fe_2As	2.52	2.56	2.68
Cu_2As	2.56	2.68	2.60
Cu_2Sb	2.56	2.82	2.59
Cu_{2-x}Te	2.56	2.82	2.59
Mn_2Sb	2.54	2.88	2.70

dans Cu_2As qui vaut 2.44 Å. Cette distance est même inférieure à la distance théorique, calculée sur la base de la somme du rayon métallique pour le métal et du rayon covalent pour le métalloïde (Tableau III).

Sur base des distances interatomiques, on peut prévoir que l'interaction Me(1)-X sera du même ordre de grandeur que l'interaction Me(2)-X pour les composés du chrome, du manganèse et du fer isomorphes à Cu_2As . Quant aux composés du cuivre, ils possèdent tous une interaction Me(2)-X plus forte. Mn_2Sb constitue la seule exception due probablement au rayon anormalement grand que le manganèse présente pour beaucoup de composés.

Le renforcement de la liaison Me(1)-X à pour conséquence de contracter la maille suivant l'axe *a* et la liaison Me(2)-X suivant l'axe *c*.

Si la liaison métal-métal dans Cu_2As se situe principalement entre les atomes Me(1) et Me(2) on doit s'attendre au vu des valeurs du Tableau IV à ce qu'il en soit de même pour les autres composés du cuivre et pour Mn_2Sb . La liaison Me(1)-Me(1) sera par contre prédominante pour Cr_2As , Mn_2As et Fe_2As .

On peut tenter, tout en conservant le même raisonnement, d'expliquer l'évolution structurale

TABLEAU V

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å)

Composés	Me-X	Me(1)-X	Me(2)-X
	théorique	observé	observé
Fe_2P (C22)	2.31	2.22	2.48
Co_2P (C23)	2.31	2.14	2.29
FeCrAs (C22)	2.52 à 2.60	2.32	2.46

des types Cu_2Sb (quadratique) \rightarrow Fe_2P (hexagonal) \rightarrow Co_2P (orthorhombique). Nylund et al. (17) ainsi que Roy-Montreuil et al. (20) ont proposé de relier celle-ci à une augmentation des interactions métalliques causée par la diminution des distances Me–Me consécutive à la substitution de l'arsenic (ou de l'antimoine) par le phosphore. Or, nous constatons qu'en réalité la distance Me–Me la plus courte dans Fe_2P vaut 2.60 Å et dans Mn_2P , 2.69 Å, valeurs qui sont supérieures à celles des arséniures correspondants (Tableau IV). Pour le mixte FeCrAs , qui cristallise avec le type Fe_2P , on observe une distance de 2.63 Å (21) qui est aussi supérieure à celle qui est observée pour Fe_2As et Cr_2As . Par contre, nous observons une nette contraction de la distance Me–P (Tableau V) par rapport à la distance théorique comme nous l'avons signalé pour les arséniures.

On peut donc admettre aussi pour ces structures que la liaison métal–métalloïde joue un rôle important. Le passage d'un type structural à un autre ne peut alors provenir que de la modification de cette interaction. Pour le type Cu_2Sb celle-ci s'établit principalement avec le métal en site pyramidal Me(2) et pour les types Fe_2P et Co_2P avec le métal en site tétraédrique Me(1) (Tableaux III et V). Le changement d'interaction pyramide \rightarrow tétraèdre modifie le polyèdre de coordination du métal et consécutivement toute la symétrie de la maille qui est régie par l'empilement successif de ces tétraèdres et de ces pyramides.

Pour conclure, il n'est pas étonnant que des composés tels que FeLiP , FeLiAs et CoLiAs cristallisent avec le type Cu_2Sb (22). En effet, le lithium élément très électropositif doit posséder une interaction métal–métalloïde forte et comme il occupe le site pyramidal, l'interaction est du type Me(2)–X.

Remerciements

Tous nos remerciements vont à Monsieur le Professeur Breckpot qui a supervisé cette étude. L'un de nous (P.P.)

remercie l'I.R.S.I.A. pour la bourse de spécialisation qui lui a été accordée.

References

1. J. NAUD ET P. PRIEST, *Mater. Res. Bull.* **7**, 783 (1972).
2. G. C. VERSCHOOR, *Nature (London)* **202**, 1206 (1964).
3. A. M. O'CONNELL, A. J. M. RAE, ET E. N. MASLEN, *Acta Crystallogr.* **21**, 208 (1966).
4. F. L. HIRSHFELD, *Acta Crystallogr., Sect. B* **27**, 769 (1971).
5. J. NAUD ET M. VAN DIJCK, *C. R. Colloq. Int. Méthodes Analytiques par Rayonnements-X*, 2nd, Toulouse, p. 25, (1971).
6. M. VAN DIJCK, thèse de doctorat, Leuven, 1972.
7. J. L. AMOROS ET M. CANUT-AMOROS, *Z. Kristallogr.* **127**, 5 (1968).
8. C. J. DE RANTER ET M. VAN DIJCK, *Z. Kristallogr.* **134**, 97 (1971).
9. P. A. DOYLE ET P. S. TURNER, *Acta Crystallogr.* **24**, 390 (1968).
10. A. J. FREEMAN ET R. E. WATSON, *Acta Crystallogr.* **14**, 231 (1961).
11. R. BRILL, in "Solid State Physics" (F. Seitz et D. Turnbull, Eds.), Vol. 20, p. 1. Academic Press, New York (1967).
12. F. R. AHMED, S. R. HALL, M. E. PIPPY, ET G. P. SAUNDERSON, "NRC Crystallographic Programs for the IBM 360 System." Nat. Res. Council. Can., Ottawa (1966).
13. J. B. GOODENOUGH, "Magnetism and the Chemical Bond," p. 290. Wiley, New York (1963).
14. F. HULLIGER, "Structure and Bonding," Vol. 4, p. 168. Springer-Verlag, Berlin (1968).
15. M. K. WILKINSON, N. S. GINGRICH, ET C. G. SHULL, *J. Phys. Chem.* **2**, 289 (1957).
16. L. J. PAUWELS, G. MAERVOET, ET R. VERVAEKE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **397**, 307 (1973).
17. A. NYLUND, A. ROGER, J. P. SENATEUR, ET R. FRUCHART, *J. Solid State Chem.* **4**, 115 (1972).
18. S. A. FORMAN ET M. A. PEACOCK, *Amer. Mineral.* **34**, 441 (1949).
19. N. ELANDER, G. HÄGG, ET A. WESTGREN, *Ark. Kemi Mineral. Geol.* **12B**, 1 (1935).
20. M. ROY-MONTREUIL, B. DEYRIS, A. MICHEL, A. ROUAULT, P. L'HERITIER, A. NYLUND, J. P. SENATEUR, ET R. FRUCHART, *Mater. Res. Bull.* **7**, 873 (1972).
21. R. JUZA ET K. LANGER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **361**, 58 (1968).