**Liaison chimique 'incomplète' dans les chalcogénures : implications pour les matériaux à changement de phase, thermoélectriques et photovoltaïques**

J.Y. Raty

*Simulation de la Matière Condensée, FNRS-Université de Liège, Sart-Tilman Belgique*

*La méthode ‘QTAIM’ (théorie quantique des atomes dans les molécules) est appliquée à l’étude des liaison chimiques de composés chalcogénures, mettant en évidence pour certains d’entre eux la nature ‘incomplète’ des liaisons. En conséquence, de nombreuses propriétés sont exaltées et un contraste important est créé entre les phases amorphe et cristalline.*

Paires libres, van der Waals, composé ionique, covalent, distorsion de Peierls, ‘resonant bonding’, ‘metavalent bonding’,’hypervalent bonding’ ! Tous ces termes sont, ou ont été, utilisés pour décrire de nombreux matériaux chalcogénures. Certains termes sont cependant contradictoires, d’autres sont nébuleux ou basés sur des modèles et des interprétations. Comment s’y retrouver, et qu’est ce qui est vraiment important pour la compréhension de ses systèmes et la mise au point de leurs applications ?

En nous basant uniquement sur des calculs DFT (1 électron) et leur extension à la densité de paires (2 électrons), nous avons revisité la liaison chimique dans un grand nombre de chalcogénures et confirmé que les liaisons dans les phases cristallines sont de type *p* (rôle mineur des électrons *s*), mais surtout que les liaisons étaient déficitaires en électrons, 2 électrons se répartissant de manière plus ou moins égale sur deux liaisons *p* se faisant face. [1,2] Ceci *n’est pas* une surprise puisque la bande *p* est globalement demi-remplie (exactement dans le cas des IV-VI), alors qu’il y a 6 liaisons quasi orthogonales (ou 3+3 en cas de distorsion).

Par contre, ces liaisons déficitaires en électrons peuvent être reliées à de nombreuses propriétés : Anharmonicité du potentiel (thermoélectricité)[3] , polarisabilité anomale (réponse diélectrique)[4], faibles masses effectives et éléments de matrice de transitions importants (photovoltaïques). Ces liaisons sont également sensibles au désordre, ce qui crée le contraste électrique et optique important avec la phase amorphe qui elle est ‘simplement’ iono-covalente [5].

**Références**

[1] J.Y. Raty, M. Schumacher, P. Golub, V. Deringer, C. Gatti and M. Wuttig, “A Quantum‐Mechanical Map for Bonding and Properties in Solids” *Advanced Mater* 31 (2018) 1806280

[2] J.Y. Raty, C. Gatti, C.F. Schön, M. Wuttig, “How to Identify Lone Pairs, Van der Waals Gaps, and Metavalent Bonding Using Charge and Pair Density Methods: From Elemental Chalcogens to Lead Chalcogenides and Phase-Change Materials”

*Physica Status Solidi RRL* 15 (2021) 2000534

[3] Y. Cheng et al. “Understanding the Structure and Properties of Sesqui‐Chalcogenides… from a Bonding perspective” *Advanced Mater* (2019) 31, 1904316

[4] S. Maier et al.” Discovering Electron-Transfer-Driven Changes in Chemical Bonding in Lead Chalcogenides” *Advanced Mater* 32 (2020) 20055336

[5] J.-Y. Raty, C. Bichara, C.-F. Schön, C. Gatti, and M. Wuttig. "Tailoring chemical bonds to design unconventional glasses." *PNAS* 121 (2024) 2316498121.