

Étude de composés binaires denses sous haute pression

Laurent Gagné-Dumais

Thèse soumise à la

Faculté des études supérieures et postdoctorales

En vue de l'obtention du grade de

M. Sc. en physique

Département de physique

Faculté des sciences

Université d'Ottawa

Résumé

Les études de mélanges binaires sous conditions extrêmes ont mené à la découverte, au début des années 1990, d'une nouvelle classe de solides, appelés composés van der Waals. L'interaction première liant les molécules et atomes dans ces composés est la faible force électrostatique dite de van der Waals. La découverte d'un composé van der Waals dans un mélange de deux gaz nobles par Loubeyre *et al.* en 1993 permet de supposer que différentes combinaisons de gaz nobles formeront, aux conditions pression-température-concentration appropriées, de tels solides. Des échantillons de combinaisons de gaz nobles néon + argon (Ne-Ar) et hélium + argon (He-Ar) furent étudiés sous hautes pressions (~5 à ~20 GPa) par la diffraction de rayons X issus du rayonnement synchrotron dans le but d'identifier la formation d'un composé inédit et de le caractériser. Notre étude montre que les mélanges de gaz nobles étudiés ne semblent pas assez miscibles pour la formation d'un composé van der Waals : des séparations des phases solides et des solutions solides sont plutôt observées dans les échantillons. Parallèlement, une étude du composé binaire moléculaire fait d'azote et de méthane a été poursuivie par l'affinement des positions moléculaires d'un composé van der Waals connu pour ce système. Des solutions potentielles pour la structure cristalline sont proposées et discutées.

Contributions et déclaration d'originalité

Aux meilleures connaissances de l'auteur, Laurent Gagné-Dumais, la présente thèse expose des résultats originaux de travaux de recherche faits entre les mois de septembre 2012 et août 2015. Toutes les expériences de diffraction de rayons X au Centre Canadien de Rayonnement Synchrotron (CCRS), toutes les analyses des données (incluant, mais sans se limiter, aux optimisations et affinements de paramètres) et interprétations des résultats furent faites par l'auteur, excepté celles précisées dans ce qui suit.

Les expériences de diffractions de rayons X des échantillons Ne-Ar 5xx et N₂-Ne-Ar 1xx (de même que les expériences de spectroscopie Raman pour ce dernier) furent faites par le professeur Serge Desgreniers (superviseur) et Shawna Ivon. Les expériences de diffraction de rayons X au SPring-8 (SP8) et les expériences de diffraction de rayons X de l'échantillon N₂-CH₄ 4702 furent réalisées par Serge Desgreniers. Les résultats expérimentaux de l'échantillon N₂-CH₄ 1101 font partie des travaux de recherche de Catherine Aldous. L'auteur travailla avec son superviseur Serge Desgreniers et ses collègues afin d'apprendre les techniques de laboratoire et d'analyse et d'approfondir la compréhension des résultats.

Remerciements

Je tiens à remercier les nombreuses personnes m'ayant aidé, conseillé, supporté, encouragé et écouté au courant des travaux de recherche et de la rédaction de cette thèse.

Particulièrement, je remercie mon superviseur et directeur de thèse, le professeur Serge Desgreniers, pour ses enseignements et ses conseils. Merci de m'avoir offert l'opportunité de travailler sous ta direction et de m'avoir guidé dans mes expériences et recherches. Merci d'avoir répondu à toutes mes questions en faisant preuve d'une patience légendaire !

Les expériences effectuées au Centre Canadien de Rayonnement Synchrotron à Saskatoon (Saskatchewan) n'auraient pu être complétées sans le soutien virtuellement continu des Dr Ning Chen, Chang-Yong Kim et Weifeng Chen, qui étaient presque immédiatement disponibles à nous aider lors des travaux.

À l'Université d'Ottawa, je tiens à remercier sincèrement mes collègues Akio Yoshinaka, Shawna Ivon et Jessica Lemieux, pour leur aide, discussions et bons temps passés à travailler. Également, Alexandre Melanson, Alexandre René, Louis Jacques et Jade Ghaoui se sont tous prouvés de valeureux amis, collègues et compagnons, désireux d'aider de diverses façons et pour multiples sujets.

Finalement, je tiens à remercier mon frère d'arme Dominique Laniel, avec qui mon expérience de recherche fut rehaussée de façon immesurable, et Madalina Chesoi, pour son soutien et ses encouragements continus. À mes parents, sans qui rien de tout ceci n'aurait été possible.

Merci, groupe !

Table des matières

1.	Introduction	1
2.	Revue de littérature	3
2.1	Conditions extrêmes	4
2.1.1	Hautes pressions	5
2.1.2	Génération de hautes pressions en laboratoire	6
2.2	Cellules à enclumes de diamant.....	8
2.2.1	Principe de la cellule à enclumes de diamant	9
2.2.2	Mesure de pression.....	13
2.3	Mélanges binaires	15
2.3.1	Composés van der Waals	15
2.3.2	Obtenir un diagramme de phase d'un système binaire.....	18
2.4	Espèces séantes.....	19
2.4.1	Mélanges d'éléments nobles	19
2.4.2	Mélange binaire N ₂ -CH ₄	24
3.	Techniques expérimentales	30
3.1	Préparation d'un échantillon dans la CED.....	31
3.1.1	Les cellules à enclumes de diamant	31
3.1.2	Préparation du joint	34
3.1.3	Mesure de la pression	36
3.1.4	Chargement de la CED.....	37
3.2	Liste des échantillons	39
3.3	Diffraction des rayons X au Centre Canadien de Rayonnement Synchrotron	39
3.3.1	Réseau cristallin	40
3.3.2	Description de la diffraction des rayons X	42
3.3.3	Rayonnement synchrotron du CCRS	45
3.3.4	Détermination de structures avec la drx.....	48
3.4	Spectroscopie Raman.....	52
3.4.1	Description de la diffusion Raman	52
3.4.2	Aperçu du dispositif expérimental de la spectroscopie Raman	54
4.	Mélanges néon-argon : résultats et discussion.....	56
4.1	Introduction	56
4.2	Échantillons 0xx, 2xx, 4xx et 5xx	57
4.2.1	Série 0xx	57
4.2.2	Série 2xx	60
4.2.3	Série 4xx	62
4.2.4	Série 5xx	64
4.2.5	Discussion.....	65
4.3	Échantillon Ne-Ar 1xx.....	71
4.4	Mélange N ₂ -Ne-Ar	78

4.4.1	Diffraction de rayons X de poudre	78
4.4.2	Spectroscopie Raman.....	82
4.5	Résumé et conclusion	87
5.	Mélanges hélium-argon : résultats et discussion.....	89
5.1	Introduction	89
5.2	Échantillons 0xx, 2xx, 3xx	90
5.2.1	Série 0xx	90
5.2.2	Série 2xx	91
5.2.3	Série 3xx	93
5.2.4	Discussion.....	94
5.3	Échantillon 0xx (SPring-8).....	100
5.4	Résumé et conclusion	103
6.	Le mélange binaire N ₂ -CH ₄ à haute pression	104
6.1	Introduction	104
6.2	Composé van der Waals T ₁ du système binaire N ₂ -CH ₄	106
6.3	Résultats et discussion	108
6.3.1	Échantillon N ₂ -CH ₄ 1101.....	110
6.3.2	Échantillon N ₂ -CH ₄ 4702.....	111
6.3.3	Discussion.....	113
6.4	Résumé et conclusion	117
7.	Résumé, avenues et améliorations futures	119
7.1	Résumé des résultats	119
7.1.1	Mélanges Ne-Ar.....	119
7.1.2	Mélange N ₂ -Ne-Ar	120
7.1.3	Mélanges He-Ar.....	121
7.1.4	Composé van der Waals T ₁ des mélanges N ₂ -CH ₄	121
7.2	Améliorations et travaux futurs	122
7.2.1	Améliorations des techniques utilisées.....	122
7.2.2	Poursuite des études sur les échantillons	123
7.3	Commentaires finaux.....	125
8.	Références.....	126

Liste des figures

Figure 2.1 : Représentation graphique de pressions retrouvées en divers endroits dans l'univers. On remarque l'échelle logarithmique en ordonnée. Il faut noter que les intérieurs de planètes et étoiles sont à très hautes températures en plus des pressions extrêmes illustrées. Valeurs tirées de [6], [8] et [14].	6
Figure 2.2 : Schéma d'un couple cylindre-piston. De (a) à (b) la pression de l'échantillon augmente avec l'application de la force et la diminution du volume de la chambre de compression.	7
Figure 2.3 : Couple cylindre-piston avec (droite) et sans (gauche) enclume pour augmenter l'effet de la force appliquée.	7
Figure 2.4 : Schéma du fonctionnement de la CED. Les tables sont les surfaces extérieures horizontales des enclumes diamant ; les culasses sont les surfaces en contact avec la chambre de compression.	10
Figure 2.5 : Une CED à membrane. La flèche orangée pointe vers l'ouverture optique.	12
Figure 2.6 : Spectre de luminescence du rubis ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$). Le décalage de la raie R_1 est utilisé pour la mesure de pression. La pression correspondant à ce spectre particulier est de 4,76 GPa.	13
Figure 2.7 : Cascade de spectres de luminescence. La variation spectrale de R_1 et R_2 avec la pression (indiquée) est clairement visible sur ce graphique.	14
Figure 2.8 : Diagramme de phases P-T de l'hélium pur condensé, d'après Loubeyre <i>et al.</i> , 1993 [1]. À 300 K, on voit que l'He est en phase hc une fois cristallisé. La ligne pleine noire est la ligne d'équilibre fluide-solide, la ligne pointillée rouge est la ligne d'équilibre entre les phases hc et cfc. Les triangles bleus indiquent les différents points de pression où l'hélium fut étudié dans un mélange lors de ce travail.	21
Figure 2.9 : Équation d'état à température ambiante de l'hélium pur solide, d'après Loubeyre <i>et al.</i> , 1993 [1]. L'He cristallise en phase hc à ~ 12 GPa à 300 K.	21
Figure 2.10 : Diagramme de phases du néon pur solide, d'après Vos <i>et al.</i> , 1991 [2] et Santamaria-Pérez <i>et al.</i> , 2010 [28]. Les triangles bleus représentent les pressions où des échantillons contenant du néon furent étudiés.	22
Figure 2.11 : Équation d'état à température ambiante du néon pur solide, d'après Finger <i>et al.</i> , 1981 [29] et Hemley <i>et al.</i> , 1989 [30].	22
Figure 2.12 : Diagramme de phases de l'argon pur solide, d'après Zha <i>et al.</i> , 1986 [3] et Boehler <i>et al.</i> , [31]. Les triangles bleus représentent les pressions où des échantillons contenant de l'argon furent étudiés.	23
Figure 2.13 : Équation d'état de l'argon pur solide, d'après Finger <i>et al.</i> , 1981 [29], et Ross <i>et al.</i> , 1986 [32].	23

Figure 2.14 : Diagramme de phases de l'azote, d'après Gregoryanz <i>et al.</i> (2007) [4]. Les lignes noires représentent les frontières des différentes phases ; la ligne horizontale bleue représente la température ambiante et les phases de l'azote pur devant être retrouvées. Noter les échelles logarithmiques des deux axes.	25
Figure 2.15 : (a) Cellules unités des phases β (hexagonale) [38], (b) δ (cubique) [39] et (c) δ^* (tétragonale) [40]. Les images furent construites avec le logiciel <i>Diamond</i> [41], à partir des données cristallographiques extraites de la base de données <i>Inorganic Crystal Structure Database</i> (ICSD) [42]. ...	26
Figure 2.16 : Cascade des diffractogrammes des phases β , δ et δ^* , d'après Schiferl <i>et al.</i> (1983) [38], Cromer <i>et al.</i> (1981) [39] et Stinton <i>et al.</i> (2009) [40], respectivement, calculés pour $\lambda = 0.509176 \text{ \AA}$	27
Figure 2.17 : Diagramme de phase à haute pression et en fonction de la température du méthane, d'après Maynard-Casely [5]. Noter l'échelle logarithmique de l'ordonnée. Les lignes noires sont les limites des phases et la ligne bleue verticale illustre la température ambiante, ici d'intérêt.	27
Figure 2.18 : Cellule unité de la phase I du méthane (cfc). Les molécules de méthane dans la phase I sont totalement désordonnées. Les atomes d'hydrogène peuvent ainsi être arrangés dans toutes les directions autour de l'atome de carbone, mimant une sphère. Le CH_4 est ainsi considéré un « mauvais gaz noble » de par cette symétrie [5].	28
Figure 3.1 : Cellule à enclumes de diamant à membrane. Le cylindre (a) et le piston (b) s'emboîtent l'un dans l'autre. Un feuillard métallique carré en rhénium est présent au milieu du piston (b).	32
Figure 3.2 : Photo d'une CED à trois tiges de coulissement. Ce concept de cellule fut développé en 1974 [16]. Les trois tiges verticales servent pour l'alignement et le déplacement des moitiés. L'ouverture centrale procure un accès optique à l'échantillon comprimé.	33
Figure 3.3 : Microcavité au milieu d'un feuillard de rhénium micro-usiné par un laser pulsé.	35
Figure 3.4 : (Gauche) paramètres de réseau d'une cellule unité, représentés sur une cellule unité primitive arbitraire. (Milieu) cellule unité corps centré. (Droite) cellule unité à faces centrées. Les arêtes des cellules sont délimitées par les lignes continues et pointillées noires et bleues. Les trois axes noirs illustrent les axes principaux de la cellule conventionnelle. Les sphères rouges représentent les positions où atomes ou molécules peuvent se retrouver selon différents cas de symétrie.	40
Figure 3.5 : Schéma du principe de la diffraction des rayons X. Les lignes horizontales noires représentent une sélection des plans cristallins contenant des atomes et les flèches bleues représentent la propagation des rayons X. θ est l'angle d'attaque des photons par rapport au plan, et d est la distance interréticulaire. Lorsque la condition de Bragg est satisfaite (Équation (3.2)), une tache de Bragg (pour un monocristal) ou un anneau de Debye (pour une poudre) apparaît sur le détecteur. La correspondance entre l'angle (2θ) où la tache ou l'anneau est trouvé et la distance interréticulaire (d) rattachée est alors faite.	42
Figure 3.6 : Diffraction de rayons X d'une poudre. Les anneaux de Debye apparaissent sur le détecteur, à différents angles $2\theta_{\text{Bragg}}$, sans qu'une rotation de l'échantillon ne soit nécessaire.	45

Figure 3.7 : Schéma du montage de drx de poudre à la ligne HXMA du CCRS. Certains objets, tels l'arrêt de faisceau et l'ouverture nettoyante, sont omis pour clarifier le schéma. Les parties « Centre x », « Centre y », « Scan ω », « Scan x », et « Scan z » correspondent aux platines de déplacement micrométrique de la CED.	46
Figure 3.8 : Image de diffraction des rayons X d'un étalon de LaB_6 , telle qu'affichée par le logiciel Fit2D [51]. À partir du centre, les anneaux de Debye se déploient à différents angles correspondants à $2\theta_{\text{Bragg}}$	48
Figure 3.9 : Patron de diffraction de l'étalon LaB_6 , obtenu de l'image de diffraction correspondante (Figure 3.8) par le logiciel Fit2D [51]. À chaque pic d'intensité correspond un anneau de Debye. De ce graphique, la correspondance entre les valeurs de 2θ affichées et les distances interréticulaires sont faites en appliquant la loi de Bragg.	49
Figure 3.10: Capture d'écran du patron de diffraction du LaB_6 analysé dans XRDA [52]. En haut se retrouve le patron. En bas est la liste des pics trouvés et leurs différentes caractéristiques (hkl , distance interréticulaire, 2θ , aire de la courbe Gaussienne calculée, sa largeur totale à mi-hauteur, différence en distance interréticulaire entre les pics calculés et mesurés, et le type de profil d'intensité utilisé (« gl » = Gaussien avec une ligne de base linéaire)).	50
Figure 3.11 : Schéma de la diffusion Raman. E_i est l'énergie incidente, E_f est l'énergie du photon émit, et E_R est la différence d'énergie entre les deux. Les lignes pleines symbolisent les niveaux d'énergie initiaux et finaux et les lignes pointillées symbolisent les niveaux d'énergie virtuels atteints par les molécules. La transition Stokes intervient lorsque le photon émis est énergétiquement plus faible que le photon incident ; la transition anti-Stokes survient lorsque l'inverse se produit.	53
Figure 3.12 : Schémas d'exemples de modes de vibrations détectés lors de la spectroscopie Raman pour une molécule diatomique non linéaire. (a) étirement symétrique. (b) étirement antisymétrique. (c) vibration en cisaillement. (d) rotations selon l'axe des x ou des y (la rotation selon l'axe des z sortant du plan de l'image est également possible, mais non illustrée à des fins de clarté).	54
Figure 4.1: (a) Cascade de diffractogrammes de rayons X de l'échantillon Ne-Ar 0xx. (b) Agrandissement de la partie centrale de la cascade ($11-14^\circ$). Les pics notés (+), () et (*) appartiennent au Ne, à l'Ar et au Re (joint), respectivement. Afin d'améliorer la lecture, seul le pic Ne du diffractogramme supérieur est indiqué par le symbole (+). Toutefois, il est clair que ces pics sont influencés par la pression.	58
Figure 4.2 : Patrons de diffraction calculés pour un réseau cubique simple (noir, en bas) et cubique à faces centrées (violet, en haut), pour $a = 6 \text{ \AA}$ et $\lambda = 0.509176 \text{ \AA}$, via <i>PowderCell</i> [60]. L'intensité sur l'axe des ordonnées (non illustré) est affichée en unité arbitraire, les patrons étant décalés le long de cet axe.	59
Figure 4.3 : Cascade des patrons de diffraction de la série Ne-Ar 2xx. Les pics notés (+), (), (*) et (‡) appartiennent au Ne, à l'Ar, au Re et au rubis, respectivement.	61
Figure 4.4 : Cascade des patrons de diffraction de l'échantillon Ne-Ar 4xx. Les pics notés () et (*) appartiennent à l'Ar et au Re, respectivement. Lorsqu'une superposition des deux réflexions est observée, le pic est considéré comme provenant de l'échantillon.	62

Figure 4.5 : Cascade des patrons de diffraction de Ne-Ar 5xx en fonction de la pression. Les pics notés (†), () et (*) appartiennent au Ne, à l'Ar et au Re, respectivement.....	64
Figure 4.6 : (a) Équation d'état de l'argon, d'après les données de Finger <i>et al.</i> [29] et de Ross <i>et al.</i> [32]. (b) Équation d'état du néon, d'après les données de Finger <i>et al.</i> [29] et de Hemley <i>et al.</i> [30]. Les paramètres se retrouvent au Tableau 4.2.	67
Figure 4.7 : Volumes des cellules unité de Ne et Ar purs (losanges rouges et noirs, respectivement ; d'après Finger, 1981 [29]) et courbes de compression correspondantes aux différents ratios de leurs influences (lignes continue et pointillées). Les triangles droits correspondent aux volumes calculés pour le Ne ; les triangles inversés correspondent aux volumes calculés pour l'Ar*. Chaque couleur représente un échantillon différent : noir pour 0xx, bleu pour 2xx, orange pour 4xx et violet pour 5xx.	68
Figure 4.8 : (a) Diffractogrammes calculés (via <i>PowderCell</i>) des différentes situations de mélanges Ar + Ne élaborées à partir d'une cellule cfc (pour un paramètre de réseau, $a = 6 \text{ \AA}$, choisi afin de voir un nombre important de réflexions ; $\lambda = 0.509176 \text{ \AA}$). (b) Structures (tracées avec le logiciel <i>Diamond</i> [41]) de néon (en gris) et d'argon (en vert) correspondant aux courbes de (a). (1) Réseau cfc d'argon pur. (2) Réseau zinc-blende d'argon et de néon. (3) Atomes de néon et d'argon placés sur les coins et les faces, respectivement, d'un réseau cfc. (4) Réseau cfc d'argon avec un atome de Ne interstitiel en ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) (position relative par rapport au point origine de la cellule unité). (5) Réseau cfc d'argon avec deux atomes de Ne interstitiels en ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) et en ($\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$) (positions relatives).	69
Figure 4.9 : Cascade de diffractogrammes de l'échantillon Ne-Ar 1xx.	71
Figure 4.10 : Comparaison de la variation du volume de cellule unité pour l'échantillon Ne-Ar 1xx et des volumes des éléments Ar (losanges noirs) et Ne (losanges rouges) en phases pures, d'après Finger <i>et al.</i> [29]. Les courbes correspondant aux différentes proportions de mélanges binaires de ces équations (lignes continue et pointillées) et volumes des différentes structures cubiques sont identifiées. Les étoiles représentent le Ne*, les triangles inversés, Ar*, et les triangles droits, Ne.....	72
Figure 4.11 : (a) Cascade de patrons de diffraction de l'échantillon Ne-Ar 1xx, pour l'angle 2θ compris entre 11 et 17.5° . Les pics identifiés correspondant à ceux de l'Ar* (Δ), Ne (\dagger), Ne* (\ddagger) et S_1 ($ $). (b) Graphique des distances interréticulaires en fonction de la pression. Les triangles inversés correspondent aux raies de l'Ar*, les triangles bleus, Ne, les triangles oranges, Ne* et les étoiles, S_1 . Les triangles inversés vides sont pour les pics (100) et (300) de l'Ar*.	74
Figure 4.12 : Agrandissement du graphique des distances interréticulaires de la Figure 4.11(b). La légende affiche la source des différents points.	75
Figure 4.13 : (Gauche) Comparaison des diffractogrammes de Ne-Ar 1xx (région agrandie entre 11 et 18°), avant (en noir, $7,67 \text{ GPa}$), pendant (en rouge, $6,21 \text{ GPa}$) et après (en bleu, $7,77 \text{ GPa}$) la fonte de l'échantillon. Les symboles indiquent des pics de : Ar* (Δ), Ne (\dagger), Ne* (\ddagger) et S_1 ($ $). (Droite) Liste des pics de diffractions recensés selon la pression. Les flèches indiquent là où des pics de diffraction ne sont pas recensés après la recristallisation. Noter le bris de l'abscisse afin d'illustrer adéquatement les pics.	77

Figure 4.14 : Diffractogrammes de N ₂ -Ne-Ar 1xx. La courbe supérieure est le patron du premier échantillon cristallin (N ₂ -Ne-Ar 101) ; la courbe inférieure est le patron de l'échantillon polycristallin d'intérêt (N ₂ -Ne-Ar 113). Les pics notés (*) et () appartiennent au Ne et au Re, respectivement.	79
Figure 4.15 : Comparaison des réflexions calculées (traits inférieurs) et mesurées (traits supérieurs) dans <i>CheckCell</i> [63]. En (a) sont les réflexions calculées pour la cellule orthorhombique, en (b) sont les réflexions pour la cellule cubique.	80
Figure 4.16 : Diffractogrammes de N ₂ -Ne-Ar entre 17° et 21°. Les pics notés par (*) étaient identifiés comme appartenant à la cellule unité d'intérêt. Le pic noté () est autorisé par <i>CheckCell</i> , camouflé en grande partie par le bruit de fond dû à la diffusion non cohérente.	81
Figure 4.17: Diffractogramme de N ₂ -Ne-Ar 113 et de δ-N ₂ (d'après Cromer <i>et al.</i> , 1982 [39]). Les pics notés (*) appartiennent au Ne-cfc ; les épaules notées () sont dues au Re. L'ordonnée est l'intensité relative des réflexions.	81
Figure 4.18 : Décalage Raman des vibrations (modes d'étirement moléculaire) de N ₂ , d'après LeSar <i>et al.</i> (1979) [64], Buchsbaum <i>et al.</i> (1984) [65] et Scheerboom <i>et al.</i> (1996) [37].	82
Figure 4.19 : Spectres Raman de l'échantillon N ₂ -Ne-Ar recristallisé, pris au LPSD quelques jours après avoir obtenu le patron de drx N ₂ -Ne-Ar 113 de ce même échantillon. Les pics () sont correspondent au mode de vibration ν ₁ du N ₂ ; les pics (*) sont ceux des modes de vibration ν ₂ caractéristiques du δ-N ₂ ; les pics (†) sont étrangers au N ₂ pur.	83
Figure 4.20 : Décalages Raman (vibrons du N ₂) observés au LPSD pour l'échantillon N ₂ -Ne-Ar 113. Les triangles noirs sont les pics appartenant à l'azote. Les triangles pointant à droite sont des épaules sur les raies ν ₁ . Les losanges bleus sont les pics Raman appartenant au composé N ₂ +Ne, selon Plisson <i>et al.</i> (2014) [66], aperçu dans l'échantillon.	84
Figure 4.21 : Spectre Raman de l'échantillon N ₂ -Ne-Ar 101. Les (*) dénotent les raies de δ-N ₂ et les () dans tous les cas où elle est observée indiquent les deux raies (faibles) appartenant potentiellement à un composé N ₂ -Ne.	85
Figure 4.22 : Comparaison des diffractogrammes de N ₂ -Ne-Ar 101 et de (N ₂) ₆ Ne ₇ , calculé d'après la structure connue [66]. Les pics notés (*) et () sont ceux du Ne-cfc et du Re, respectivement.	86
Figure 5.1: Patron de diffraction de l'échantillon 0xx sous une longueur d'onde de 0,509176 Å. L'axe des ordonnées est l'intensité. Les pics notés par un astérisque (*) proviennent de la diffraction du rhénium. Ce diffractogramme est celui d'un monocristal tourné d'environ ± 10° ; les raies sont étroites et l'intensité est faussée. Il s'agit du même cristal qui fut étudié au SPring-8.	91
Figure 5.2 : Cascade de patrons de drx de l'échantillon He-Ar 2xx. Les seuls pics d'intérêt (Ar-cfc) sont notés par (*).	91
Figure 5.3 : cascade de patrons de diffraction de l'échantillon He-Ar 3xx. Les pics notés (†), (*) et () appartiennent à l'He, à l'Ar et au Re, respectivement.	93

Figure 5.4 : (a) Diffractogramme calculé du composé Ar(He)₂ en phase de Laves MgCu₂ pour $\lambda = 0.509176 \text{ \AA}$, dans avec paramètre de réseau hypothétique $a = 6 \text{ \AA}$. (b) Cellule unité de la phase de Laves de type MgCu₂ tracée dans le logiciel *Diamond* avec les atomes de Mg et de Cu en gris et en vert, respectivement, d'après [68]. 94

Figure 5.5 : Équation d'état de l'hélium, d'après les données de Loubeyre *et al.* (1993) [1]. Les paramètres utilisés sont ceux du Tableau 5.3..... 96

Figure 5.6 : Comparaison des volumes des cellules unités cfc et hexagonale identifiées dans les diffractogrammes par rapport aux équations d'état de l'argon pur (losanges noirs, d'après Finger *et al.* [29] et Ross *et al.* [32]) et de l'hélium (losanges rouges, d'après Loubeyre *et al.* [1]). Les courbes continues ou pointillées représentent diverses proportions d'influence des équations d'état, tel pour l'échantillon NeAr. Les triangles inversés et droits représentent les volumes expérimentaux de l'argon et de l'hélium, respectivement. Les différentes couleurs représentent les différents échantillons : noir pour 0xx, bleu pour 2xx et orange pour 3xx. 97

Figure 5.7 : Diffractogrammes calculés (via *PowderCell* [60]) de différents systèmes cubiques Ar+He, pour $a = 6 \text{ \AA}$ et $\lambda = 0,509176 \text{ nm}$. (1) Ar-cfc. (2) He et Ar dans une structure zinc blende. (3) Réseau cfc avec les He et Ar sur les coins et les faces de la cellule unité, respectivement. (4) Réseau Ar-cfc avec un atome d'He interstitiel en ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) (position relative par rapport au point origine de la cellule unité). (5) Réseau Ar-cfc avec deux atomes d'He interstitiels en ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) et en ($\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$) (positions relatives)..... 98

Figure 5.8 : Distance interréticulaires des pics attribués à l'argon et à l'hélium (triangles inversés et triangles droits, respectivement) en fonction de la pression des échantillons He-Ar 3xx. Noter le pic He (100) absent à 12,7 et 14,15 GPa..... 99

Figure 5.9 : Images de diffraction de l'échantillon HeAr 0xx prise au CCRS (gauche) et au SPring-8 (droite). On remarque immédiatement le nombre important de taches de Bragg sur l'image de SP8. Les anneaux de Debye de l'image du CCRS appartiennent au Re, ils sont absents de l'image de SPring-8, dû à un faisceau de rayons X plus fin. 100

Figure 5.10 : cascade des patrons de diffraction de l'échantillon 0xx pris à SP8. L'axe des ordonnées (non affiché) est l'intensité relative des réflexions. Les pics marqués par (*) et (|) indiquent ceux correspondant à l'Ar et Re, respectivement. 101

Figure 5.11 : Comparaison des volumes des cellules unités cubiques identifiées dans les diffractogrammes 0xx à SP8 par rapport aux équations d'état de l'argon (losanges noirs, d'après Finger *et al.* [29] et Ross *et al.* [32]) et de l'hélium (losanges rouges, d'après Loubeyre *et al.* [1]). Les courbes continues ou pointillées représentent diverses proportions d'influence des équations d'état. Les triangles inversés et droits représentent les volumes expérimentaux de l'argon et de l'hélium, respectivement. 102

Figure 6.1 : Diagramme de phases du mélange binaire N₂-CH₄. La région principale d'existence du composé vdW inédit d'intérêt T₁ est illustrée en cyan sur le diagramme. (Reproduit de [6].)..... 106

Figure 6.2 : Comparaison des volumes moléculaires d'un échantillon de N₂-CH₄ de 57% (non présenté ici, voir [6]) par rapport à ceux de l'azote pur [70] et du méthane pur [71] (carrés rouges et bleus,

respectivement) d'après les données de [6]. Les volumes moléculaires d'un mélange de 60% d'azote et de 40% de méthane sont également affichés (étoiles violettes). 108

Figure 6.3 : Résultat d'optimisation du patron NMe 1101 dans FOX. Diffractogrammes observé (bleu) et calculé (rouge) dans la région angulaire d'intérêt : $5.2 \leq 2\theta \leq 12.8^\circ$. (Encart) Cellule unité présentant la position des molécules de N₂ (en bleu) et de CH₄ (C en gris et H en blanc) qui donne le diffractogramme calculé. 110

Figure 6.4 : Résultat d'optimisation du patron NMe 4702 dans FOX. Diffractogrammes observé (bleu) et calculé (rouge), dans la région angulaire d'intérêt : $4.0 \leq 2\theta \leq 12.7^\circ$. (Encart) Cellule unité présentant la position des molécules de N₂ (en bleu) et de CH₄ (C en gris et H en blanc). 111

Figure 6.5 : Distances intermoléculaires de différentes solutions FOX comparées aux espèces pures. Triangles pleins droits et inversés : distance N₂-N₂ dans le δ-N₂ d'après les données de Olijnyk *et al.* (1990) [70] (δ-N₂) et distance CH₄-CH₄ dans le A-CH₄ d'après les données de Maynard-Casely *et al.* [73] (A-CH₄), respectivement. Triangles vides droits et inversés : distance N₂-N₂ et distance CH₄-CH₄, respectivement, dans les solutions 1101 (à 7,06 GPa) et 4702 (à 6,6 GPa). 113

Figure 6.6 : Comparaison des densités du composé T₁ des échantillons 4702 (à 6,6 GPa) et 1101 (à 7,06 GPa) par rapport à celles des espèces pures. Triangles pleins : N₂ (inversés) et CH₄ (droits) purs. Triangles vides : proportions (N₂:CH₄) 3:1 (inversés) et 3:2 (droits). Losanges : 32 molécules (proportion 3:1). Carrés : 30 molécules (proportion 3:2). 114

Figure 6.7 : Résultat d'optimisation du patron NMe 1101 dans FOX. Diffractogrammes observé (bleu) et calculé (rouge) dans la région angulaire d'intérêt : $5.2 \leq 2\theta \leq 12.8^\circ$. (Encart) Cellule unité présentant la position des molécules de N₂ (sphères bleues) et de CH₄ (C en gris et H en blanc), qui donne le diffractogramme calculé, avec les positions moléculaires de 4702 utilisées comme point de départ d'optimisation. 116

Figure 6.8 : Distances intermoléculaires de différentes solutions FOX comparées aux espèces pures. Triangles pleins droits et inversés : distance N₂-N₂ dans le δ-N₂ d'après les données de Olijnyk *et al.* (1990) [70] (δ-N₂) et distance CH₄-CH₄ dans le A-CH₄ d'après les données de Maynard-Casely *et al.* [73] (A-CH₄), respectivement. Triangles vides droits et inversés : distance N₂-N₂ et distance CH₄-CH₄, respectivement, dans les solutions 1101 (à 7,06 GPa) et 4702 (à 6,6 GPa). Triangles rouges : distances minimales de la dernière optimisation (Figure 6.7). 117

Liste des tableaux

Tableau 3.1 : Liste des mélanges binaires de gaz nobles (et mélange tertiaire N ₂ -Ne-Ar). Les proportions désirées sont exprimées en termes gaz ₁ -gaz ₂ (gaz ₁ -gaz ₂ -gaz ₃ pour le NNeAr), en pourcentages. N. B. : les pressions partielles sont indiquées en bars considérant la lecture directe des transducteurs calibrés branchés sur le circuit du montage.....	39
Tableau 3.2 : caractéristiques des 14 réseaux de Bravais, d'après [47] et [48]. Noter que les symboles (≠) devraient être lus comme « sans condition » plutôt que « inégal à » [48].....	41
Tableau 4.1: Résumé des structures et éléments observés identifiés pour les échantillons système Ne-Ar.	65
Tableau 4.2 : Paramètres des équations d'état affinés d'après les points de la Figure 4.6. Les points de départ de l'affinement ont été les paramètres de Hemley <i>et al.</i> [30] et de Chen <i>et al.</i> [61]. Les équations d'état utilisant les paramètres de ce travail sont tracées à la Figure 4.6.	67
Tableau 4.3 : Densités calculées pour les deux solutions proposées à l'issue des résultats de <i>Crysfire</i>	76
Tableau 5.1: Liste des paramètres de réseau d'Ar aux pressions étudiées de l'échantillon He-Ar 2xx.	92
Tableau 5.2 : Résumé des structures et éléments identifiés pour les échantillons système He-Ar.	95
Tableau 5.3 : Paramètres des équations d'état affinés d'après les points de la Figure 5.5. L'équation d'état utilisant les paramètres de ce travail y est tracée.	96

Liste des acronymes et sigles utilisés

ANSI	« American National Standards Institute » (en anglais)
ccc	cubique corps centré
CCD	« Charge coupled device » (en anglais)
CCRS	Centre Canadien de Rayonnement Synchrotron
CED	cellule à enclumes de diamant
cfc	cubique à faces centrées
drx	diffraction de rayons X
fdm	facteur de mérite
FOX	« Free Objects for Crystallography » (en anglais)
hc	hexagonal compact
HXMA	« Hard X-ray MicroAnalysis » (en anglais)
ICSD	« International Crystal Structure Database » (en anglais)
LPSD	Laboratoire de physique des solides denses
MR	« methane rich » (en anglais)
SP8	SPring-8
T ₁	« tetragonal 1 » (en anglais)
vdW	van der Waals
XRDA	« X-Ray Diffraction Analysis » (en anglais)

1. Introduction

L'étude de la matière sous conditions extrêmes est primordiale pour la compréhension de différents systèmes de l'univers. En effet, pour la plupart (pour ne pas dire tous) des astres, leurs constituants sont soumis à des pressions et des températures différentes de celles ressenties ordinairement à la surface de la Terre. Des éléments tels l'hélium (He), le néon (Ne) et l'argon (Ar) (dits « nobles » de par leurs pleines orbitales atomiques) se retrouvent dans les étoiles, à différentes étapes de la fusion de leur carburant, et pourraient être présents à l'intérieur de planètes géantes gazeuses. Particulièrement, l'hélium est l'un des principaux éléments de Jupiter et Saturne, le second en importance après l'hydrogène. Les molécules d'azote (N_2) et de méthane (CH_4), quant à elles, font partie intégrante de l'atmosphère et du sous-sol de la Terre (l'azote formant $\sim 80\%$ de l'air ambiant et le méthane étant un élément principal du gaz naturel).

À des conditions thermodynamiques suffisamment extrêmes, les propriétés physiques et les phases des éléments et molécules changent. Un gaz soumis à d'immenses pressions se condense et se solidifie. Un solide soumis à des températures élevées peut fondre ou s'évaporer. La combinaison de pressions et températures force un échantillon à adopter une phase dans laquelle il est en équilibre. Un diagramme de phases résume les conditions nécessaires pour obtenir une phase particulière (solide cristallin ou amorphe, liquide, gaz, etc.). Les espèces précédemment nommées ont toutes été abondamment étudiées individuellement sous conditions extrêmes, voir par exemple Loubeyre *et al.* (1993) [1], Vos *et al.* (1991) [2] et Zha *et al.* (1986) [3] pour l'hélium, le néon et l'argon, respectivement, ainsi que Gregoryanz *et al.* (2007) [4] et Maynard-Casely (2008) [5] pour l'azote et le méthane, respectivement. Certaines espèces telles l'azote et le méthane ont en plus été étudiées en

combinaison de différentes proportions afin de tracer le diagramme de phase pression-concentration dudit mélange [6].

Un mélange de deux espèces sous conditions extrêmes pourra se retrouver en tant qu' (i) une séparation de phases solides, deux phases de deux éléments en « régions » distinctes dans l'échantillon ; (ii) une solution solide, où une espèce est dissoute dans la seconde ; (iii) un composé où un mélange inédit est formé ; (iv) une combinaison de ces phases [6]. Une classe de composés, nommés « composé van der Waals », fut trouvée à haute pression par Vos *et al.* (1992) dans un échantillon azote-hélium [7]. Deux composés van der Waals furent aussi trouvés dans un système azote-méthane (N_2-CH_4) par Catherine Aldous (2010) [6]. Les buts premiers des travaux présentés dans cette thèse étaient de : (i) étudier les systèmes binaires de gaz nobles néon-argon (Ne-Ar) et hélium-argon (He-Ar) sous hautes pressions à température ambiante ; (ii) former un composé van der Waals, si possible, dans ces systèmes binaires ; (iii) tracer le diagramme de phases de ces mélanges binaires ; (iv) poursuivre l'étude des composés van der Waals annoncés par Aldous dans le système binaire N_2-CH_4 en déterminant les positions moléculaires dans les cellules unités trouvées.

La présente thèse est divisée comme suit. Le chapitre 1 est l'introduction générale. Le chapitre 2 porte sur les aspects historiques et théoriques des sujets pertinents ; une revue de la littérature séante y est aussi présentée. Le chapitre 3 décrit les méthodes et techniques expérimentales utilisées dans les travaux. Les chapitres 4 et 5 résument et discutent des résultats obtenus lors des travaux pour les mélanges Ne-Ar et He-Ar, respectivement. Le chapitre 6 présente des résultats d'optimisations d'un des composés van der Waals du mélange N_2-CH_4 . Le chapitre 7 conclue les résultats de ce travail et suggère diverses avenues de travaux futurs.

2. Revue de littérature

Sous conditions extrêmes de pression et température, la formation d'un mélange solide dont les constituants sont normalement gazeux peut changer drastiquement les propriétés des espèces présentes. Les propriétés physiques d'une espèce pure, ordinairement connues individuellement, peuvent être modifiées à différentes conditions thermodynamiques. De nouvelles phases solides, structures cristallines ou décomposition et formation subséquente de nouveaux arrangements moléculaires sont d'autres exemples d'attributs intéressants pouvant résulter d'un mélange de haute densité [8]. La cellule à enclumes de diamant (CED) est un outil développé au XXe siècle qui a permis une avancée rapide de l'étude d'échantillons, purs ou composés, aux conditions extrêmes, c'est-à-dire à haute pression et température.

Dans un mélange binaire, les espèces sont souvent séparées en phases distinctes ou forment une solution solide (l'espèce A est dissoute dans le solvant B, le tout restant en phase solide). Un changement est aussi possible vers une nouvelle phase présentant, par exemple, une structure cristalline différente liée à la formation d'un composé van der Waals (vdW) [7]. La découverte d'un premier composé vdW à haute pression fut réalisée en 1992, par Vos *et al.*, à partir d'expériences faites à haute pression grâce à une CED : il s'agissait d'un solide formé d'hélium et d'azote de constitution stœchiométrique $\text{He}(\text{N}_2)_{11}$ [7]. L'interaction première entre les constituants de ce solide est la faible interaction dipolaire de van der Waals, force électrostatique qui agit notamment dans les liquides et gaz. Depuis la mise à jour de ce composé initial, d'autres solides vdW ont été découverts et les possibilités d'en trouver d'autres s'avèrent prometteuses [6], [9].

Le présent chapitre résume une partie des études faites dans le domaine de la physique aux conditions extrêmes. Ceci permet de placer le présent travail dans le contexte des recherches déjà

établies. La section 2.1 explique ce qui est considéré comme « condition extrême ». Un historique sommaire de la CED et des techniques expérimentales utilisées pour étudier les échantillons seront ensuite présentés à la section 2.2. La section 2.3 décrit plus en détail ce qu'est un solide de van der Waals, donne quelques exemples et introduit les méthodes expérimentales pour obtenir un diagramme de phases. Enfin, la section 2.4 présente des études récentes des espèces pures séantes au présent travail.

2.1 Conditions extrêmes

Des conditions thermodynamiques sont considérées comme extrêmes si elles diffèrent grandement de celles qui se retrouvent à la surface de la Terre. Ainsi, on réfère à de très basses ou très hautes pressions et températures se retrouvant dans le vide intersidéral ou l'intérieur d'astres, respectivement, des collisions explosives d'astéroïdes dans l'espace ou de météorites sur Terre, ou des éruptions volcaniques souterraines [10]. La réplication de certaines de ces conditions peut être faite en laboratoire à l'aide d'appareillages spécialisés. Ceci permet l'étude de matériaux sous conditions extrêmes. Cette approche est primordiale pour reproduire, entre autres, les intérieurs des planètes et de leurs satellites et comprendre leur formation et comportement [8].

Des conditions extrêmes de pression et température sont également nécessaires pour la synthèse de nouveaux matériaux, par exemple, de composés fortement énergétiques. Un tel matériau est l'azote polymérique, un réseau cristallin formé d'atomes d'azote (N) ayant des liens covalents simples entre les atomes [6]. L'origine de son potentiel énergétique réside dans la différence d'énergie entre un lien simple entre les atomes d'azote dans la phase cristalline et polymérique et le tiers d'un lien triple de la phase cristalline, mais moléculaire (N₂) [11].

Un autre exemple de nouveau matériau est digne de mention. Lorsqu'exposé à de très hautes pressions, l'oxygène se transforme en un solide qui présente un état métallique [12]. À de très

basses températures, ce solide d'oxygène devient supraconducteur [12]. Un état solide métallique de l'hydrogène est également recherché avidement. À de basses températures et très hautes pressions, il est prédit que l'hydrogène devienne un composé unique : un supraconducteur avec une température critique élevée [10]. À ce jour, un tel solide n'a cependant jamais été observé.

2.1.1 Hautes pressions

Dans le Système International des unités, utilisé dans ce projet, la pression est exprimée en pascal (Pa), où $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$. L'ordre de grandeur de pressions qui peuvent être fournies par une cellule à enclumes de diamant (CED), l'outil principal employé, est le gigapascal (GPa, où $1 \text{ GPa} = 1 \times 10^9 \text{ Pa}$). Cet ordre de grandeur est représentatif de plusieurs conditions pressurisées dans l'univers [13]. Les pressions observées et atteintes lors des présentes expériences sont situées dans l'intervalle 1–20 GPa.

Une représentation rapide de la grandeur de cet intervalle est réalisée en sachant que la pression ambiante moyenne ressentie au niveau de la mer est de 101 325 Pa, soit environ 10^{-4} GPa. Pour n'en citer que quelques-unes à titre comparatif, la pression au fond de la fosse des Mariannes, le point le plus profond des océans à environ 11 000 m sous la surface de l'océan Pacifique, atteint 0,4 GPa [6] et celle au centre de la Terre est de l'ordre de 364 GPa [13]. Le record de pression atteinte statiquement grâce à une CED, réclamé par Dubrovinsky *et al.* (2012), est d'environ 600 GPa [14]. La Figure 2.1 illustre quelques exemples de pressions retrouvées dans l'univers. On note l'échelle logarithmique de l'ordonnée et ses limites, parmi les plus grandes de toutes les quantités physiques : peu d'autres ont un domaine d'existence aussi grand.

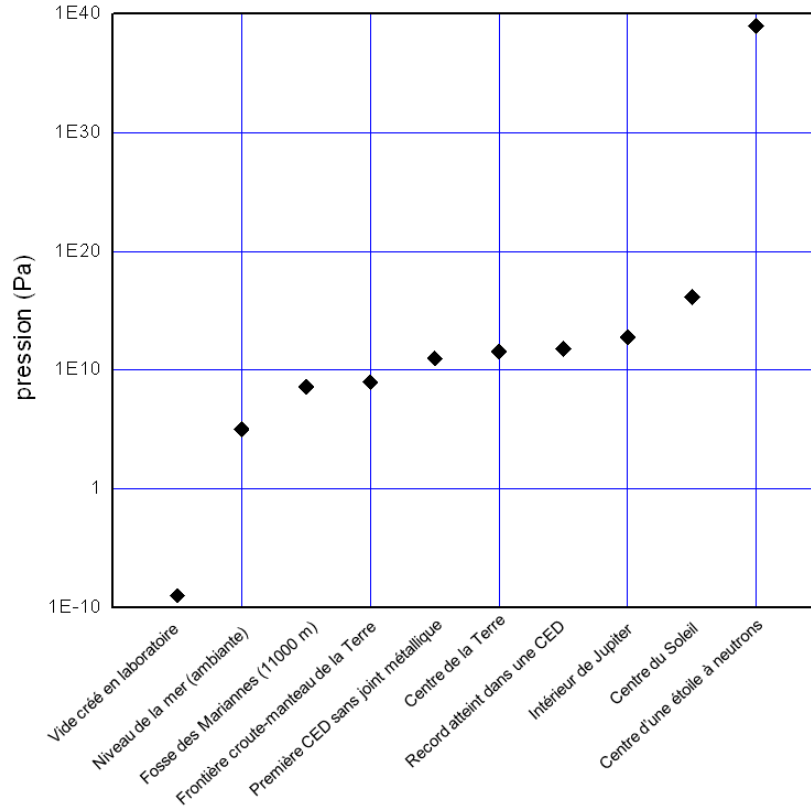


Figure 2.1 : Représentation graphique de pressions retrouvées en divers endroits dans l'univers. On remarque l'échelle logarithmique en ordonnée. Il faut noter que les intérieurs de planètes et étoiles sont à très hautes températures en plus des pressions extrêmes illustrées. Valeurs tirées de [6], [8] et [14].

2.1.2 Génération de hautes pressions en laboratoire

La cellule à enclumes de diamant (CED) génère aisément de hautes pressions statiques. Par un système mécanique qui permet le serrage de vis ou par un système pneumatique gonflant une membrane métallique, la poussée d'une enclume vers l'autre assure la transmission de la force appliquée à une très petite surface, décuplant ainsi son impact. Il est routinier d'obtenir grâce à une CED des pressions au-delà du GPa ; une pression égale ou inférieure à 1 GPa dans une CED est ordinairement considérée faible. Des explications plus poussées sur le fonctionnement de la CED suivront dans la section 2.2.

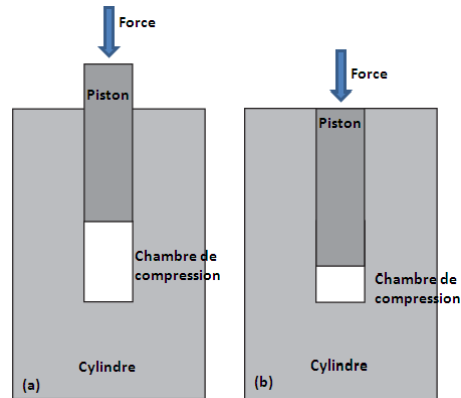


Figure 2.2 : Schéma d'un couple cylindre-piston. De (a) à (b) la pression de l'échantillon augmente avec l'application de la force et la diminution du volume de la chambre de compression.

Un concept important à mentionner est l'emploi d'un couple cylindre-piston pour générer une haute pression dans un appareillage relativement simple [15]. Ceci est illustré à la Figure 2.2. Un piston coulisse parfaitement dans un cylindre et comprime le contenu de la chambre de compression. Une pression maximale de 3 GPa peut être atteinte de cette façon, en considérant des mesures de sécurité, pour un couple cylindre-piston (donc une cellule) de petite taille [15]. Si des enclumes sont installées sur le piston et le cylindre (Figure 2.3), la force sera concentrée à une surface moindre, accentuant l'influence de la force appliquée par le piston.

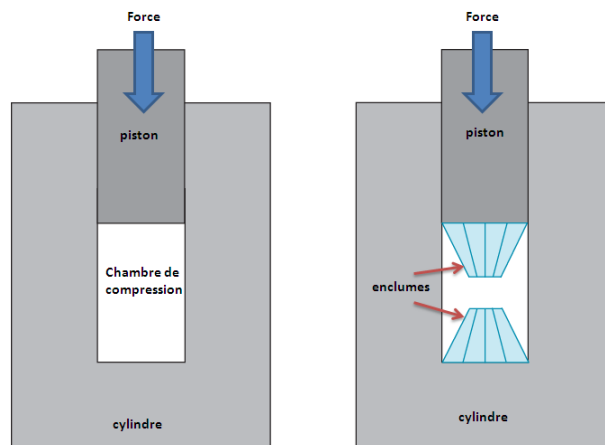


Figure 2.3 : Couple cylindre-piston avec (droite) et sans (gauche) enclume pour augmenter l'effet de la force appliquée.

La cellule de Bridgman, datant de 1950, fut le premier pas vers le développement de la CED moderne [6], [8]. Ce premier modèle utilisait du carbure de tungstène (WC) comme matériau des enclumes et permettait d'atteindre une pression de ~ 10 GPa [15], en restreignant toutefois les observations optiques possibles [6]. L'intérêt pour les cellules de type Bridgman a diminué avec le développement des CED avec lesquelles différentes gammes spectrales et des pressions d'ordre de grandeurs largement supérieur devinrent atteignables [6], [15]. Néanmoins, la cellule de type Bridgman revint populaire dans les années soixante-dix avec la fabrication courante de diamants frittés (poudres chauffées sans passer le point de fusion dont les microcristaux sont soudés entres eux). Ceux-ci sont enveloppés complètement par le WC de la cellule [15]. Avec ces enclumes dans une cellule de Bridgman, des pressions de 40 GPa devenaient atteignables. Les études de résistivité électrique (difficiles à faire dans une CED) furent ainsi poussées vers de nouvelles limites [15].

2.2 Cellules à enclumes de diamant

La cellule à enclumes de diamant (CED) permet la génération de pressions excédant largement le gigapascal. Différentes expériences (diffraction de rayons X, spectroscopie Raman, etc.), sous multiples conditions, peuvent être faites grâce à une CED. Ceci la rend très polyvalente et très utilisée dans plusieurs domaines de recherche. L'histoire de son développement est ponctuée d'avancements ayant permis de grands bonds dans le domaine de recherche des hautes pressions. Les premiers outils et principes furent développés et dérivés par P. W. Bridgman, entre 1937 et 1952 [16]. Son appareillage produisit une pression de 10 GPa [8]. Ce système permit le transfert d'une force sur une surface très petite, augmentant drastiquement la pression subie par l'échantillon.

En 1950, les chercheurs Lawson et Tang ont utilisé des monocristaux de diamant de trois carats pour faire des études en diffraction de rayons X [16]. Ce fut également répété par Jamieson en 1957 [8]. En 1959, deux équipes (Jamieson *et al.* et Weir *et al.*) utilisèrent des paires d'enclumes de diamant opposées afin de produire la haute pression [8], [17]. L'emploi d'un feuillard métallique comme joint d'étanchéité et de soutien entre les enclumes de diamant s'est fait pour la première fois en 1962 par van Valkenburg et ses collaborateurs ; ceci permit l'obtention de pressions hydrostatiques sur l'échantillon [8]. Le positionnement d'un éclat de rubis ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) dans la chambre de compression de la CED et l'utilisation de la modification de sa photoluminescence comme étalon secondaire de pression se fit en 1972 par Forman *et al.* [18]. En 1973, des pressions hydrostatiques de 10 GPa furent atteintes avec l'aide de milieux transmetteurs de pression par Piermarini, Block et Barnett [16]. Une des plus hautes pressions produite et enregistrée dans une CED est d'environ 640 GPa, avec l'emploi de microbilles de diamant nanocristallin comme enclumes secondaires [14].

2.2.1 Principe de la cellule à enclumes de diamant

Un schéma des enclumes d'une CED est illustré à la Figure 2.4. Passant d'un relativement grand diamètre ($\varnothing \sim 1,5$ mm pour la table) à une plus petite ($\varnothing \sim 0,3$ mm pour la culasse), la force appliquée y est concentrée dramatiquement. Ceci multiplie la pression ressentie par l'échantillon. Le joint métallique sert de support pour asseoir les enclumes et de joint d'étanchéité de la chambre de compression. Les premières expériences avec des CED, avant celles de van Valkenburg en 1962, se faisaient sans joint métallique [6], [19]. L'échantillon était placé entre les enclumes, s'amincissait au niveau de la culasse et une extrusion apparaissait autour des facettes. Le feuillard métallique utilisé maintenant permet l'étude d'échantillons liquides ou solides et des pressions plus hydrostatiques. L'extrusion du joint lors de la compression stabilise également les enclumes afin que leurs

culasses demeurent parfaitement alignées. Un désalignement latéral (perte de concentricité des culasses) ou axial (un angle non nul entre les deux culasses) peut impliquer des complications, telles que la fuite de l'échantillon ou une fissure dans le diamant. De plus amples détails à ce sujet seront donnés à la section 3.1.1.

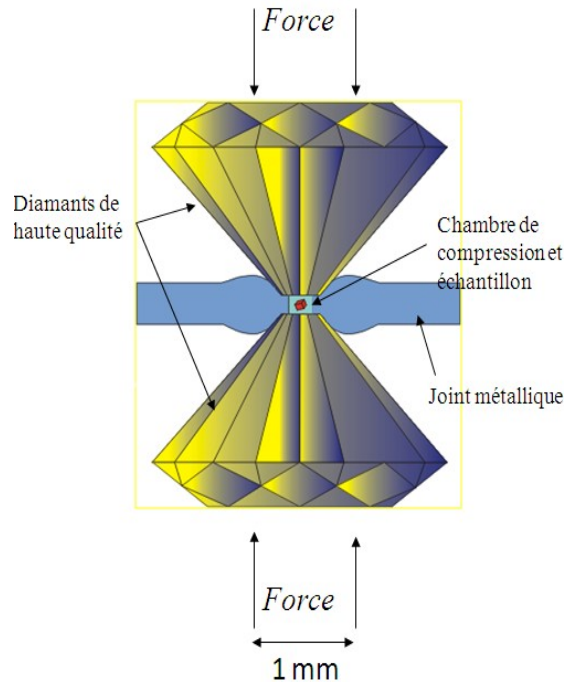


Figure 2.4 : Schéma du fonctionnement de la CED. Les tables sont les surfaces extérieures horizontales des enclumes de diamant ; les culasses sont les surfaces en contact avec la chambre de compression.

Les enclumes de diamant sont habituellement des gemmes d'une coupe brillante, dont la masse varie entre un huitième et un demi-carat (1 carat = 0,200 g). La masse et la coupe des enclumes sont habituellement choisies en fonction des mesures à faire [16]. Ordinairement, des culasses d'un diamètre de ~ 1 mm permettent d'atteindre une pression de ~ 20 GPa ; des culasses entre 0,3–0,6 mm sont limitées à ~ 50 GPa ; et des culasses plus petites ($\sim 0,2$ – $0,3$ mm) peuvent infliger des pressions supérieures. Une pression maximale d'environ 100 GPa est atteignable avec des

culasses planes (telles celles de la Figure 2.4). Pour aller au-delà, une coupe en biseau des culasses est nécessaire [15].

Les enclumes de diamant servent également de fenêtres sur l'échantillon sous haute pression. Ainsi, des observations visuelles, pour vérifier l'apparence de l'échantillon en fonction de la pression, sont facilement faites avec l'aide d'un microscope adapté. D'autres mesures physiques, telles la diffraction de rayons X et la spectroscopie Raman, Brillouin ou infrarouge, sont réalisées aisément grâce à la transparence du diamant pour l'un ou l'autre des rayonnements électromagnétiques utilisés [6].

Le diamant est couramment utilisé pour sa grande transparence aux ondes électromagnétiques et sa dureté permettant de supporter d'immenses contraintes [6]. D'autres matériaux artificiels peuvent aussi servir d'enclumes dans une cellule de hautes pressions. Les plus communs sont le saphir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), le zircon cubique (ZrO_2) et la moissanite (SiC hexagonal) [20]. Ces trois matériaux ont une dureté approchant de celle du diamant. À titre de référence, les valeurs sur l'échelle de Mohs sont de 9,0, 8,5 et 9,25, respectivement. Sur cette échelle qualitative ordinale, la dureté du diamant se chiffre à 10. Les pressions maximales enregistrées en utilisant ces matériaux comme enclumes sont 25,8, 16,7 et 58,7 GPa pour le saphir, le zircon et la moissanite, respectivement [20]. Ils sont principalement utiles si l'on veut enquêter une gamme spectrale où le diamant émet fortement ; on peut penser par exemple au signal Raman très intense du diamant autour de 1333 cm^{-1} [20]. Étudier l'échantillon dans une cellule à enclumes de moissanite permet de voir la gamme spectrale autrement inaccessible à cause de la fenêtre de diamant. Par contre, pour la diffraction des rayons X (d_{rx}), le diamant reste le matériau idéal pour les enclumes. En effet, la section efficace de diffusion des rayons X augmentant proportionnellement au carré du nombre d'électrons de l'atome, donc au numéro atomique, le carbone composant le diamant est préféré aux éléments des autres matériaux.

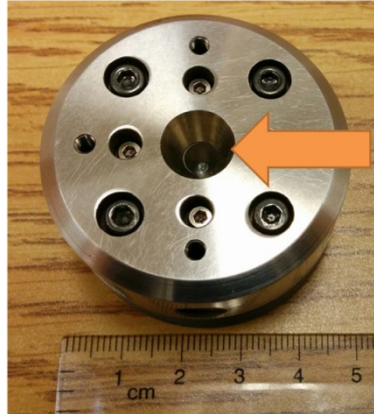


Figure 2.5 : Une CED à membrane. La flèche orangée pointe vers l'ouverture optique.

Afin que la CED transmette la force appliquée adéquatement, un métal dur doit être utilisé comme siège externe des enclumes. À cette fin, des alliages d'aciers trempés ou du carbure de tungstène sont régulièrement employés. Ces métaux sont évidemment opaques à la lumière visible : une ouverture optique doit donc être créée lors de la fabrication (Figure 2.5). Cette ouverture dans les sièges diminue par contre la surface utile pour le support des enclumes. L'utilisation prévue d'une CED influence donc le choix du matériau pour le siège. Le béryllium, un métal assez dur, est par exemple utilisé comme support d'enclume pour une CED destinée à la diffraction de rayons X (voir la section 3.1.1 pour plus de détails sur les cellules utilisées pour les présents travaux).

2.2.2 Mesure de pression

La pression de l'échantillon est mesurée *in situ*. La méthode de prédilection, utilisée pour toutes les expériences de la présente thèse, est la photoluminescence d'une microbille de rubis ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$). Celle-ci fait entre 5 et 15 μm de diamètre, afin de minimiser l'espace qu'elle occupe tout en maximisant l'émission lors de son illumination par une source de lumière laser. C'est une technique couramment exploitée depuis sa conception ; voir les références [2], [6] et [9] pour quelques exemples. La lumière d'un laser (de couleur verte ou bleue) est focalisée sur la microbille, qui émet de la luminescence suite à l'excitation des photons. La région d'intérêt du spectre de luminescence, incluant la raie principale d'émission nommée R_1 , est illustrée à Figure 2.6 ; la Figure 2.7 illustre le déplacement spectral des raies R_1 et R_2 selon la pression.

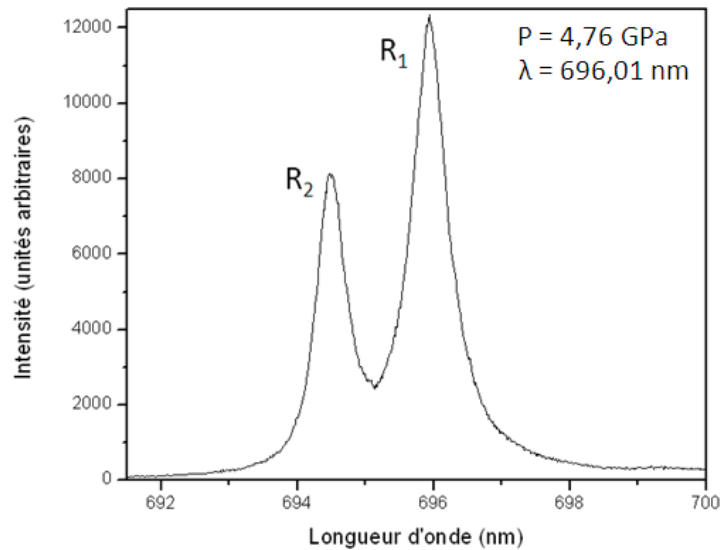


Figure 2.6 : Spectre de luminescence du rubis ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$). Le décalage de la raie R_1 est utilisé pour la mesure de pression. La pression correspondant à ce spectre particulier est de 4,76 GPa.

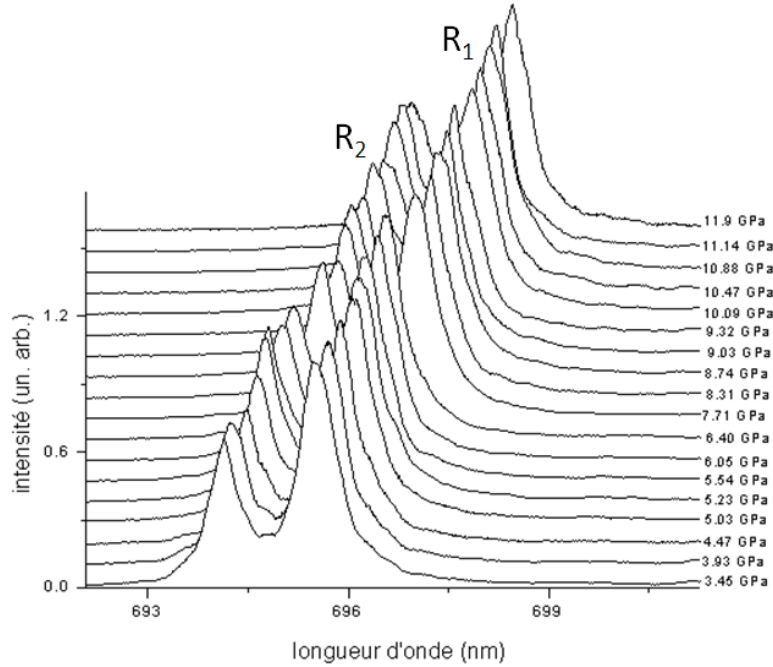


Figure 2.7 : Cascade de spectres de luminescence. La variation spectrale de R_1 et R_2 avec la pression (indiquée) est clairement visible sur ce graphique.

La méthode de luminescence du rubis fut développée par Forman *et al.* en 1972. Ils établirent que le changement de longueur d'onde de la raie principale R_1 varie linéairement avec la pression jusqu'à 2,23 GPa [18]. De plus récentes expériences ont établi que ce changement restait linéaire jusqu'à 20 GPa [8]. De par les développements subséquents, des équations reliant la pression dans la chambre de compression et la longueur d'onde d'émission R_1 du rubis furent obtenues [8]. Dewaele *et al.* (2008) affinèrent l'équation (2.1) empirique pour une pression quasi hydrostatique P_H :

$$P_H = \frac{1920}{9,61} \left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^{9,61} - 1 \right] \quad (2.1)$$

Ici, λ_0 est la longueur d'onde (en nm) du maximum du pic R_1 à pression ambiante (typiquement 694,28 nm), et λ est la longueur d'onde (en nm) du maximum de R_1 à la pression observée [21]. Cette équation est utilisée pour calculer la pression (en GPa) dans tous les échantillons étudiés.

D'autres techniques, telles une échelle à point fixe ou la variation du spectre Raman du diamant de l'enclume contrainte, sont souvent utilisées [8]. La luminescence du rubis ayant été préférée dans les présents travaux, ces autres techniques ne seront pas expliquées plus en détail.

2.3 Mélanges binaires

L'étude sous haute pression de mélanges binaires d'espèces normalement gazeuses a beaucoup avancé au cours des années quatre-vingt-dix. Auparavant, les recherches portaient surtout sur l'étude des comportements des phases fluides [22]. Avec le développement et l'amélioration des techniques utilisant la CED, l'étude de phases solides obtenues de ces mélanges se vit plus facilement réalisable. L'existence de nouvelles phases solides (tels des composés van der Waals) dans des systèmes simples est un des résultats majeurs obtenus dans ce domaine lors de cette décennie [22]. Le mélange de deux espèces dans un échantillon peut mener à l'apparition de phases inédites. De plus, les lignes de phases des solides riches d'une espèce peuvent se déplacer en fonction de la pression et de la température ; certaines phases à hautes pressions peuvent se former à des pressions inférieures, ou encore ne pas apparaître du tout [23]. Les sections 2.3.1 et 2.3.2 présenteront brièvement des études faites sur les composés van der Waals et les techniques expérimentales utilisées pour construire un diagramme de phases, respectivement.

2.3.1 Composés van der Waals

Un composé van der Waals (vdW) est une phase solide particulière dans laquelle l'interaction liant les molécules (ou atomes) est la force de van der Waals, créant une structure inédite. Il est habituellement tenu pour acquis que, dans ces composés, le moteur principal de forma-

tion soit un empilement efficace des molécules ou des atomes [24]. Cette nouvelle structure cristalline n'est ni une simple modification des paramètres de réseau de ceux d'une espèce unique par insertion ou substitution (ce qui en fait est une solution solide), ni une séparation de phase des deux espèces individuelles. Il s'agit d'un nouveau solide qui n'existe que sous des conditions particulières de concentration, pression et température.

Avant à la découverte des composés vdW, les mélanges binaires étaient trouvés principalement en tant que mélanges de phases pures ou solutions solides ; cette phase inédite étendit donc le spectre des possibilités en proposant une nouvelle classe de solides [6]. Plusieurs composés vdW ont été découverts dans les dernières décennies, sous différentes compositions et conditions de pressions et températures. Ceci laisse entendre que ces solides peuvent se retrouver en divers endroits dans notre système solaire et peut-être ailleurs dans l'univers. Ils suscitent donc un intérêt certain.

Mentionné précédemment, le premier composé vdW rapporté fut le $\text{He}(\text{N}_2)_{11}$ [7]. La stœchiométrie de ce solide a été déterminée à partir des concentrations molaires et de la densité. La cellule unité du $\text{He}(\text{N}_2)_{11}$ est de symétrie hexagonale et contient 46 atomes : 2 atomes d'He et 22 molécules de N_2 . À 12,6 GPa, les paramètres de réseau sont $a = 8,019(5) \text{ \AA}$ et $c = 9,461(12) \text{ \AA}$. Contrairement aux cristaux d'espèces pures, qui ont des faces lisses et « rondes », le monocristal de $\text{He}(\text{N}_2)_{11}$ croissait avec des facettes développées et nettes [7] ; il était ainsi aisément reconnaissable.

La règle empirique de Hume-Rothery exprime le fait que, selon des études sur des systèmes binaires métalliques, la solubilité à haute densité est gouvernée principalement par des effets géométriques [24]. Cette règle dit qu'un mélange binaire solide substitutionnel n'est obtenu que si le ratio α des diamètres des molécules ou atomes est plus grand que 0,85 [7], [24]. À l'autre extrême, un mélange binaire solide interstitiel est obtenu si $\alpha \approx 0,57$: les petites particules s'insèrent alors

dans les espaces entre les grandes. Pour $0,57 < \alpha < 0,85$, les particules se séparent habituellement en phases d'espèces pures [7]. Le composé d' $\text{He}(\text{N}_2)_{11}$ dévie et défie ces règles. Pour l'hélium et l'azote, $\alpha = 0,6-0,7$ [7] ; on supposerait donc voir une séparation des phases pures. Plutôt que des effets géométriques, Vos *et al.* suggèrent que le comportement de ce composé moléculaire dépend de l'anisotropie et de la « non-additivité » des potentiels intermoléculaires [7].

Un autre composé vdW de gaz nobles, de stœchiométrie $\text{Ne}(\text{He})_2$, fut annoncé en 1993 par Loubeyre *et al.*, présentant une cellule unité de symétrie hexagonale avec $a = 4,066(5)$ Å et $c = 6,616(5)$ Å à 13,7 GPa [9]. Il s'agissait du premier solide de vdW d'un mélange formé de deux gaz nobles [9]. Il est donc permis de supposer que des composés vdW pourraient être formés de différents gaz nobles. Le ratio des diamètres atomiques He-Ne, pris comme étant la distance du plus proche voisin dans la phase solide à haute pression, est de 0,83. Selon la règle de Hume-Rothery, le système $\text{Ne}(\text{He})_2$ serait un solide binaire substitutionnel. Il est toutefois établi que le solide de $\text{Ne}(\text{He})_2$ forme une « phase de Laves » du type MgZn_2 , qui ne peut ordinairement pas être formée par des systèmes de sphères dures [9], [24]. Dans le cas du $\text{Ne}(\text{He})_2$, la minimisation de l'énergie interne est le moteur guidant la formation de la structure [24]. Les exemples $\text{He}(\text{N}_2)_{11}$ et $\text{Ne}(\text{He})_2$ montrent que des composés de vdW peuvent se trouver sous différentes conditions. Différents moteurs de formation, selon le ratio des diamètres moléculaires ou atomiques des espèces présentes, entrent en jeu.

Comprendre la formation et les conditions d'existence des composés vdW peut mener à une meilleure connaissance de différents domaines de recherche. Par exemple, de très hautes pressions sont présentes à l'intérieur de planètes et plusieurs espèces atomiques ou moléculaires simples s'y trouvent [5], [6]. La construction d'un diagramme de phases en fonction de la concentration, de la pression et, ultimement, de la température offre ainsi une meilleure compréhension de la composition de planètes et de leurs satellites et leurs des propriétés physiques [5].

2.3.2 Obtenir un diagramme de phase d'un système binaire

Le diagramme de phase résume les différents états thermodynamiques d'un mélange, en fonction de la concentration et de la pression, par exemple. La CED, dont le principe de fonctionnement fut exposé à la section 2.2.1, est utilisée pour comprimer et étudier les échantillons. Différentes techniques expérimentales sont employées par la suite pour caractériser l'échantillon et construire son diagramme de phase. Les deux techniques utilisées dans le cadre des présents travaux sont la diffraction de rayons X et la spectroscopie Raman. Ces techniques sont décrites plus en détail dans le chapitre 3. Pour nos expériences, la pression et la concentration des mélanges à température ambiante ont été variées. Pour obtenir un diagramme, les conditions frontières entre phases doivent être définies. Ces différentes phases doivent ensuite être identifiées et caractérisées.

La diffraction des rayons X permet de sonder l'arrangement spatial des atomes ou molécules de l'échantillon aux conditions données. Le rayonnement synchrotron, largement plus intense que celui des sources conventionnelles de rayons X [25], est particulièrement utile et adapté pour l'étude des échantillons comprimés dans la CED. Les possibles changements de structures cristallines sont observables depuis la position des pics d'intensité sur les patrons de diffraction, que l'échantillon soit poudreux ou monocristallin. De ceux-ci, de multiples informations peuvent être extrapolées, dont principalement la distribution de la densité électronique du cristal. La qualité des informations recueillies dépend de la qualité même du patron de diffraction, qui lui-même dépend de la qualité de l'échantillon chargé dans la CED.

La seconde technique de caractérisation utilisée est la spectroscopie Raman. Cette technique sonde les niveaux d'énergies de vibration des molécules ou atomes dans le système cristallin. La structure et les positions relatives de molécules ou d'atomes dans la cellule unité ne peuvent pas être déterminées à partir du spectre Raman uniquement. Par contre, si les transitions de phases s'accompagnent de modifications dans les vibrations du réseau cristallin, ces transitions peuvent

être détectées relativement facilement par la spectroscopie Raman qui permet d'observer la soudaine apparition (ou disparition) ou changement de modes de vibration [6].

2.4 Espèces séantes

Les expériences du présent travail visaient à construire des diagrammes de phase de mélanges binaires de gaz nobles et de découvrir et étudier, si possible, des composés de Waals formés avec ces mélanges. Par la suite, une détermination précise des structures d'un de deux composés vdW découverts en 2010 [6] par une autre étudiante du groupe, Catherine Aldous, fut entamée. La présente section résume brièvement certaines études à hautes pressions faites sur les espèces et composés étudiés lors de ces travaux, qui incluent les éléments nobles d'hélium (He), de néon (Ne) et d'argon (Ar) et les molécules d'azote (N_2) et de méthane (CH_4).

2.4.1 Mélanges d'éléments nobles

Les éléments du huitième groupe du tableau périodique sont les gaz nobles. Ils ont la particularité d'avoir leurs orbitales électroniques remplies, ce qui les rend chimiquement inertes. En physique des hautes pressions, ils sont très prisés pour cette propriété. Leur réactivité nulle les rend utiles comme milieux transmetteurs de pression pour des échantillons solides. Lors du chargement d'un gaz (la technique est expliquée plus en détail à la section 3.1.4), celui-ci remplit la chambre de compression de façon homogène. En fermant la CED, le gaz est comprimé autour de l'échantillon et la transmission de pression jusqu'à l'échantillon, dont le volume ne fait habituellement qu'une fraction du volume de la cavité, est quasi-uniforme (hydrostatique).

Le néon, l'argon et l'hélium sont tous trois régulièrement utilisés comme milieux transmetteurs de pression dans des CED. L'hélium étant très compressible, il est favorisé pour des expériences à très hautes pressions. Il est considéré assez hydrostatique jusqu'à 70 GPa [15]. L'argon n'est plus hydrostatique à partir de 9 GPa [15] ; il est donc moins prisé. Il est par contre peu dispendieux, ce qui est un avantage indéniable. Le néon, bien que très coûteux, offre un compromis entre ces deux gaz : il reste hydrostatique jusqu'à 16 GPa en étant plus abordable que l'hélium [15].

2.4.1.1 Hélium

L'hélium ($Z = 2$) est le plus simple des gaz nobles. Il s'agit du deuxième élément le plus abondant dans l'univers après l'hydrogène et est le produit de la fusion de l'hydrogène au cœur des étoiles. Ayant les points de fusion et d'évaporation les plus bas de tous les éléments, il est vital dans la recherche nécessitant des températures cryogéniques comme pour le cas de la supraconductivité [26]. Dans sa phase liquide, l'hélium est utilisé principalement pour le refroidissement d'aimants supraconducteurs. Comme gaz pressurisé, son emploi est courant dans la création d'atmosphères de travail inertes. L'hélium est présent dans les planètes géantes gazeuses Jupiter et Saturne [5]. Ces planètes ayant des pressions internes immenses, le comportement à haute pression de l'hélium et ses différentes phases méritent d'être enquêté.

Une des particularités de l'hélium est qu'il ne devienne pas solide à pression ambiante et à basse température. Ceci est dû à des effets quantiques, dont l'explication est hors de la perspective de ce travail. Il suffira de mentionner qu'une pression minimale de 2.6 MPa et une température de 0,95 K sont nécessaires pour trouver un solide cristallin à basse température [26]. À température ambiante cependant, une pression d'environ 12 GPa est nécessaire pour solidifier l'He en un réseau hexagonal compact (hc) [1]. L'équipe de Mao *et al.*, en 1988 [27], établit que la stabilité de la phase hc est au moins présente jusqu'à 23.3 GPa.

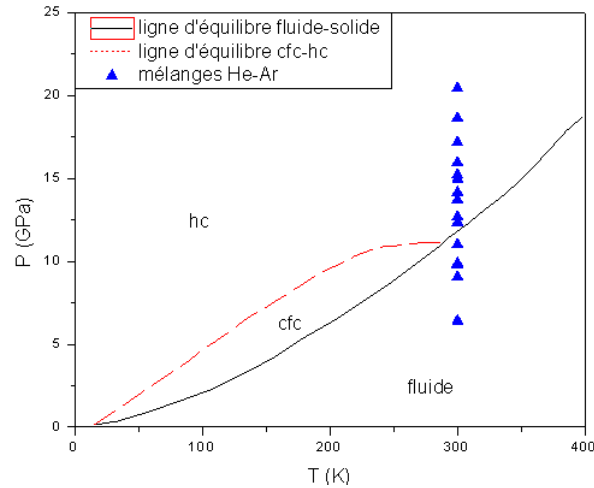


Figure 2.8 : Diagramme de phases P-T de l'hélium pur condensé, d'après Loubeyre *et al.*, 1993 [1]. À 300 K, on voit que l'He est en phase hc une fois cristallisé. La ligne pleine noire est la ligne d'équilibre fluide-solide, la ligne pointillée rouge est la ligne d'équilibre entre les phases hc et cfc. Les triangles bleus indiquent les différents points de pression où l'hélium fut étudié dans un mélange lors de ce travail.

Des études subséquentes faites par Loubeyre *et al.* (1993) établirent que la phase cubique à faces centrées (cfc) est retrouvée dans une mince région à basse température (entre 15 et 285 K) [1]. Ils observent également que la présence d'une ou de l'autre phase dépend du chemin thermodynamique utilisé. Une région d'hystérésis (non illustrée sur la Figure 2.8) est présente et proviendrait probablement de dislocations de Shockley partielles. La phase hc semble stable jusqu'à 58 GPa [1].

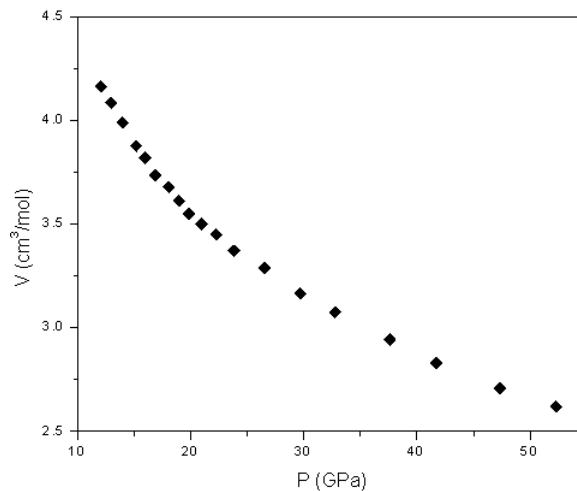


Figure 2.9 : Équation d'état à température ambiante de l'hélium pur solide, d'après Loubeyre *et al.*, 1993 [1]. L'He cristallise en phase hc à ~12 GPa à 300 K.

2.4.1.2 Néon

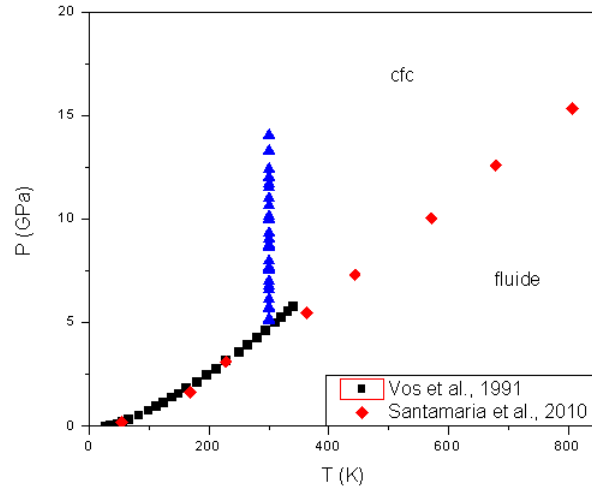


Figure 2.10 : Diagramme de phases du néon pur solide, d'après Vos *et al.*, 1991 [2] et Santamaria-Pérez *et al.*, 2010 [28]. Les triangles bleus représentent les pressions où des échantillons contenant du néon furent étudiés.

Le néon ($Z = 10$) est utilisé principalement dans les luminaires d'affichages et les outillages pare-arcs électriques. En combinaison avec l'hélium, des sources laser peuvent être fabriquées [26]. Le néon cristallise en phase cfc à environ 4,7 GPa à la température ambiante [29], [30]. Il reste dans cette phase sur l'intégralité de la région solide étudiée de son diagramme P-T, jusqu'à 80 GPa et environ 2500 K [28]. À température ambiante et à 110 GPa, la structure reste inchangée [28], [30].

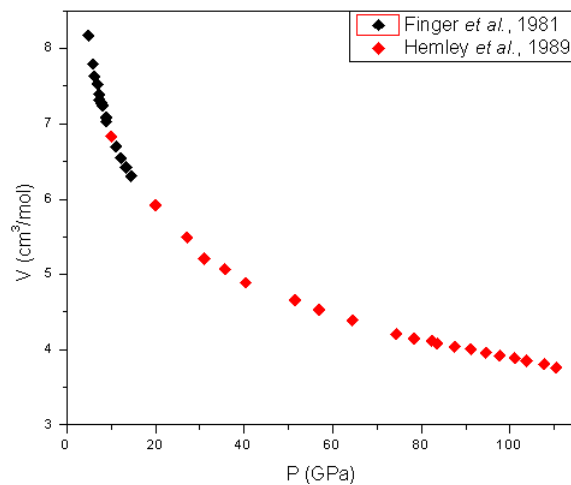


Figure 2.11 : Équation d'état à température ambiante du néon pur solide, d'après Finger *et al.*, 1981 [29] et Hemley *et al.*, 1989 [30].

2.4.1.3 Argon

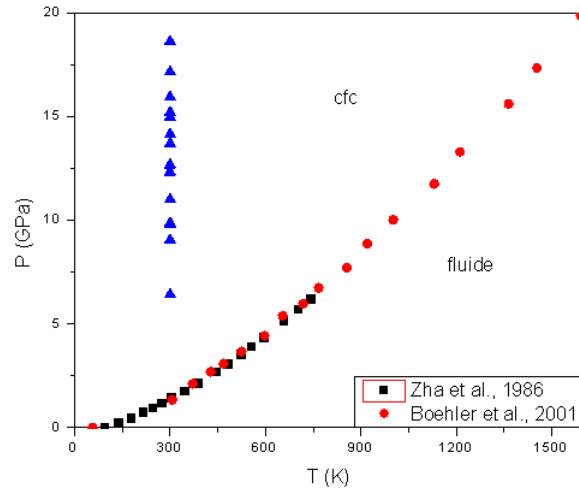


Figure 2.12 : Diagramme de phases de l'argon pur solide, d'après Zha *et al.*, 1986 [3] et Boehler *et al.*, [31]. Les triangles bleus représentent les pressions où des échantillons contenant de l'argon furent étudiés.

L'argon ($Z = 18$) est principalement utilisé dans des ampoules électriques et des tubes fluorescents [26]. Il est souvent employé pour avoir une atmosphère de travail inerte, par exemple dans le chargement d'échantillons réactifs à l'air ou dans le perçage laser au laboratoire. L'argon cristallise (cfc) à environ 1,3 GPa à température ambiante [29]. De même que le néon, il reste en cette phase pour l'ensemble de son diagramme P-T jusqu'à 77 GPa et environ 3000 K [31].

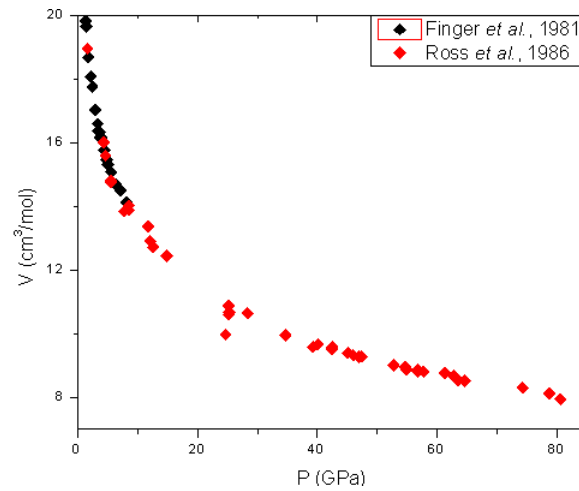


Figure 2.13 : Équation d'état de l'argon pur solide, d'après Finger *et al.*, 1981 [29], et Ross *et al.*, 1986 [32].

Un composé de vdW contenant de l'argon est le $\text{Ar}(\text{H}_2)_2$, stable jusqu'à environ 250 GPa [33]. De même que pour le composé $\text{Ne}(\text{He})_2$, le ratio des diamètres moléculaires (selon la règle de Hume-Rothery) remplit la condition pour avoir une structure de phase de Laves de type MgZn_2 : une cellule unité hexagonale de douze atomes ou molécules. Il est déterminé qu'à 6,2 GPa, les paramètres de réseau de cette cellule sont $a = 5,211 \text{ \AA}$ et $c = 8,482 \text{ \AA}$ [33]. Ce composé semble prometteur pour la recherche de l'hydrogène métallique : dans cette structure, la dissociation de l' H_2 pourrait se faire à des pressions beaucoup plus basses que le 300 GPa théorisée pour l' H_2 pur [34].

2.4.2 Mélange binaire $\text{N}_2\text{-CH}_4$

L'azote et le méthane purs ont tous deux été étudiés séparément par plusieurs équipes durant ces dernières années [5], [11], [35]–[37]. Ces travaux furent résumés et continués en 2010 par Catherine Aldous, étudiante au LPSD [6]. Le but principal de cette recherche était d'étudier les phases à haute pression du mélange binaire $\text{N}_2\text{-CH}_4$, de créer un diagramme de phases en fonction de la concentration et de la pression, et d'y trouver, si possible, un ou des composé(s) van der Waals.

Une des conclusions d'Aldous fut que le diagramme de phases de ce système binaire est très complexe. Différentes régions contiennent des mélanges de deux phases « pures » voisines. Deux composés vdW furent trouvés à l'issue de ces travaux. Ils sont nommés « T_1 » et « MR » et se retrouvent à hautes et basses, concentrations de N_2 , respectivement [6]. La présentation brève de l'azote et du méthane suit.

2.4.2.1 Azote

Tel qu'illustré à la Figure 2.14, l'azote a un diagramme de phase complexe. Plusieurs phases solides sont présentes (notées par les différentes lettres grecques) à différentes conditions thermodynamiques de pression et température, une phase liquide se retrouve à hautes températures [6]. Un bref résumé des structures du N_2 retrouvées à température ambiante dans le domaine de pression d'intérêt suit.

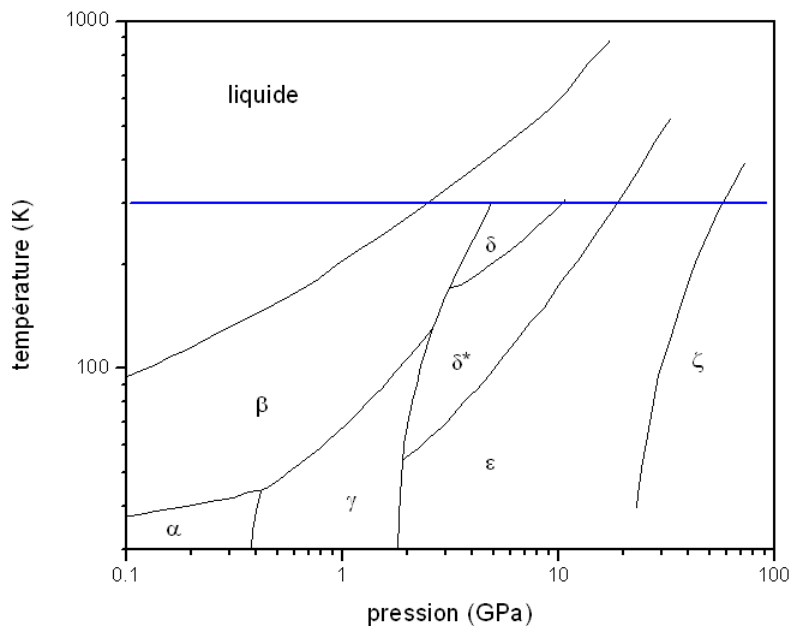


Figure 2.14 : Diagramme de phases de l'azote, d'après Gregoryanz *et al.* (2007) [4]. Les lignes noires représentent les frontières des différentes phases ; la ligne horizontale bleue représente la température ambiante et les phases de l'azote pur devant être retrouvées. Noter les échelles logarithmiques des deux axes.

À 300 K, le N_2 se solidifie en phase β à 2,4 GPa. Il s'agit d'une structure hexagonale (groupe d'espace $P6_3/mmc$), avec deux molécules par cellule unité. Le ratio d'empilement approche le ratio idéal de 1,833 [6]. À la Figure 2.15a est montrée la cellule unité de $\beta-N_2$. L'affichage de 12 molécules découle du fait que l'orientation de la molécule de N_2 est désordonnée dynamiquement : la molécule subit une précession autour de son centre de gravité [6].

Une pression située dans l'intervalle 4,9–11 GPa donne lieu à la formation de δ -N₂, structure cubique (groupe d'espace $Pm\bar{3}n$, $a = 6,164 \text{ \AA}$ [39]), avec 8 molécules par cellule unité (Figure 2.15b). Le patron de diffraction est aussi nettement différent (voir la Figure 2.16). Les molécules disposées sur les coins de la cellule unité présentent un désordre « sphérique » : leur orientation est aléatoire dans l'espace autour du point. Les autres molécules ont un désordre « disque » : l'orientation est aléatoire, mais limitée dans un plan.

À plus haute pression se trouve la phase δ^* -N₂, soit une modification de la cellule δ . Sa cellule unité fut identifiée comme étant de symétrie tétragonale, de groupe d'espace $P4_2/nmc$, avec $a = 8,603 \text{ \AA}$ et $c = 5,685 \text{ \AA}$ à 14,5 GPa [40]. La cellule unité (Figure 2.15c) contient 16 molécules. Similairement au cas de δ -N₂, pour δ^* -N₂ certaines molécules exhibent un désordre sphérique tandis que d'autres sont désordonnées selon un plan.

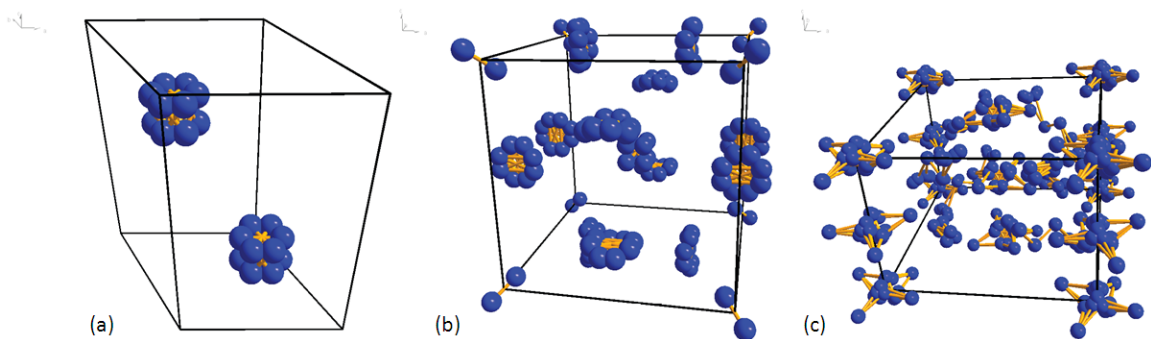


Figure 2.15 : (a) Cellules unités des phases β (hexagonale) [38], (b) δ (cubique) [39] et (c) δ^* (tétragonale) [40]. Les images furent construites avec le logiciel *Diamond* [41], à partir des données cristallographiques extraites de la base de données *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) [42].

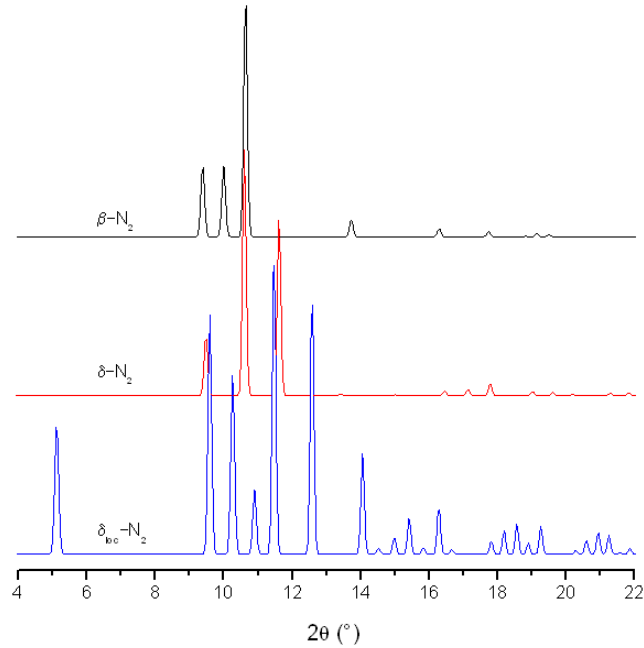


Figure 2.16 : Cascade des diffractogrammes des phases β , δ et δ^* , d'après Schiferl *et al.* (1983) [38], Cromer *et al.* (1981) [39] et Stinton *et al.* (2009) [40], respectivement, calculés pour $\lambda = 0.509176 \text{ \AA}$.

2.4.2.2 Méthane

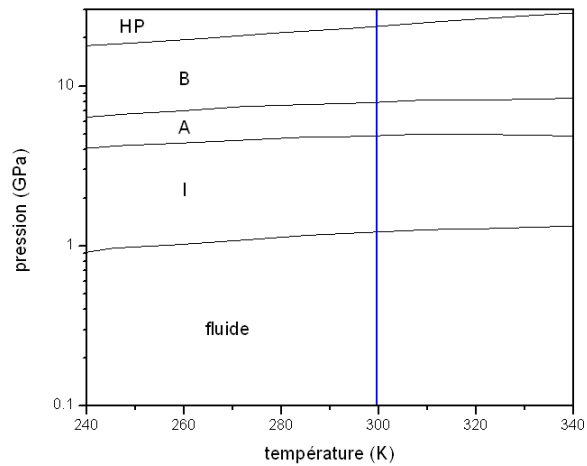


Figure 2.17 : Diagramme de phase à haute pression et en fonction de la température du méthane, d'après Maynard-Casely [5]. Noter l'échelle logarithmique de l'ordonnée. Les lignes noires sont les limites des phases et la ligne bleue verticale illustre la température ambiante, ici d'intérêt.

Ainsi que pour l'azote, le méthane a un diagramme de phases complexe (principalement à basses températures, hors de la perspective du présent travail). À température ambiante, les phases I, A, et B sont retrouvées successivement en augmentant la pression de l'échantillon. La Figure 2.17 montre le diagramme de phases. Les structures des différentes phases du méthane ne sont bien établies (positions atomiques totalement identifiées) que pour les phases I, II et III (où II-CH₄ et III-CH₄ sont des phases basses températures) [6].

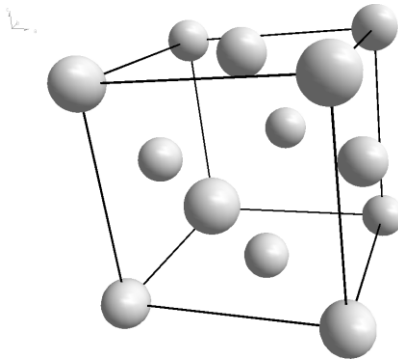


Figure 2.18 : Cellule unitaire de la phase I du méthane (cfc). Les molécules de méthane dans la phase I sont totalement désordonnées. Les atomes d'hydrogène peuvent ainsi être arrangés dans toutes les directions autour de l'atome de carbone, mimant une sphère. Le CH₄ est ainsi considéré un « mauvais gaz noble » de par cette symétrie [5].

D'un fluide, le CH₄ forme la phase I à 1,3 GPa à 300 K. Il s'agit d'une phase cubique à faces centrées (cfc) (groupe d'espace *Fm3m* et $a = 5,17 \text{ \AA}$, voir la Figure 2.18) avec quatre molécules par cellule unitaire [6]. Les cristaux de méthane observés à haute pression semblent avoir des faces rondes et lisses, et ressemblent aux gaz nobles. Les molécules sont aptes à des rotations totales complètes autour de leur point [5].

Entre 5,4 et 9,0 GPa, le méthane adopte la phase A, rhomboédrique ($a = 8,643 \text{ \AA}$ et $\alpha = 89,4^\circ$) avec groupe d'espace $R3$ [6]. Maynard-Casely (2010) a déterminé que la structure de la phase A est une distorsion forte de la structure cfc de la phase I, comprenant 21 molécules par cellule unité [5], [6].

La transition autour de 9 GPa (phase A vers phase B) est prôné à une forte hystérésis : le B- CH_4 est présent jusqu'à 6,6 GPa lors d'une décompression. Cette phase est présente systématiquement jusqu'à 25 GPa, où la phase HP (hexagonale) apparaît [5], [6]. Les plus récentes études proposent une cellule cubique corps centré (ccc) avec plusieurs groupes d'espaces possibles (tels $I2_3$, $I-43m$ ou $Im3m$) qui contiendraient entre 56 et 64 molécules [5], [6].

3. Techniques expérimentales

La construction d'un diagramme de phases nécessite de varier les conditions thermodynamiques du système, puis de sonder l'échantillon avec différentes techniques expérimentales. Notamment, l'analyse des spectres Raman et des patrons de diffraction des rayons X permet de mettre à jour la symétrie du mélange. Les résultats sont rassemblés et les conditions thermodynamiques ayant des structures identiques sont illustrées en régions sur le diagramme.

La spectroscopie Raman met en évidence les modes de vibration inter- et intra-moléculaires (et les énergies correspondantes) des espèces composant le mélange. Des changements de liens entre molécules ou la formation de nouveaux composés peuvent être détectés par les changements des modes de vibration dans les spectres Raman. La section 3.4.1 donne plus d'explications sur ce phénomène.

Il est toutefois impossible de déterminer une structure cristalline seulement par la spectroscopie Raman. On doit avoir recours à une technique pouvant sonder les détails tridimensionnels de l'échantillon. Dans ce projet, la diffraction des rayons X (drx) de poudre est utilisée pour y parvenir. L'interaction entre les rayons X et les électrons d'atomes disposés sur des plans atomiques d'un solide fait ressortir les détails d'orientation des plans et la position des atomes dans l'espace ; des détails concernant cette technique sont donnés à la section 3.3.2. Pour outrepasser les limites de volume d'échantillon et d'observation de la cellule à enclumes de diamant (CED), un faisceau de rayons X très fin et très énergétique doit être utilisé ; voir la section 3.3.3. Les faisceaux de rayons X issus du rayonnement synchrotron produit au Centre Canadien de Rayonnement Synchrotron (CCRS) à Saskatoon sont idéaux pour ce faire.

La section 3.1 du présent chapitre explique la CED et la procédure pour préparer les échantillons comprimés dans une CED. La section 3.2 donne la liste des échantillons considérés et étudiés pour le présent travail. Les sections 3.3 et 3.4 présentent la théorie et l'usage fait de la drx et de la spectroscopie Raman, respectivement, pour l'étude de composés binaires.

3.1 Préparation d'un échantillon dans la CED

Afin d'étendre les diagrammes de phases des différents mélanges, plusieurs échantillons de chaque mélange furent chargés dans les cellules à enclumes de diamant. La qualité du mélange et des données obtenues dépendent des conditions de chargement de l'échantillon. Pour des images de diffraction excellentes, une grande quantité de microcristaux se trouvant dans virtuellement toutes les orientations possibles est nécessaire. La taille de ces microcristaux devrait être de l'ordre du μm . Une image nette est plus facilement obtenue avec un échantillon volumineux, à condition de ne pas avoir d'orientation préférentielle des microcristaux. La préparation des différentes parties de la cellule pour le chargement est donc primordiale pour obtenir un mélange adéquat. Les étapes de préparation de la CED pour le chargement sont décrites dans les sections suivantes avec des détails pertinents.

3.1.1 Les cellules à enclumes de diamant

Tel qu'il fut expliqué à la section 2.2, l'outil utilisé pour appliquer de hautes pressions sur les échantillons est la cellule à enclumes de diamant. Une cellule typique comporte deux pièces principales : le piston et le cylindre (le corps de la cellule). La Figure 3.1 montre une des cellules utilisées au LPSD. Les deux sont fabriqués de façon à s'emboîter précisément pour permettre un coulisement sans mouvement latéral. Les enclumes de diamant sont alignées concentriquement et leurs

culasses rendues parallèles. Un défaut de positionnement ou d'alignement de parallélisme peut faire en sorte qu'une instabilité mécanique se développe lors de l'application ultérieure de la force, ce qui peut résulter en une fracture des enclumes.

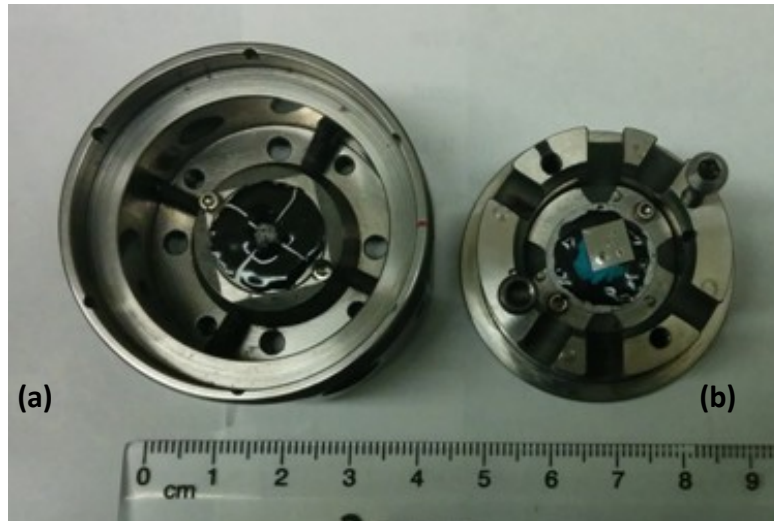


Figure 3.1 : Cellule à enclumes de diamant à membrane. Le cylindre (a) et le piston (b) s'emboîtent l'un dans l'autre. Un feuillard métallique carré en rhénium est présent au milieu du piston (b).

Les enclumes utilisées dans des CED peuvent être faites de diamant naturel ou synthétique. On utilise le diamant pour sa dureté, tel que mentionné dans le chapitre 2, et sa transparence au rayonnement électromagnétique (lumière visible et rayons X) séant aux expériences à faire. Deux principaux types de diamants existent ; ils dépendent des impuretés incluses dans la pierre. Les diamants de type I contiennent des atomes d'azote (N) ; les diamants de type II n'en ont virtuellement pas [43]. Ils peuvent par contre contenir des atomes de bore (B) (type IIb) [43]. La plupart des enclumes des CED utilisées pour les travaux de cette thèse sont de diamant naturel et de type Ia (agrégats de N présents).

Deux modèles de cellules ont été utilisés dans les expériences. Une première, la CED à membrane, est illustrée à la Figure 3.1. Le piston glisse parfaitement dans le cylindre. Quatre vis de

serrage sont habituellement employées pour fermer la cellule et forcer les enclumes l'une contre l'autre. Une cloison avec membrane pneumatique peut être rajoutée pour agir en poussant le piston plutôt que d'utiliser les vis. Cette membrane permet un contrôle précis de la force appliquée pour la compression ou la décompression. Dans un montage spécialisé, un expérimentateur peut observer, au travers des enclumes, des changements dans l'échantillon au fur et à mesure que la pression augmente dans la chambre (par exemple : la formation ou la déformation de poudres ou de monocristaux ou des changements de phases). Un enregistrement en continu du spectre Raman ou de luminescence du rubis peut également être employé, afin de voir les changements en temps réel. Ces cellules sont pratiques pour le chargement de gaz à haute densité grâce à un appareillage spécialisé ; de plus amples explications sont présentées à la section 3.1.4.



Figure 3.2 : Photo d'une CED à trois tiges de coulissement. Ce concept de cellule fut développé en 1974 [16]. Les trois tiges verticales servent pour l'alignement et le déplacement des moitiés. L'ouverture centrale procure un accès optique à l'échantillon comprimé.

Le second type de cellule utilisée est la CED à trois tiges de coulissement, illustrée à la Figure 3.2. Trois tiges parallèles et symétriquement placées servent de guides pour les deux moitiés de la CED et trois vis, symétriques encore, permettent le serrage de la cellule et rapprochent les enclumes. Les enclumes sont supportées par des montures faites d'acier trempé et de béryllium [16]. Le

béryllium (Be, $Z = 3$) est pratique pour la diffraction des rayons X vu qu'il absorbe très peu les photons de très haute énergie, grâce à son faible nombre atomique. Cette cellule est utilisée pour le chargement à basse température, typiquement à la température de l'azote liquide.

3.1.2 Préparation du joint

Entre les enclumes est placé un feuillard métallique. Ce feuillard sert de joint d'étanchéité. Il est illustré à la Figure 2.4. Il sert de coussin entre les enclumes (afin qu'il n'y ait aucun contact entre elles) et de scellant pour assurer une étanchéité de la chambre de compression. Pour garder une intégrité structurelle, un métal très dur et déformable doit être utilisé. À cette fin, un de deux métaux est utilisé au laboratoire : un acier inoxydable trempé (ANSI 301, de trempe dure) ou le rhénium (Re). D'autres métaux, tels le tungstène (W) ou des alliages appropriés, peuvent être exploités [8], [16].

Le feuillard choisi, d'épaisseur initiale de $\sim 250 \mu\text{m}$, est initialement fixé sur l'enclume inférieure. La cellule est refermée dans la position qu'elle aura lors des expériences. Les vis sont serrées afin de produire l'extrusion délimitant l'empreinte sur le joint. L'extrusion stabilise latéralement les enclumes et permet une assise étanche lorsque la CED est fermée. Au moment où l'extrusion se forme, le métal compris entre les culasses se comprime et le feuillard s'amincit à une épaisseur finale de moins de $100 \mu\text{m}$. Ceci solidifie le joint en figeant les polycristaux du métal dans leurs orientations locales. Les dislocations à leurs frontières empêchent une cassure nette et rendent le joint plus résistant aux déformations mécaniques ; c'est le phénomène d'écrouissage nécessaire pour obtenir un joint adéquat pour les hautes pressions.

Après l'assise, la cellule est séparée et le feuillard métallique retiré. Une microcavité est alors formée au milieu de l'indentation. Pour ce faire, les options disponibles sont un perçage laser,

mécanique ou par microétiçcelage. Le perçage mécanique est fait avec un microforet de carbure de tungstène ($\varnothing \leq 150 \mu\text{m}$) monté sur une perceuse de précision. Ce moyen de perçage est réservé pour l'acier inoxydable, vu que le Re est beaucoup trop dur [44], [45]. Le perçage laser permet le perçage (en micro-usinage) des joints faits de n'importe quel type de métal. Un laser pulsé (300 ps, répétition de 500 Hz, $\lambda = 532 \text{ nm}$) est focalisé au centre de l'empreinte. Alors que la pièce tourne, son centre de rotation subit alors une translation pour que le laser perce la pièce en suivant une spirale contrôlée. Un laser pulsé doit être employé afin d'avoir une dissipation rapide de la chaleur et ainsi empêcher le joint de chauffer. Si cela arrivait, l'empreinte deviendrait plus malléable par une détente et ne serait plus adéquate pour atteindre des hautes pressions.

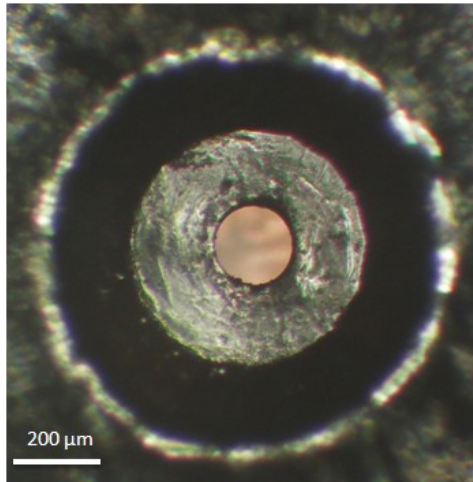


Figure 3.3 : Microcavité au milieu d'un feuillard de rhénium micro-usiné par un laser pulsé.

Une fois le trou percé et nettoyé, le joint est remplacé sur la même enclume inférieure, utilisée pour faire l’empreinte. À ce moment, une seconde assise du feuillard est faite, pour affirmer l’étanchéité du joint. Si tel n’était pas le cas, ceci pourrait mener à une éventuelle perte de l’échantillon. Cette seconde assise permet également de vérifier que la cavité est au centre des culasses des enclumes. Enfin, si elle n’est pas centrée, la cavité risque de se déplacer alors que la force sur les enclumes est augmentée.

3.1.3 Mesure de la pression

Pour mesurer la pression, une microbille de rubis ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) est placée dans la chambre de compression. Deux microbilles de rubis sont habituellement utilisées. Une est placée dans la chambre de compression, l’autre sur le diamant supérieur. Idéalement, elles sont à proximité de la paroi de la cavité. Avoir une microbille de rubis dans le milieu de la chambre peut causer de l’interférence spectrale ou de la diffraction avec l’échantillon. Dans un tel cas, les deux patrons se superposent, ce qui complique l’analyse des résultats. Tel qu’il est mentionné à la section 2.2.2, la microbille choisie fait entre 5 et 15 μm de diamètre. En dessous de ce diamètre, l’objet est presque introuvable au microscope et encore moins sous illumination par le laser ; l’intensité de sa photoluminescence est trop faible pour être utilisée avec confiance comme baromètre. Au-dessus de ce diamètre, le rubis prend une place trop importante dans la chambre de compression. Un faisceau laser ou de rayons X risque alors d’illuminer la microbille, auquel cas de l’interférence est probable.

3.1.4 Chargement de la CED

Une fois la ou les microbilles de rubis en place, la CED est refermée sans être scellée (un espace est laissé entre les deux enclumes) et est prête pour le chargement l'échantillon. Le chargement de gaz à haute densité se fait grâce à un appareillage spécialisé (communément appelée « chargeuse ») alimenté en différents gaz comprimés provenant de bouteilles de pressions maximales de 160 bars ou 16 MPa. La cellule à charger est placée dans une enceinte étanche et résistante à de hautes pressions de gaz (0,2 GPa, ou 200 MPa, maximum). Les deux gaz prévus pour l'expérience (le mélange binaire) sont chargés consécutivement dans le circuit de tuyaux par un compresseur. Une pression intermédiaire, mesurée par un transducteur calibré et branché au circuit de compression, est atteinte après le remplissage de la première espèce. Cette pression partielle est déterminée au préalable, selon la concentration désirée de l'espèce, via l'équation d'état des gaz nobles $PV = nRT$, où P est la pression, n est le nombre de moles de la substance, R est une constante, T est la température ambiante, et V est le volume de la chargeuse. On considère le rapport

$$\frac{P_1}{P_{totale}} = \frac{n_1}{n_{total}} \quad (3.1)$$

tiré de l'équation d'état pour déterminer lesdites pressions partielles. L'enceinte est ensuite isolée, le second gaz est ajouté, et le circuit est rempli. Une pression totale avoisinant 0,18 GPa est désirée lorsque tout le circuit est ouvert et les gaz mélangés. Il est important de noter qu'à cette pression, les densités des gaz dans la CED avoisinent ou excèdent celles de leurs phases liquides. De telles densités permettent d'étudier des échantillons plus épais. Pour un élément tel l'hélium (He, $Z = 2$) qui diffracte peu, ceci est primordial pour avoir une poudre de qualité suffisante à la diffraction [46]. De plus, vu que les gaz nobles sont relativement compressibles, de plus hautes pressions peuvent être atteintes avant d'avoir une éventuelle déformation ou effondrement de la chambre de compression [46].

Quand une pression de 0,18 GPa est atteinte, la cellule est refermée pour emprisonner le mélange gazeux dans la chambre de compression. Une force est appliquée sur les enclumes pour obtenir l'étanchéité nécessaire à la montée de pression. Celle-ci est mesurée par la photoluminescence des microbilles de rubis à l'intérieur de la cellule. Une fois la pression désirée de l'échantillon obtenue, en général de l'ordre de quelques GPa, l'enceinte et le circuit sont vidés du mélange gazeux restant pour rapporter le tout à la pression ambiante. La cellule est sortie et l'échantillon est examiné au microscope. Un spectre de photoluminescence du rubis est enregistré afin de vérifier qu'aucune fuite n'est présente et la pression est ajustée au besoin.

3.2 Liste des échantillons

Afin d'avoir une étude la plus complète possible compte tenu de la contrainte de temps, plusieurs échantillons ont été chargés et pressurisés, pour chaque mélange binaire considéré, dans le but d'obtenir un diagramme de phase en fonction de la pression et de la concentration des espèces mélangées. Ceci permet d'explorer plusieurs possibilités et d'obtenir un diagramme le plus complet à température ambiante. Le Tableau 3.1 donne les échantillons et les proportions approximatives des gaz utilisés.

Tableau 3.1 : Liste des mélanges binaires de gaz nobles (et mélange tertiaire N₂-Ne-Ar). Les proportions désirées sont exprimées en termes gaz₁-gaz₂ (gaz₁-gaz₂-gaz₃ pour le NNeAr), en pourcentages. N. B. : les pressions partielles sont indiquées en bars considérant la lecture directe des transducteurs calibrés branchés sur le circuit du montage.

Gaz ₁	Échantillon			Chargement	Proportions désirées	Pressions partielles (bar)		
	Gaz ₂	Gaz ₃	série			Gaz ₁	Gaz ₂	Gaz ₃
He	Ar	n/a	0xx	6 oct. 2013	~30-70	648	659	n/a
			2xx	12 mars 2014	~30-70	511	520	n/a
			3xx	2 juin 2014	~67-33	960	inconnue	n/a
Ne	Ar	n/a	0xx	7 oct. 2013	~50-50	800	900	n/a
			1xx	28 avr. 2014	~50-50	676	inconnue	n/a
			2xx	27 nov. 2014	~50-50	620	Idem	n/a
			4xx	29 nov. 2014	~30-70	425	Idem	n/a
			5xx	29 jan. 2015	~50-50	900	idem	n/a
N ₂	Ne	Ar	1xx	2 mai 2015	~10-45-45	200	800	inconnue

3.3 Diffraction des rayons X au Centre Canadien de Rayonnement Synchrotron

La diffraction des rayons X (drx) est une technique souvent utilisée en physique des hautes pressions pour déterminer et étudier la structure cristalline d'un matériau et les transitions de phase structurales. Le calcul des paramètres de réseau et l'identification des phases de l'échantillon sont faits à partir des patrons de diffraction obtenus d'un échantillon. Ceci n'est néanmoins pas un exer-

cice trivial. Toutes les expériences utilisant des rayons X ont été faites au Centre Canadien de Rayonnement Synchrotron, à Saskatoon (Saskatchewan), entre juin 2013 et août 2015 (sauf pour une expérience faite au SPring-8, au Japon).

3.3.1 Réseau cristallin

Un cristal est un solide à l'arrangement atomique (ou moléculaire, etc.) régulier et périodique à longue distance (i.e. : plus que quelques particules). Cet arrangement, nommé réseau cristallin, peut être séparé en volumes discrets de l'espace, soient des cellules unités. Une cellule unité doit contenir un nombre suffisant de points du réseau pour que, en répétant la cellule dans les trois dimensions de l'espace, le cristal soit créé. Chaque cellule est caractérisée par six paramètres : a , b et c , les longueurs des « côtés » de la cellule unité ; et α , β et γ , les angles entre les côtés b et c , a et c , et a et b , respectivement. La Figure 3.4 (gauche) illustre les correspondances entre ces paramètres.

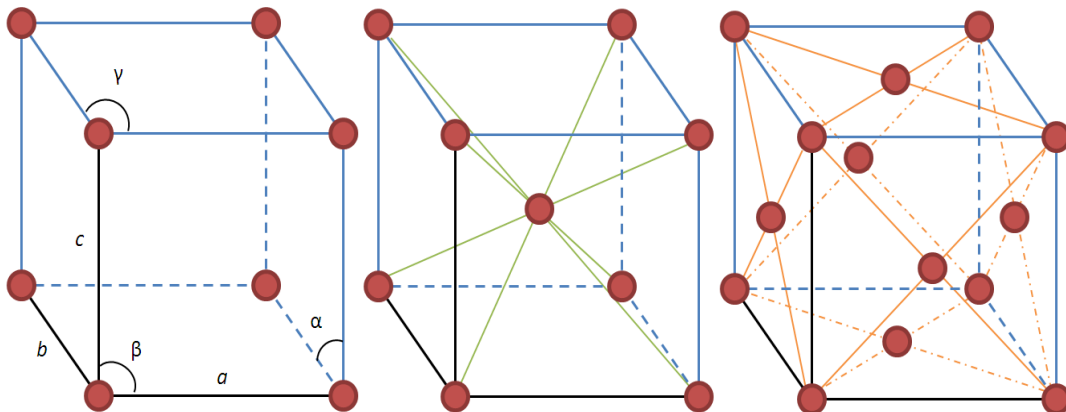


Figure 3.4 : (Gauche) paramètres de réseau d'une cellule unité, représentés sur une cellule unité primitive arbitraire. (Milieu) cellule unité corps centré. (Droite) cellule unité à faces centrées. Les arêtes des cellules sont délimitées par les lignes continues et pointillées noires et bleues. Les trois axes noirs illustrent les axes principaux de la cellule conventionnelle. Les sphères rouges représentent les positions où atomes ou molécules peuvent se retrouver selon différents cas de symétrie.

Chaque cristal peut être exprimé en fonction d'une cellule unité (dite « conventionnelle ») appartenant à un système cristallin. Chacun de ces systèmes est défini par des règles de symétries bien précises. Un réseau cristallin dénote l'arrangement atomique dans une cellule unité d'un système. Les différents systèmes cristallins tridimensionnels et leurs réseaux possibles respectifs sont résumés au Tableau 3.2. Une cellule est dite « primitive » si des particules ne sont présentes qu'aux sommets de la cellule (voir Figure 3.4, gauche). Une cellule « corps centré » contient une particule au centre de la cellule unité, en plus de celles aux sommets (voir Figure 3.4, centre). Une cellule « à faces centrées » contient une particule au centre de chacune de ses faces, en plus de celles aux sommets (voir Figure 3.4, droite). Une cellule à face « c » centrée ne contient qu'un atome (supplémentaire à la cellule primitive) centré sur les faces opposées à l'axe c.

Tableau 3.2 : caractéristiques des 14 réseaux de Bravais, d'après [47] et [48]. Noter que les symboles (\neq) devraient être lus comme « sans condition » plutôt que « inégal à » [48].

Système cristallin	Paramètres	Angles	Réseau cristallin
Triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	primitif
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma \neq \alpha, \beta$	primitif corps centré
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	primitif corps centré faces centrées face "c" centrée
Tétragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	primitif corps centré
Rhomboédrique (trigonal)	$a = b = c$	$(\alpha = \beta = \gamma) \neq 90^\circ$	primitif
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	primitif
Cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	primitif corps centré faces centrées

3.3.2 Description de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est la diffusion cohérente des photons de hautes énergies par les électrons des atomes du réseau cristallin de l'échantillon. Un photon est dévié de sa trajectoire s'il interagit avec un électron d'un atome sur son trajet. La Figure 3.5 illustre une telle interaction avec des atomes d'un cristal.

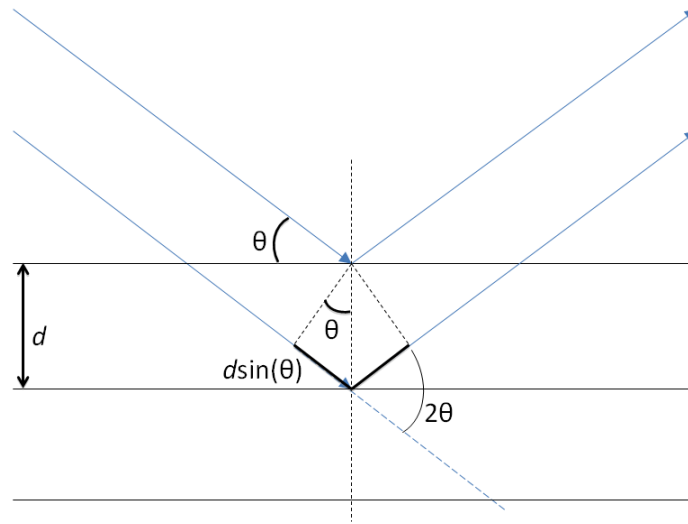


Figure 3.5 : Schéma du principe de la diffraction des rayons X. Les lignes horizontales noires représentent une sélection des plans cristallins contenant des atomes et les flèches bleues représentent la propagation des rayons X. θ est l'angle d'attaque des photons par rapport au plan, et d est la distance interréticulaire. Lorsque la condition de Bragg est satisfaite (Équation (3.2)), une tache de Bragg (pour un monocristal) ou un anneau de Debye (pour une poudre) apparaît sur le détecteur. La correspondance entre l'angle (2θ) où la tache ou l'anneau est trouvé et la distance interréticulaire (d) rattachée est alors faite.

Les rayons X arrivent à un angle θ par rapport au plan cristallin. (Sur la figure, seuls deux rayons sont montrés pour faciliter la lecture). Un photon « frappe » un atome au plan supérieur alors qu'un second frappe l'atome équivalent du deuxième plan. Les deux sont diffusés à un angle de 2θ par rapport à leur trajectoire initiale. On note que le photon inférieur doit parcourir une distance de $2d \sin(\theta)$ de plus afin de parvenir au détecteur. Comme pour toute diffraction, une condition d'interférence constructive doit être satisfaite afin d'obtenir un faisceau intense au détecteur. La condition, pour la drx de cristaux, est la loi de Bragg [47] :

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (3.2)$$

où n est un entier, λ est la longueur d'onde et les autres paramètres sont ceux de la Figure 3.5. Lorsque cette relation est respectée, c'est-à-dire lorsque la différence de marche entre les photons est égale à un nombre entier de longueurs d'onde, il y a interférence constructive totale, et le détecteur observera un évènement. Chaque évènement est caractéristique d'un plan atomique décrit par trois indices (hkl) , nommés indices de Miller. Pour toute autre différence de marche, l'interférence est destructive et rien n'apparaît sur le détecteur. Le résultat final de toutes les interférences constructives et destructives est le patron de diffraction, ou diffractogramme.

Les rayons X interagissent avec les électrons de l'atome. Décrivant la diffusion par les atomes d'une cellule unité (qui contient au minimum un atome par cellule unité), le facteur de structure peut s'exprimer comme suit :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{-i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (3.3)$$

où f_j est le facteur de forme atomique pour l'atome j ; h , k et l sont les indices de Miller, déterminant le plan atomique observé ; et x_j , y_j et z_j décrivent la position (relative selon les axes a , b et c de la cellule unité) de l'atome j observé. L'intensité de la réflexion ($I \propto I_p V^2 F_{hkl}^2$ avec I_p l'intensité incidente, V , le volume de la cellule unité et F_{hkl} le facteur de structure de l'équation (3.3)) est proportionnelle au carré du facteur de structure. La relation (3.3) indique donc, pour un réseau cristallin donné, quelles réflexions sont autorisées (i.e. celles pour $F_{hkl} \neq 0$), et lesquelles sont interdites (i.e. celles pour $F_{hkl} = 0$). Le diffractogramme représente l'intensité des réflexions en fonction l'angle observé (en fait, deux fois l'angle de Bragg) et le patron tracé par les pics de diffraction permet d'identifier la (ou les) structures cristallines présentes.

Trois méthodes principales existent pour la drx : la méthode de Laue, la méthode de monocristal en rotation, et la méthode de poudre. Pour la méthode de Laue, la longueur d'onde λ est va-

riée et l'angle de Bragg θ est gardé constant. Pour la méthode de monocristal en rotation, λ est fixe et l'échantillon monocristallin pivote uniquement autour d'un axe perpendiculaire au faisceau de rayons X [25]. Rappelons que les monocristaux sont des solides formés d'un arrangement périodique quasi parfait d'atomes ou de molécules pour de longues distances atomiques. Le diamant d'une CED est un exemple d'un monocristal. Ces deux méthodes de diffraction n'ont pas été utilisées lors des présentes expériences, donc leur mention s'arrêtera ici.

La troisième méthode, la drx de poudres, utilise encore une fois du rayonnement pour λ donné. Une poudre consiste en un amalgame de microcristaux de taille adéquate pour la diffraction, orientés aléatoirement. Avoir un échantillon poudreux fait en sorte que virtuellement toutes les orientations possibles soient présentes. Le faisceau de rayons X illumine l'échantillon et est diffracté par la portion des microcristaux de la poudre satisfaisant la loi de Bragg (Équation (3.2)). Dans ce cas-ci, θ varie en fonction de l'orientation du microcristal particulier diffractant les photons. L'échantillon subit par la suite une rotation selon un axe, dans le but de bien moyennner la diffusion. Des plans de différentes orientations satisfaisant la loi de Bragg tour à tour, les photons traceront un « cône » de diffraction, qui apparaîtra en un anneau de Debye sur le détecteur planaire (voir la Figure 3.6) [25].

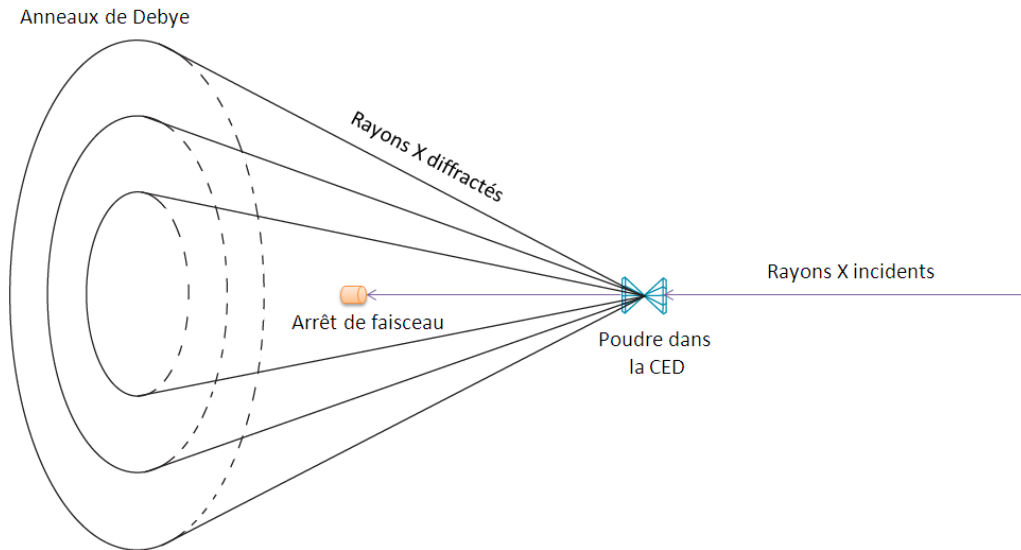


Figure 3.6 : Diffraction de rayons X d'une poudre. Les anneaux de Debye apparaissent sur le détecteur, à différents angles $2\theta_{\text{Bragg}}$, sans qu'une rotation de l'échantillon ne soit nécessaire.

3.3.3 Rayonnement synchrotron du CCRS

Malgré que les CED soient idéales pour l'étude de matériaux soumis à des conditions extrêmes, certains inconvénients persistent. L'ouverture angulaire de la CED est limitée par les supports en acier trempé, qui absorbent une partie des photons de rayon X. Pour atteindre des hautes pressions, le volume d'échantillon doit être diminué autant que possible. Ceci restreint donc la quantité de cristaux diffractant. Le rayonnement synchrotron permet d'outrepasser ces limites, en dégageant une très grande quantité de photons sur une très petite aire de section. Des champs magnétiques intenses sont utilisés pour courber la trajectoire des électrons voyageant à des vitesses relativistes [25], [49]. Ce faisant, les particules émettent du rayonnement électromagnétique très intense, d'énergies variant des micro-ondes aux rayons X « durs » [25]. Des sections spécialisées de l'installation sélectionnent des régions précises du rayonnement et des montages expérimentaux sont bâtis pour en tirer le plus grand profit.

Le CCRS a comme source d'électrons un élément de tungstène chauffé, à travers duquel un courant électrique de haute tension (environ 200 000 V) circule. Les électrons sont éjectés et pas-

sent sous vide dans un accélérateur linéaire, soit une série de cavités contenant des champs électriques. Les électrons s'élèvent à une énergie de 250 MeV et atteignent alors une vitesse égale à 99,9998% de la vitesse de la lumière, $c \approx 3 \times 10^8$ m/s. Ils arrivent par la suite dans l'anneau d'accélération, où une autre cavité les fait passer à une énergie de 2,9 GeV et une vitesse de 99,999998% de c . À ce moment, ils sont transférés dans l'anneau de stockage. Cet anneau est l'anneau principal de l'installation. Les électrons ne gagnent plus d'énergie, mais gardent une trajectoire quasi circulaire constante assurée par des séries de puissants électro-aimants supraconducteurs. À chaque courbure de l'anneau, soit là où du rayonnement électromagnétique est émis, une ligne de lumière est installée pour en tirer parti. Des dispositifs d'insertion spécialisés (« wiggleurs » et « onduleurs ») sont également placés dans les sections droites de la trajectoire. Ceux-ci sont composés de séries d'aimants qui font zigzaguer les électrons afin de produire des photons concentrés dans une direction commune. D'autres lignes de lumière peuvent alors être construites et employées [49].

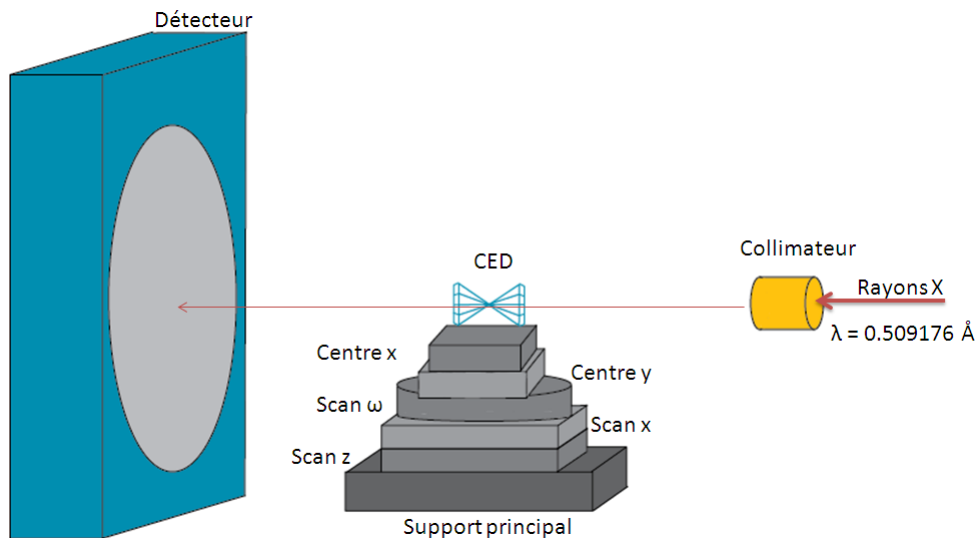


Figure 3.7 : Schéma du montage de drx de poudre à la ligne HXMA du CCRS. Certains objets, tels l'arrêt de faisceau et l'ouverture nettoyante, sont omis pour clarifier le schéma. Les parties « Centre x », « Centre y », « Scan ω », « Scan x », et « Scan z » correspondent aux platines de déplacement micrométrique de la CED.

Toutes les expériences de drx au CCRS furent faites à la ligne 06ID-1 ou HXMA (« Hard X-ray MicroAnalysis »). La source de rayonnement synchrotron est un dispositif d'insertion appelé « wiggler ». Cet appareillage consiste en une série de 63 aimants de pôles alternants [6]. Les électrons y circulant oscillent et émettent un spectre très intense de rayons X de large bande spectrale ($E_{ph} = 5-40$ keV, correspondant à $\lambda = 2,5-0,3$ Å) [49]. Les plans Si(111) et Si(220) d'un monochromateur à double cristal discriminent pour ne laisser passer qu'une gamme de longueurs d'onde particulière (la bande passante est telle que $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-4}$) à utiliser pour les expériences [6]. Dans le cadre des présents travaux, la longueur d'onde des rayons X sélectionnée est de 0,509176 Å (ce qui correspond à une énergie de $24,350 \pm 0,001$ keV, i.e. le seuil d'absorption K du palladium). Les photons passent au travers de composantes optiques affinant le faisceau par focalisation et collimation avant d'arriver au montage de diffraction.

Dans la salle expérimentale, les photons traversent d'abord le collimateur, qui a pour but d'affiner le faisceau à une taille d'environ $0,03 \times 0,03$ mm² [49]. Au-delà du collimateur se trouve une « ouverture de nettoyage du faisceau », non illustrée à la Figure 3.7, qui élimine une partie de la diffraction et de la diffusion parasite des rayons X. Ce rayonnement parasite provient de l'interaction des photons avec le collimateur ou l'air traversé par le faisceau. La diffraction de l'échantillon se fait par la suite et les anneaux de Debye ou les taches de Bragg sont enregistrées sur le détecteur planaire (Mar345 de MarResearch) situé à environ 400 mm de la CED à l'extrémité du montage. Un arrêt de faisceau en tungstène est présent entre le détecteur et la CED afin d'empêcher le faisceau direct de rayons X, très intense encore, d'endommager le détecteur. Plusieurs platines et moteurs de précision micrométrique supportent la cellule, le collimateur et l'ouverture nettoyante, et en assurent les déplacements ainsi que l'alignement parfait de l'échantillon sur le faisceau de rayons X. Une description plus détaillée de la méthode expérimentale est donnée par Smith et Desgreniers (2009) [50].

3.3.4 Détermination de structures avec la drx

Chaque échantillon illuminé par le faisceau de rayons X produit son propre patron de diffraction. Celui-ci dépend des espèces diffractantes, donc du réseau cristallin ou amorphe formé, et de la pression appliquée, qui change les conditions dans la CED. Une image typique de l'hexaborure de lanthane (LaB_6) est présentée à la Figure 3.8. Le LaB_6 est utilisé comme étalon de calibrage du montage. Il permet à la fois d'assurer un alignement adéquat des platines et des composantes et de calibrer l'orientation du détecteur par rapport au faisceau direct et la distance entre l'échantillon et le détecteur. Une image de diffraction de cinq minutes est suffisante pour avoir des anneaux de Debye nets de l'étalon. À la fin des étapes d'étalonnage, les paramètres de réseau du matériau sont ordinairement obtenus avec une précision de 0,001 Å.

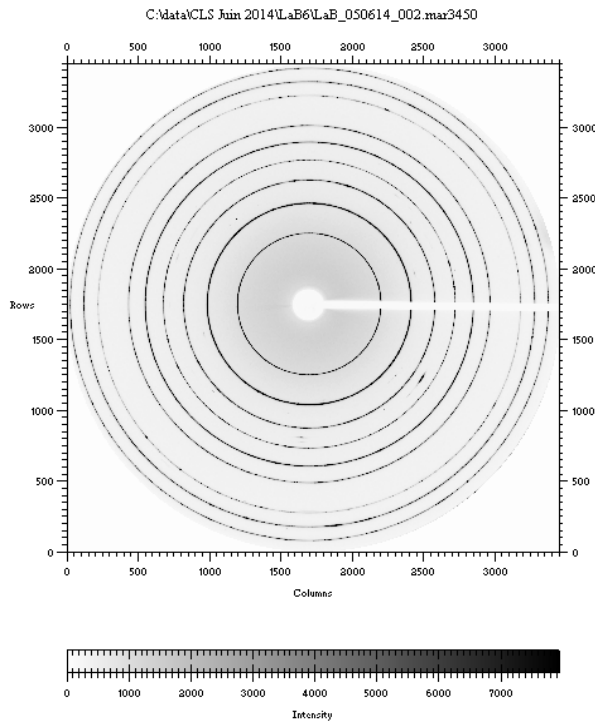


Figure 3.8 : Image de diffraction des rayons X d'un étalon de LaB_6 , telle qu'affichée par le logiciel Fit2D [51]. À partir du centre, les anneaux de Debye se déploient à différents angles correspondants à $2\theta_{\text{Bragg}}$.

L'écran du détecteur est scanné et l'image de diffraction est affichée. Cette image est ensuite analysée et intégrée par Fit2D, un programme spécialisé dans ce type de travail [51]. L'intégration signifie dans cette méthode particulière la transformation de l'image de diffraction en patron de diffraction, en faisant la somme azimutale des intensités pour chaque incrément d'angle 2θ choisi. L'application fait ainsi un patron de diffraction, i.e. une courbe de l'intensité de diffraction en fonction de deux fois l'angle de Bragg (2θ), comme illustré à la Figure 3.9.

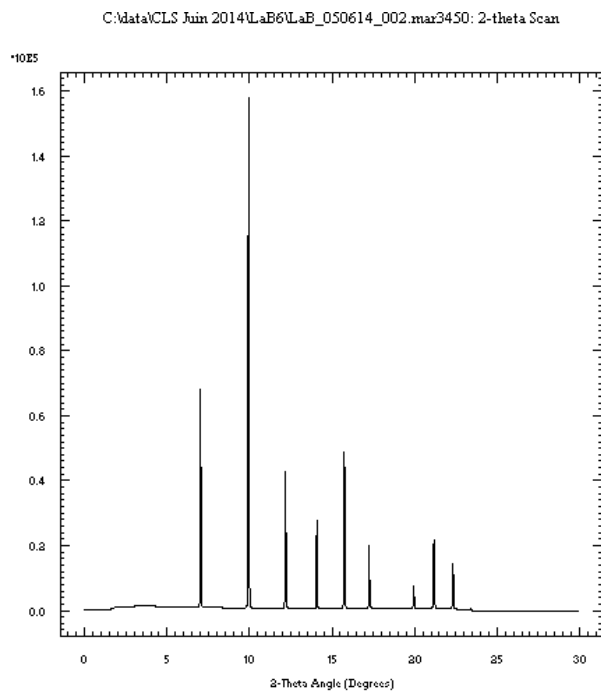


Figure 3.9 : Patron de diffraction de l'étalon LaB₆, obtenu de l'image de diffraction correspondante (Figure 3.8) par le logiciel Fit2D [51]. À chaque pic d'intensité correspond un anneau de Debye. De ce graphique, la correspondance entre les valeurs de 2θ affichées et les distances interréticulaires sont faites en appliquant la loi de Bragg.

Le patron de diffraction est ensuite analysé dans le logiciel XRDA. Des détails de fonctionnement et de développement se trouvent dans [52]. Un affinement du profil d'intensité gaussien ou lorentzien (ou pseudo-Voigt qui est une combinaison linéaire des deux type des profils) des pics est d'abord effectué pour simuler la forme de chaque pic de diffraction. Selon les valeurs en 2θ des pics et la longueur d'onde des rayons X utilisés, la distance interréticulaire d de chaque pic est calculée

avec la loi de Bragg. Les indices de Miller (hkl) connus sont indiqués. Si la cellule unitaire et les paramètres de réseau approximatifs sont connus, les données sont entrées dans le programme. XRDA calcule ensuite les valeurs des indices de Miller manquants, et la différence entre les pics calculés et mesurés. Une différence de $\pm 0.001 \text{ \AA}$ est préférée, sinon le pic est considéré comme n'appartenant pas à la cellule suggérée. Un exemple d'indices de Miller trouvés dans XRDA pour le patron de diffraction de LaB_6 est illustré à la Figure 3.10.

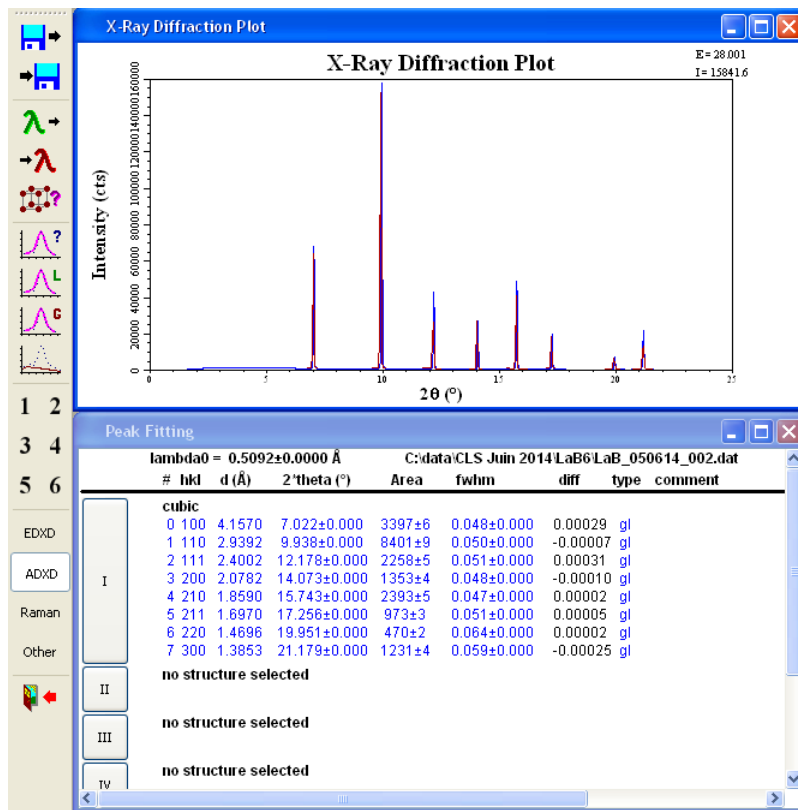


Figure 3.10: Capture d'écran du patron de diffraction du LaB_6 analysé dans XRDA [52]. En haut se retrouve le patron. En bas est la liste des pics trouvés et leurs différentes caractéristiques (hkl , distance interréticulaire, 2θ , aire de la courbe Gaussienne calculée, sa largeur totale à mi-hauteur, différence en distance interréticulaire entre les pics calculés et mesurés, et le type de profil d'intensité utilisé (« gl » = Gaussien avec une ligne de base linéaire)).

Pour un échantillon quelconque, les valeurs 2θ correspondant aux pics de diffraction sont habituellement entrées dans la suite de logiciels *Crysfire* [53]. Ce programme qui fonctionne sous DOS réfère la liste de distances interréticulaires observées à différents programmes d'indexation automatisée. Les algorithmes de calcul de ces différents programmes proposent des cellules unités et paramètres de réseaux possibles considérant les réflexions observées. Les solutions obtenues par la suite de programmes sont affichées avec une valeur de mérite (appelée « facteur de mérite » (fdm)) indiquant la qualité de ces résultats. Ce facteur indique la plausibilité d'une solution, considérant la correspondance entre les réflexions calculées et observées (entrées par l'utilisateur) [6], [53]. Un choix subséquent doit être fait par l'utilisateur pour discriminer les solutions aberrantes des solutions acceptables. Une fois la ou les solutions obtenues, les différents paramètres de réseau sont entrés dans XRDA pour une validation finale et un calcul des différences entre les pics observés et les pics calculés.

Ces méthodes d'analyse ne permettent que de déterminer les paramètres de réseau et le volume de la cellule unité du cristal. Les positions exactes des atomes dans la cellule unité sont trouvées avec d'autres programmes nécessitant la connaissance exacte des intensités relatives des réflexions [6]. Une méthode dite « d'affinement de tout le patron », comme la méthode de Rietveld, est couramment utilisée à cette fin [54]. Pour la détermination de la position des atomes dans les cellules unités des composés de van der Waals T_1 du mélange N_2-CH_4 , le programme FOX (« Free Objects for Crystallography », voir le Chapitre 6) a été utilisé dans les présents travaux [55].

3.4 Spectroscopie Raman

La seconde technique de mesure expérimentale, complémentaire à la drx, est la spectroscopie Raman. Ce type de spectroscopie mesure la variation d'énergie dans une diffusion inélastique entre des photons et les molécules d'un échantillon. Un laser de lumière visible est pointé sur l'échantillon et la lumière diffusée est recueillie par un spectromètre qui enregistre l'intensité relative des photons diffusés en fonction de leur longueur d'onde. Différents modes de vibration sont détectés ; des changements dans ces modes en fonction de la pression indiquent des changements de phases potentiels. La section 3.4.1 donne une description qualitative et sommaire de l'effet et de la spectroscopie Raman et la section 3.4.2 donne un aperçu de la technique expérimentale.

3.4.1 Description de la diffusion Raman

La diffusion des photons par les vibrations de molécules a été mise au jour par C. V. Raman en 1928 et porte le nom d'« effet Raman » [56]. La spectroscopie Raman est une technique qui permet l'observation et l'exploitation de l'effet Raman. Un photon d'énergie $E_i (= h\nu_i)$ incident sur une molécule peut lui donner assez d'énergie pour la faire passer à un état intermédiaire, ou virtuel, d'énergie vibrationnelle ou rotationnelle avant qu'elle ne redescende en émettant un photon d'énergie E_f . Si $E_f < E_i$, il y a absorption d'une partie de l'énergie incidente. Il s'agit d'une diffusion de Stokes. Si $E_f > E_i$, la molécule émet un photon de plus grande énergie ; une fraction de l'énergie de la molécule est convertie en rayonnement. Il s'agit dans ce cas d'une diffusion anti-Stokes [57]. La Figure 3.11 schématise les diffusions Stokes et anti-Stokes. La différence d'énergie $\pm E_R = E_f - E_i$ correspond au décalage Raman. Il s'agit donc d'un processus de diffusion inélastique de la lumière. L'unité de mesure du décalage Raman est l'unité du nombre d'onde, le centimètre inverse, ou cm^{-1}

[58]. En spectroscopie, les termes « énergie », « fréquence » et « nombre d'onde » sont souvent utilisés de façon interchangeable, en considérant $E = hc/\lambda$.

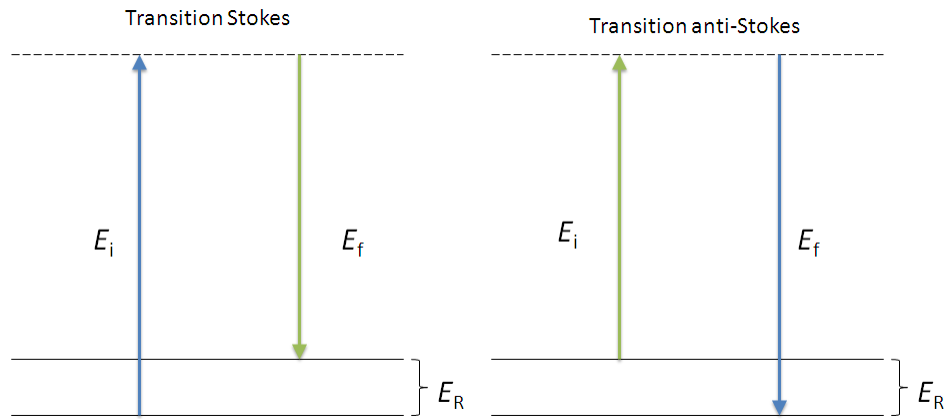


Figure 3.11 : Schéma de la diffusion Raman. E_i est l'énergie incidente, E_f est l'énergie du photon émit, et E_R est la différence d'énergie entre les deux. Les lignes pleines symbolisent les niveaux d'énergie initiaux et finaux et les lignes pointillées symbolisent les niveaux d'énergie virtuels atteints par les molécules. La transition Stokes intervient lorsque le photon émit est énergétiquement plus faible que le photon incident ; la transition anti-Stokes survient lorsque l'inverse se produit.

La spectroscopie Raman détecte les vibrations intra- et inter-moléculaires de l'échantillon solide. Une vibration inter-moléculaire a lieu lorsque des molécules entières oscillent de façon collective autour d'un point commun. Une vibration intra-moléculaire a lieu lorsque certains atomes d'une molécule oscillent aux environs de leur position d'équilibre. Ce mode est communément appelé un « vibron ». On peut aussi avoir dans l'état condensé des modes de rotation moléculaire (« roton ») ou de libration (« libron »). La Figure 3.12 illustre quelques modes Raman. La spectroscopie Raman permet de confirmer, lorsque possible, un changement de phase dans l'échantillon, à condition que celui-ci inclue un changement dans les liens interatomiques et intermoléculaires. Elle permet aussi de sonder le changement des liaisons interatomiques en fonction de la pression. En effet, un mode de vibration particulier dépend du lien correspondant.

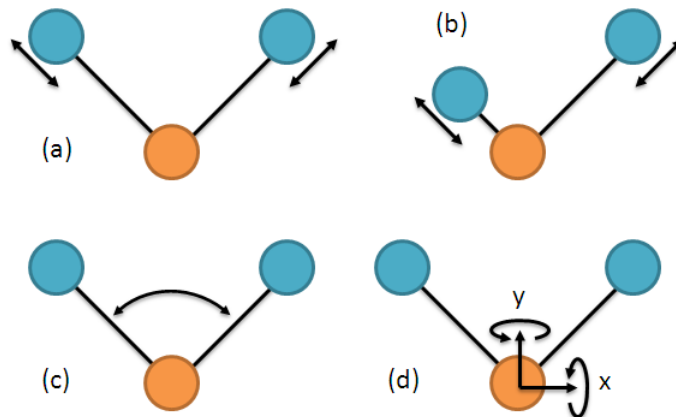


Figure 3.12 : Schémas d'exemples de modes de vibrations détectés lors de la spectroscopie Raman pour une molécule diatomique non linéaire. (a) étirement symétrique. (b) étirement antisymétrique. (c) vibration en cisaillement. (d) rotations selon l'axe des x ou des y (la rotation selon l'axe des z sortant du plan de l'image est également possible, mais non illustrée à des fins de clarté).

3.4.2 Aperçu du dispositif expérimental de la spectroscopie Raman

Les débuts de la spectroscopie Raman étaient sans artifices. La première source utilisée par observer la diffusion inélastique de lumière par C. V. Raman était le soleil, son collecteur de lumière un télescope et ses yeux servaient de détecteurs [59]. De meilleures sources d'excitation furent développées avec les années, partant des lampes à différents gaz et métaux et allant jusqu'aux lasers actuels. Les sources laser couramment utilisées sont les lasers à argon ionisé, krypton ionisé, ou Nd-YAG doublé en fréquence [59]. Toutes les expériences de spectroscopie Raman ont été faites au Laboratoire de physique des solides denses (LPSD) à l'Université d'Ottawa. Deux lasers étaient disponibles dans le domaine de la lumière visible et ont été employés à divers moments. Le premier est un laser Nd-YAG doublé en fréquence ($\lambda = 532 \text{ nm}$) et le second un laser argon ionisé (Ar^+ , $\lambda = 487,98 \text{ nm}$). Un spectrographe, Andor SR500 ou SR303, équipé d'une caméra CCD refroidie ANDOR Newton, récoltait la lumière via une fibre optique ; le réseau de diffraction était de 1800 traits par millimètre ou de 1200 traits par millimètre, respectivement. Les détecteurs de lumière des spectromètres étaient refroidis à environ -70°C pour diminuer le bruit de fond causé par les émissions thermiques du détecteur.

À son point focal, le faisceau laser a un diamètre d'environ $5 \mu\text{m}$, soit une fraction de la taille de l'échantillon. Ceci permet d'illuminer diverses portions de la chambre de compression ou de l'échantillon de façon indépendante et ainsi de s'assurer de l'homogénéité de l'échantillon. À la source, une puissance de laser de $0,2 \text{ W}$ est émise. Ceci est suffisant pour endommager un échantillon réactif ou pour fondre un échantillon prêt de son point de fusion. Plusieurs filtres sont donc placés le long du trajet du faisceau laser. Les filtres diminuent l'intensité du faisceau et protègent l'échantillon des effets adverses du laser. Le temps d'exposition et le nombre d'images accumulées étaient variés lors des différentes expériences. La majorité était d'une durée inférieure à 60 s . Pour plus de précision, les spectres Raman étaient analysés dans XRDA [52], afin d'en tirer les caractéristiques spectrales des raies.

4. Mélanges néon-argon : résultats et discussion

4.1 Introduction

L'annonce de Loubeyre *et al.* (1993) [9] d'une découverte d'un composé van der Waals (vdW) d'un système binaire d'hélium et de néon permet de supposer que différents mélanges de gaz nobles généreront également des composés vdW. Un des buts des présents travaux était de trouver et caractériser de tels composés issus de mélanges de gaz nobles n'ayant pas été précédemment étudiés. Le premier mélange considéré pour la présente thèse est celui formé de néon (Ne) et d'argon (Ar), subséquemment appelé Ne-Ar. Le présent chapitre résume et discute les résultats obtenus des cinq échantillons Ne-Ar étudiés, ainsi que ceux pour un autre mélange, celui-ci formé d'azote (N_2), de néon et d'argon (subséquemment appelé N_2 -Ne-Ar). La section 4.2 résume les résultats des échantillons des séries Ne-Ar 0xx, 2xx, 4xx et 5xx (les « xx » dénotent les différents diffractogrammes des échantillons, pris à différentes pressions) ; la section 4.3 résume ceux de l'échantillon Ne-Ar 1xx, dont les résultats sont singuliers ; la section 4.4 résume les résultats du mélange N_2 -Ne-Ar ; enfin, la section 4.5 conclut le chapitre.

4.2 Échantillons 0xx, 2xx, 4xx et 5xx

Les résultats de ces séries d'échantillons Ne-Ar sont rassemblés pour leur similarité. D'emblée, l'étude de ces mélanges permet de conclure qu'aucun composé vdW et aucune nouvelle phase ne furent observés. Une dissociation de phases des espèces qui composent le mélange est cependant trouvée dans chaque échantillon et une solution solide de Ne et d'Ar est présente dans la plupart des mélanges binaires.

4.2.1 Série 0xx

Le premier échantillon de Ne-Ar fut préparé en novembre 2013 au Laboratoire de physique des solides denses (LPSD) en vue des expériences de diffraction de rayons X (drx) au Centre Canadien de Rayonnement Synchrotron (CCRS). La concentration molaire visée était de 50% de néon et 50% d'argon. (Par défaut dans ce chapitre, les concentrations seront exprimées en pourcentage de Ne présent dans l'échantillon.) La pression initiale de 5,2 GPa fut augmentée à ~10 GPa par incréments de ~0,5 GPa. Un patron de drx est obtenu pour chaque pression recensée. Ces diffractogrammes montrent l'intensité relative détectée par rapport à l'angle de déviation 2θ , ou deux fois l'angle de Bragg. La Figure 4.1 illustre une cascade de patrons en fonction de la pression.

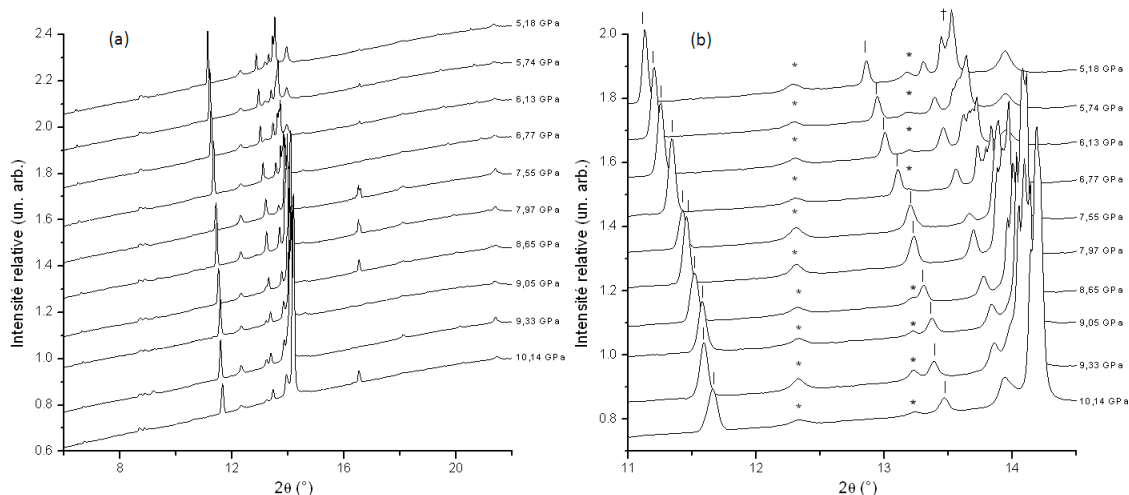


Figure 4.1: (a) Cascade de diffractogrammes de rayons X de l'échantillon Ne-Ar 0xx. (b) Agrandissement de la partie centrale de la cascade (11–14°). Les pics notés (+), (|) et (*) appartiennent au Ne, à l'Ar et au Re (joint), respectivement. Afin d'améliorer la lecture, seul le pic Ne du diffractogramme supérieur est indiqué par le symbole (+). Toutefois, il est clair que ces pics sont influencés par la pression.

En examinant la cascade de la Figure 4.1, il est clair que certains pics de diffraction se déplacent en fonction de l'angle lors du changement de pression. Il est tout aussi aisé de voir que les angles correspondant à certains pics sont virtuellement insensibles au changement de pression. Cette dichotomie est l'élément discriminatoire premier qui permet de déterminer quels pics doivent être considérés dans l'analyse subséquente du patron de diffraction. En effet, une diminution de la distance interréticulaire (d) due à l'augmentation de la pression entraîne une augmentation de l'angle d'après la loi de Bragg (équation (3.2)). L'échantillon étant beaucoup plus compressible que les éléments l'emprisonnant ou l'entourant (soient le rhénium du joint, le béryllium ou l'acier inoxydable de la CED ou la microbille de rubis), si l'angle correspondant à un pic est relativement peu varié au fur et à mesure que la pression change, alors ce pic n'est possiblement pas émis par l'échantillon.

La sélection des pics pertinents terminée, il est requis d'établir la présence ou l'absence d'une espèce de l'échantillon en phase « pure ». Individuellement, le néon (Ne) et l'argon (Ar) cristallisent en un réseau cubique à faces centrées (cfc) à $\sim 4,5$ et $\sim 1,2$ GPa à température ambiante, respectivement [29]. Cette structure compacte est thermodynamiquement stable et favorisée pour

les pressions recensées lors d'études sur leur comportement [28], [31]. Des patrons de diffraction calculés (via le facteur de structure, équation (3.3)) d'une structure cubique simple et d'une structure cfc pures sont illustrés à la Figure 4.2. Les différents pics de diffraction sont clairement discernables du bruit de fond. La correspondance entre les pics et les indices de Miller (hkl) est affichée sur le graphique. On remarque aisément la différence des diffractogrammes calculés de par les réflexions présentes. Par exemple, la symétrie cfc a une absence systématique (intensités nulles) des réflexions (100) et (110) (et toutes les réflexions dont les (hkl) sont un mélange pairs/impairs). Un réseau cfc est donc facilement identifié ainsi.

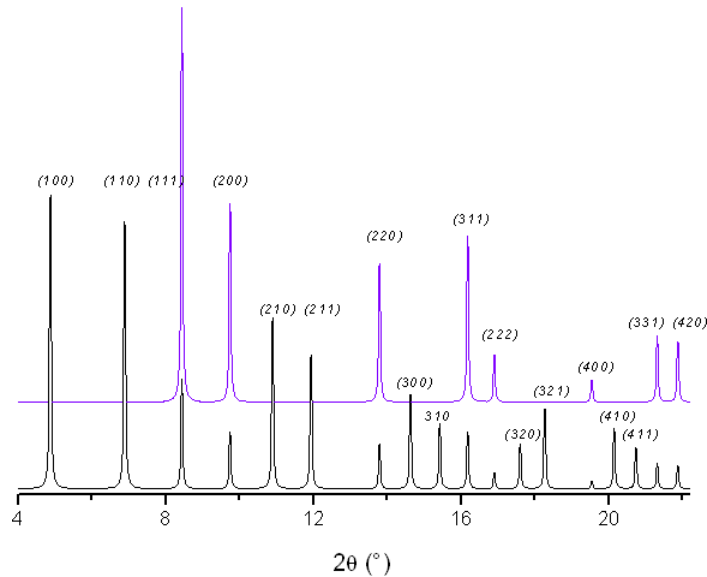


Figure 4.2 : Patrons de diffraction calculés pour un réseau cubique simple (noir, en bas) et cubique à faces centrées (violet, en haut), pour $a = 6 \text{ \AA}$ et $\lambda = 0.509176 \text{ \AA}$, via PowderCell [60]. L'intensité sur l'axe des ordonnées (non illustré) est affichée en unité arbitraire, les patrons étant décalés le long de cet axe.

Dans la série Oxx (Figure 4.1), les seuls pics présents autres que ceux de l'échantillon sont ceux du rhénium, le matériau du joint d'étanchéité entourant l'échantillon. Deux structures cubiques sont présentes : l'une d'elles appartient au néon pur (structure notée Ne), la seconde à l'argon avec une cellule unité déformée (notée Ar*) résultante de la dissolution du Ne dans la matrice d'argon. De par l'observation des patrons, deux indices laissent entendre qu'il y a formation de l'Ar* : le paramètre de réseau de la cellule unité de Ar* est inférieur d'environ 2,7% par rapport à celui de l'Ar pur à pression identique [32] et certains pics de diffraction, ceux pour les indices de Miller (hkl) = (100) et (300), normalement interdits pour le réseau cfc, sont détectés dans les patrons à chaque pression.

4.2.2 Série 2xx

Le troisième échantillon de Ne-Ar (2xx) fut préparé en novembre 2014 et fut soumis aux rayons X du CCRS en décembre 2014. (Le deuxième échantillon (1xx) est présenté à la section 4.3.) La concentration visée pour cet échantillon était de 50% ; la pression initiale était de 6,5 GPa et fut augmentée jusqu'à ~11,5 GPa. Bien que le mélange désiré fût similaire à celui de la série Oxx, les conditions initiales de compression (qualité du joint, pression initiale, position et taille de la microsphère de rubis) n'étaient pas nécessairement identiques. Ceci se reflète dans les diffractogrammes présentés à la Figure 4.3.

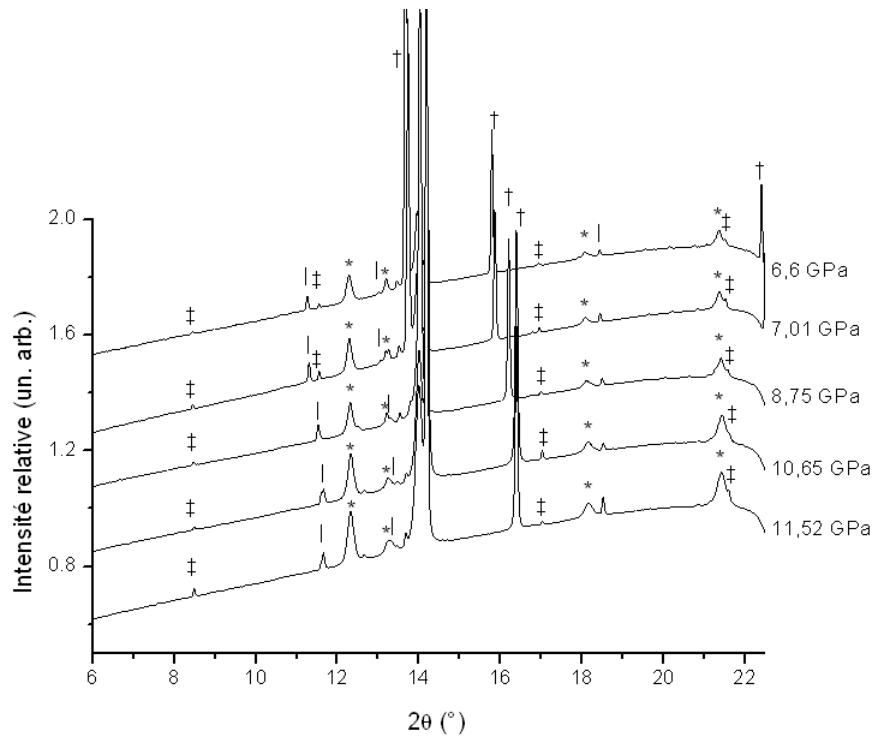


Figure 4.3 : Cascade des patrons de diffraction de la série Ne-Ar 2xx. Les pics notés (†), (†), (*) et (‡) appartiennent au Ne, à l'Ar, au Re et au rubis, respectivement.

Des caractéristiques similaires à celle de la série Oxx sont présentes dans les patrons enregistrés : certaines séries de pics sont immobiles en montée de pression, tandis que d'autres varient. Des pics de rhénium et de rubis sont présents. De même que pour la série Oxx, du Ne et de l'Ar* (différence expérimentale-théorique du paramètre de réseau a d'environ 2,7% [32]) sont détectés. Aucun pic interdit par la symétrie du réseau cfc n'est toutefois observé.

4.2.3 Série 4xx

Le quatrième échantillon, Ne-Ar 4xx, fut préparé en novembre 2014 et étudié en décembre 2014, au même moment que celui de la série 2xx. (N.B. : Le chargement de l'échantillon 3xx fut un échec, aucun résultat n'existe pour cette série et la série 1xx est présentée à la section 4.3). La concentration visée de 4xx était de 33% ; la pression initiale était d'environ 5 GPa et fut augmentée jusqu'à ~12.5 GPa. Les patrons de diffraction sont illustrés à la Figure 4.4.

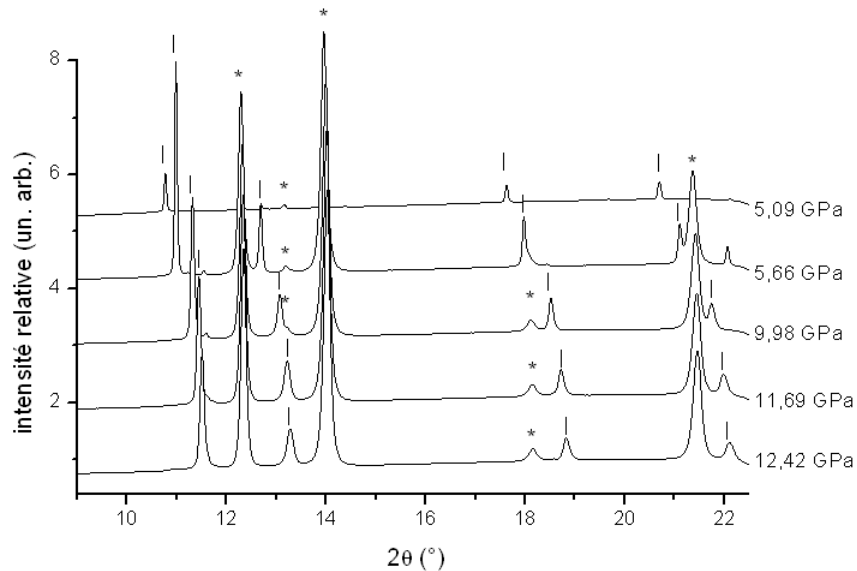


Figure 4.4 : Cascade des patrons de diffraction de l'échantillon Ne-Ar 4xx. Les pics notés (|) et (*) appartiennent à l'Ar et au Re, respectivement. Lorsqu'une superposition des deux réflexions est observée, le pic est considéré comme provenant de l'échantillon.

Dans ces diffractogrammes, des pics de rhénium sont présents et seul de l'argon essentiellement pur fut identifié (différence du paramètre de réseau ~0,6% par rapport à celui de l'espèce pure) [32]. Dans ces patrons de diffraction, aucun pic de diffraction ne put être associé au néon. Ceci fait un contraste avec ce qui aurait pu être attendu, soit un patron présentant une diminution de l'intensité des réflexions du Ne compte tenu de la quantité inférieure de Ne dans l'échantillon char-

gé. L'absence de réflexions de Ne indique (i) qu'il y ait soit une absence totale de Ne ou (ii) que le néon soit totalement dissout dans le réseau d'argon. Si la quantité de Ne est nulle ou négligeable, il est trivial qu'aucun pic de diffraction ne puisse être associé à un réseau de Ne. Si la quantité de néon est non-nulle, deux choix se présentent, étant donné qu'aucune réflexion interdite par la symétrie cfc de l'Ar n'est observée (voir Figure 4.2). En premier, les atomes de Ne forment un réseau et les pics de diffraction résultants sont faibles et cachés par le bruit de fond compte tenu de la quantité de Ne minime. Malgré des réflexions cohérentes, l'intensité des pics est trop faible pour percer le bruit de fond causé par la diffusion de l'environnement. En second, les atomes de néon ne forment pas un réseau ordonné i.e. : que nous sommes en présence d'une dissolution aléatoire et irrégulière de Ne dans le réseau d'Ar. Dans ce dernier cas, la diffusion des rayons X n'est aucunement cohérente et, par conséquent aucun pic de diffraction interdit par la symétrie cfc ne peut être résolu. Dans ce cas, on retrouverait un réseau cfc standard, tel que celui observé à la Figure 4.4.

4.2.4 Série 5xx

Les données de la série Ne-Ar 5xx furent prises au CCRS en février 2015. L'échantillon voulu était d'une concentration de 50% ; la pression initiale était d'environ 10,5 GPa. La cascade des deux diffractogrammes enregistrés est affichée à la Figure 4.5. Dans cet échantillon, il y est discerné principalement du Ne et de l'Ar* (différence de paramètre de réseau d'environ 2,5% [32]). Du rhénium est également identifié, particulièrement dans la courbe inférieure. Aucun autre élément ne semble présent.

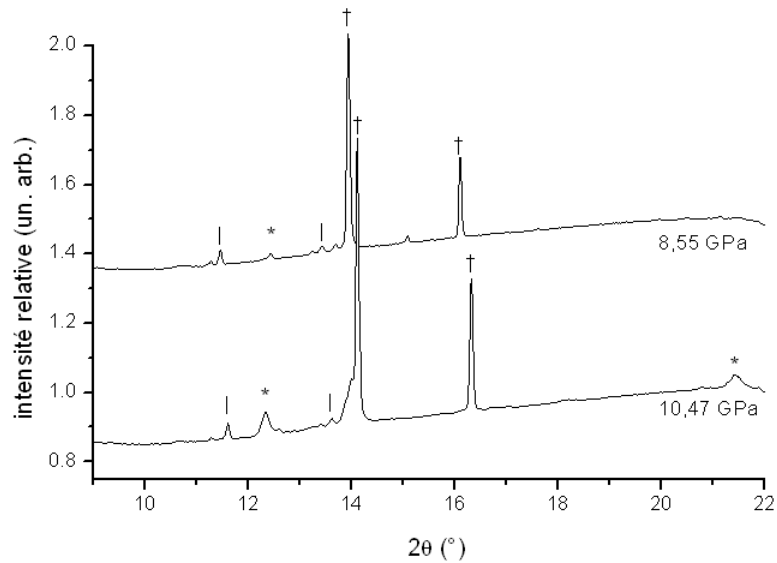


Figure 4.5 : Cascade des patrons de diffraction de Ne-Ar 5xx en fonction de la pression. Les pics notés (†), (|) et (*) appartiennent au Ne, à l'Ar et au Re, respectivement.

4.2.5 Discussion

La concentration actuelle de chacun des échantillons (incluant les échantillons Ne-Ar 1xx (section 4.3), N₂-Ne-Ar (section 4.4) et He-Ar (Chapitre 5)) n'a pu être déterminée avec exactitude. Compte tenu des difficultés expérimentales, du temps requis pour la préparation des échantillons et du nombre limité de CED disponibles pour une expérience donnée (seulement quelques unes), les échantillons étaient chargés assez rapidement. Une durée d'environ 20 minutes était laissée aux gaz pour se mélanger. Ce temps était plus court que nécessaire pour avoir un mélange homogène ; certaines équipes attendent jusqu'à 36h afin de stabiliser le mélange [9]. Les solides d'éléments nobles étudiés ne présentant aucune activité Raman, ce type de spectroscopie était donc inutile. De plus, nous n'avions pas d'autre moyen rapide et efficace à notre disposition pour mesurer ou calculer les concentrations. Celles des échantillons Ne-Ar, N₂-Ne-Ar et He-Ar sont donc estimées avec une incertitude de 30%. Pour d'autres échantillons, tels les mélanges N₂-CH₄, la concentration était d'abord estimée via les volumes des espèces liquides chargées, avant d'être mesurées à partir des spectres Raman [6].

Tableau 4.1: Résumé des structures et éléments observés identifiés pour les échantillons système Ne-Ar.

Échantillon Ne-Ar	Concentrations (% mol de Ne ± 30%)	Éléments ou matériaux identifiés					
		Ar/Ar*	Ne	Ne*	Re	Rubis	autres
0xx	50	Ar*	Ne	Non	Re	Non	Non
2xx	50	Ar*	Ne	Non	Re	Rubis	Non
4xx	33	Ar	Non	Non	Re	Rubis	Non
5xx	50	Ar*	Ne	Non	Re	Non	non

Le Tableau 4.1 résume les structures trouvées pour les différents échantillons. Une solution solide d'Ar et de Ne est supposée pour la formation de la structure Ar*. Dans tous les cas où elle est observée, la cellule unité pour ce solide reste cubique. Pour estimer la quantité approximative d'atomes de Ne distribués dans le réseau d'Ar, les volumes des cellules unité des échantillons (mesurés) furent comparés à ceux des espèces pures en utilisant les équations d'état, tirées de la littérature. En premier lieu, un calcul des paramètres nécessaires (V_0 , B_0 , B_0') des équations d'état du néon et de l'argon pur fut fait d'après les données rassemblées de Finger *et al.* (1981) [29], Ross *et al.* (1986) [32] et Hemley *et al.* (1989) [30]. L'équation modélisée fut celle de Birch-Murnaghan du troisième ordre :

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B_0' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}, \quad (4.1)$$

où P est la pression, V est le volume, V_0 est le volume à pression ambiante, B_0 est le module d'élasticité isostatique (« bulk modulus », en anglais) à pression ambiante et B_0' est la dérivée première en fonction de la pression de ce module [30], [61]. Cette équation caractérise le changement de volume molaire (ou de la cellule unité, tant que les valeurs de V et de V_0 concordent), considérant la contrainte de pression. L'affinement des données de compression pour obtenir les paramètres V_0 , B_0 et B_0' fut fait dans le programme *Origin* par l'outil de calcul interne [62] ; les résultats sont illustrés à la Figure 4.6. Le Tableau 4.2 présente les valeurs des paramètres de l'équation d'état de Birch-Murnaghan pour le néon et l'argon et les compare aux valeurs de la littérature. La variation des points (pris directement de [32]) entre 8 et 11 cm³/mol à la Figure 4.6a par rapport à une courbe « idéale » peut expliquer les erreurs des paramètres de l'argon dans le Tableau 4.2. Dans la gamme de pressions d'intérêt (0-15 GPa), l'affinement des paramètres donne des équations adéquates pour en retirer des correspondances pression-volume pour chacune des deux espèces.

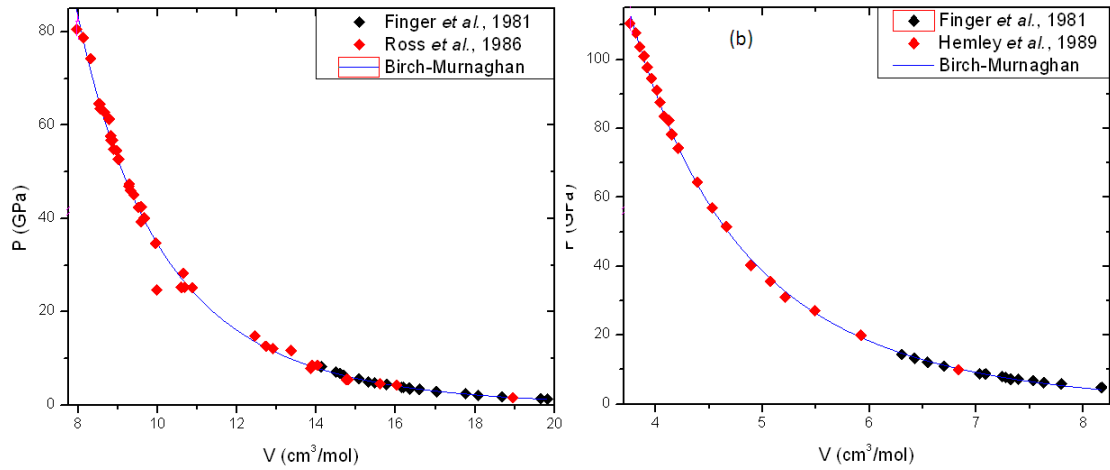


Figure 4.6 : (a) Équation d'état de l'argon, d'après les données de Finger *et al.* [29] et de Ross *et al.* [32]. (b) Équation d'état du néon, d'après les données de Finger *et al.* [29] et de Hemley *et al.* [30]. Les paramètres se retrouvent au Tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Paramètres des équations d'état affinés d'après les points de la Figure 4.6. Les points de départ de l'affinement ont été les paramètres de Hemley *et al.* [30] et de Chen *et al.* [61]. Les équations d'état utilisant les paramètres de ce travail sont tracées à la Figure 4.6.

	V_0 (cm ³)	erreur	B_0 (GPa)	erreur	B_0' (GPa)	erreur
Néon (ce travail)	11,76	1,15	4,13	2,37	5,64	0,62
Hemley <i>et al.</i> [30]	13,39	Inconnue	1,10	Inconnue	9,23	0,03
Argon (ce travail)	28,30	18,14	0,79	4,83	9,55	24,14
Chen <i>et al.</i> [61]	Inconnu	Inconnue	15,1	1,1	5,4	0,3

Après affinement, les équations d'état du Ne et de l'Ar purs furent combinées en différents ratios d'influence (soit 10, 20, 50, 80 et 90% de l'équation d'état du néon). Le volume des cellules unités du Ne et de l'Ar* (détectés dans les échantillons) fut enfin comparé à ces courbes. Les résultats sont illustrés à la Figure 4.7.

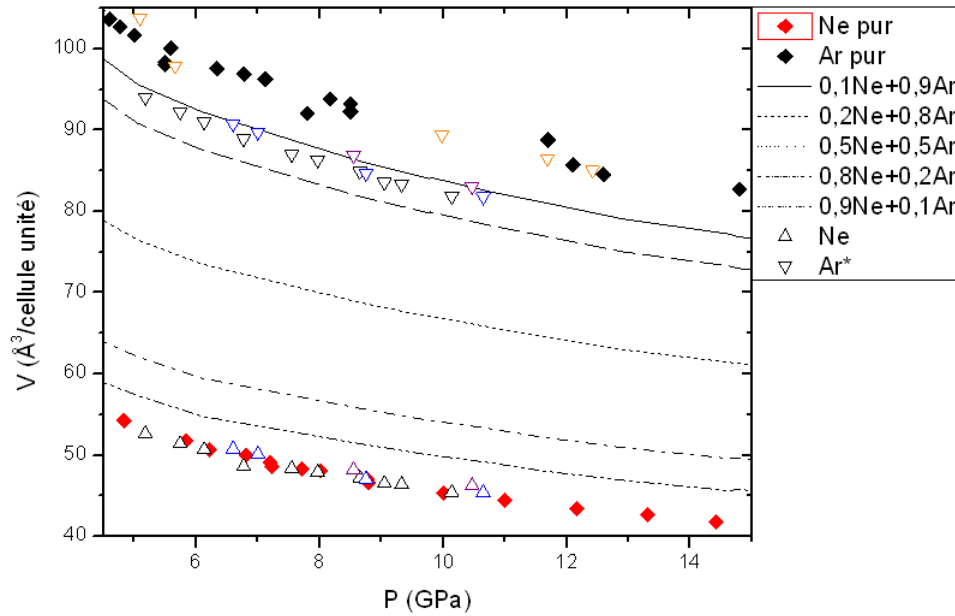


Figure 4.7 : Volumes des cellules unité de Ne et Ar purs (losanges rouges et noirs, respectivement ; d'après Finger, 1981 [29]) et courbes de compression correspondantes aux différents ratios de leurs influences (lignes continue et pointillées). Les triangles droits correspondent aux volumes calculés pour le Ne ; les triangles inversés correspondent aux volumes calculés pour l'Ar*. Chaque couleur représente un échantillon différent : noir pour 0xx, bleu pour 2xx, orange pour 4xx et violet pour 5xx.

Quelques faits sont à retirer de la Figure 4.7. D'abord, on remarque que l'Ar* de la série 4xx s'aligne avec les points expérimentaux du volume de l'Ar-cfc pur. Aucune réflexion n'avait pu être attribuée au Ne, donc aucune cellule unité de Ne n'apparaît pour l'échantillon 4xx. Pour les autres échantillons, Ar* semble être composé de 10–15% de Ne, et ce, peu importe les conditions initiales de préparation. Il est donc supposé que du Ne soit dissout dans l'Ar. Enfin, on remarque que chaque échantillon (4xx excepté) contient un excédent de Ne, vu l'alignement presque idéal des volumes avec ceux prévus par l'équation d'état du Ne.

L'incorporation d'une espèce atomique étrangère dans un cristal peut se faire de deux façons : (i) substitutionnelle, où la particule intruse remplace un atome (ou molécule) du réseau au même point du réseau ; (ii) interstitielle, où la particule intruse se loge dans un espace entre les atomes (ou molécules) du réseau pur. La présence d'une impureté peut expliquer la différence de volume de cellule unité par rapport à l'espèce pure. En effet, le volume atomique de van der Waals

d'un atome de Ne est environ 55% celui d'un atome d'Ar : la substitution d'un atome de la cellule unité entraînerait ainsi un rétrécissement local des liens interatomiques et donc, globalement, du paramètre de réseau.

La Figure 4.2 illustre les réflexions autorisées d'un réseau cfc par rapport à un réseau cubique simple. La présence des pics (100) et (300) dans les patrons de diffraction de l'échantillon Oxx indique que le réseau n'est possiblement plus un réseau cfc parfait : la symétrie est donc « brisée ». Ce bris est sûrement dû, comme on l'avance, à une impureté de néon. Cette impureté modifierait au même moment la taille de la cellule unité. La Figure 4.8 illustre quelques situations d'impuretés (dans un réseau original cfc) et les patrons de diffraction résultants calculés avec le facteur de structure (équation (3.3)).

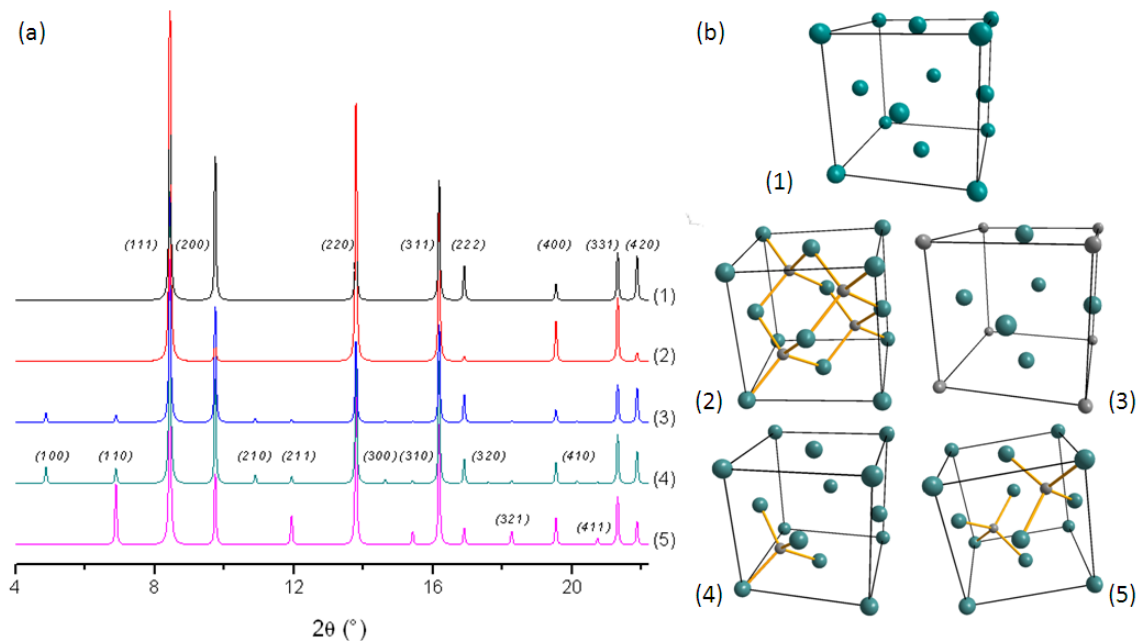


Figure 4.8 : (a) Diffractogrammes calculés (via PowderCell) des différentes situations de mélanges Ar + Ne élaborées à partir d'une cellule cfc (pour un paramètre de réseau, $a = 6 \text{ \AA}$, choisi afin de voir un nombre important de réflexions ; $\lambda = 0.509176 \text{ \AA}$). (b) Structures (tracées avec le logiciel Diamond [41]) de néon (en gris) et d'argon (en vert) correspondant aux courbes de (a). (1) Réseau cfc d'argon pur. (2) Réseau zinc-blende d'argon et de néon. (3) Atomes de néon et d'argon placés sur les coins et les faces, respectivement, d'un réseau cfc. (4) Réseau cfc d'argon avec un atome de Ne interstitiel en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ (position relative par rapport au point origine de la cellule unité). (5) Réseau cfc d'argon avec deux atomes de Ne interstitiels en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ et en $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ (positions relatives).

Chaque courbe indique une structure particulière, tel qu'indiqué dans la légende. On note que, comme il se doit selon la symétrie de la structure, l'intensité relative des pics change. On note également que certains pics interdits apparaissent lorsqu'une impureté est présente dans le réseau. À la courbe (4) (Figure 4.8a), par exemple, avec un atome interstitiel en position $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, tous les pics possibles pour un réseau cubique sont visibles bien que certains soient faibles. La présence des pics (100) et (300) seuls comme observés dans les patrons de diffraction expérimentaux pourrait être expliquée par une de deux possibilités, comme l'illustre la Figure 4.8a : une substitution d'un atome d'Ar du réseau (sur les coins de la cellule unité) par un atome de Ne, ou une insertion d'un atome de Ne entre ceux du réseau cubique d'Ar. Une substitution d'un atome d'Ar pour un atome de Ne est par contre nécessaire pour obtenir une réduction du volume de la cellule unité. Ainsi, la solution d'une insertion d'un atome de Ne (à la position $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$) est peu plausible et par conséquent n'est pas retenue. Pour la courbe (3) de la Figure 4.8a, la proportion de Ne est de 25%. D'après la Figure 4.7, la proportion de Ar* se situe entre 10 et 15% de Ne. Pour obtenir une réduction de volume dans ces proportions, une substitution ordonnée d'un atome de la cellule unité dans environ 60% des cellules serait nécessaire. De meilleures données expérimentales de diffraction de rayons X et une connaissance des concentrations exactes permettraient sans doute de vérifier cette hypothèse.

Enfin, pour conclure sur l'échantillon 4xx : les arguments de modification de volume de la cellule unité de Ar-cfc par substitution de Ne s'appliquent également. Une substitution, telle que mentionnée, entraîne une diminution du volume. Un atome interstitiel entraînerait, à l'opposé, une augmentation du volume. Le réseau cfc est un réseau compact d'empilement idéal d'atomes : la densité du matériau est maximale dans cette matrice (une grande masse pour un volume donné ou, à l'inverse, un petit volume pour une masse donnée). Un atome intrus placé entre les atomes cfc détruit l'empilement idéal et « grossit » la cellule. Vu que les volumes des cellules unité de

l'échantillon 4xx s'alignent virtuellement parfaitement avec l'équation d'état de l'argon, il suit qu'aucun Ne n'est ni interstitiel ni substitutionnel. Il y a donc une absence totale de Ne dans l'échantillon, ce qui confirme l'hypothèse de la section 4.2.3.

4.3 Échantillon Ne-Ar 1xx

Le deuxième mélange néon-argon (Ne-Ar 1xx) fut préparé et étudié en novembre 2013 au CCRS. La pression initiale de l'échantillon était 7,7 GPa. Cet échantillon est séparé des précédents, car les résultats obtenus sont singuliers.

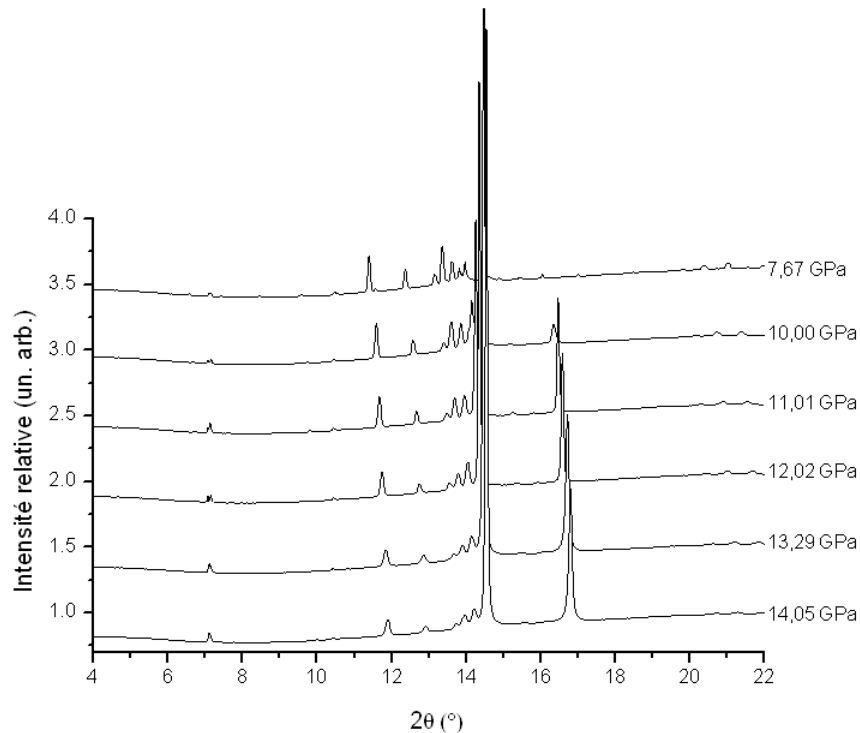


Figure 4.9 : Cascade de diffractogrammes de l'échantillon Ne-Ar 1xx.

La Figure 4.9 illustre les patrons de diffraction des rayons X obtenus lors des expériences au CCRS. Comme dans les cascades précédentes, certains pics sont aisément reconnaissables, présentant une variation de 2θ en fonction de la pression. Dans tous ces diffractogrammes, des structures

d'Ar* (différence de paramètre de réseau d'environ 2,3% par rapport à l'Ar-pur) et de Ne-cfc sont identifiées. Les pics (100) et (300) possiblement de l'Ar* sont aussi observés à 6,6° et 19,8° à 7,67 GPa, respectivement. Unique à cet échantillon, une structure cubique (nommée Ne*) est identifiée avec un paramètre de réseau ~7,7% supérieur à celui du Ne-cfc pur à la même pression.

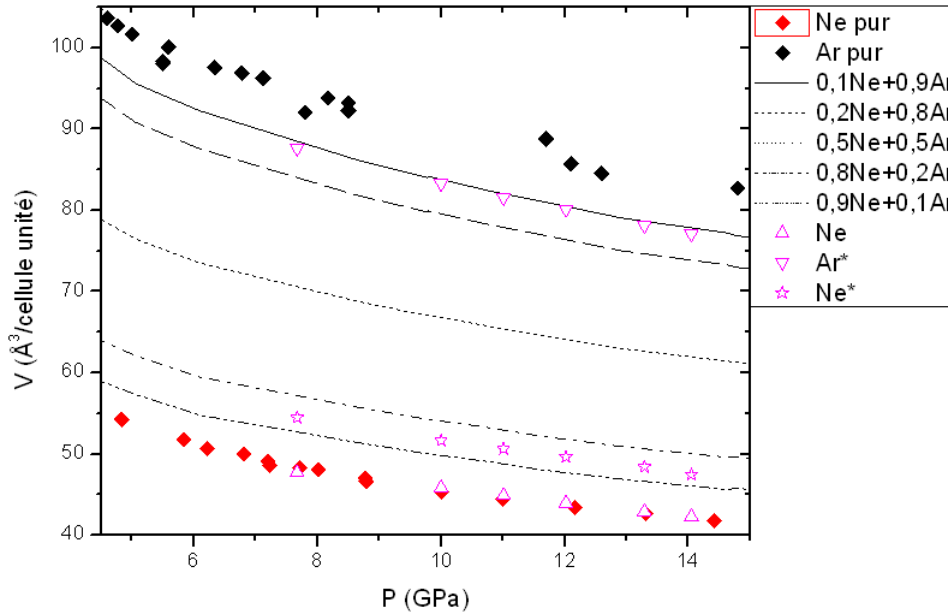


Figure 4.10 : Comparaison de la variation du volume de cellule unité pour l'échantillon Ne-Ar 1xx et des volumes des éléments Ar (losanges noirs) et Ne (losanges rouges) en phases pures, d'après Finger *et al.* [29]. Les courbes correspondant aux différentes proportions de mélanges binaires de ces équations (lignes continue et pointillées) et volumes des différentes structures cubiques sont identifiées. Les étoiles représentent le Ne*, les triangles inversés, Ar*, et les triangles droits, Ne.

La Figure 4.10 illustre la différence entre les volumes des cellules unité de l'Ar*, Ne et Ne* et ceux des espèces pures. Les cinq courbes correspondant à des proportions différentes de néon et d'argon servent de guide visuel et quantitatif pour déterminer la variation de volumes des cellules unité identifiées. Les volumes des cellules unité de Ne et Ar* concordent avec les résultats des séries précédentes (~15% de Ne forme Ar*). En comparant les équations d'état avec les volumes obtenus expérimentalement, la structure Ne* observée semble avoir une composition de ~85% de Ne et de ~15% d'Ar, soit l'opposé de Ar*.

Dans l'échantillon Ne-Ar 1xx, aucun pic interdit par la symétrie cfc n'apparaît pour le néon, tel que prévu. Le Ne* n'affiche également que les réflexions d'une structure de symétrie cfc. Par contre, similairement à la série Oxx, les pics (100) et (300) normalement interdits par la symétrie cfc sont détectés pour l'Ar*. En comparant ces pics aux patrons de diffraction calculés par *Powder-Cell* (Figure 4.8a), la supposition de substitution d'un atome d'Ar dans la cellule unité par un atome de Ne est donc valide. Vu qu'aucun pic interdit par la symétrie cfc du Ne n'est visible pour Ne*, aucune possibilité de structures reliées à la Figure 4.8a ne peut s'appliquer avec relativement grande certitude. De plus, l'intensité relative quasi nulle du pic (200) par rapport au pic (111) rend perplexé : seule la structure zinc-blende (concentration de 50%) a un diffractogramme d'une telle allure. Considérant la proportion 85:15 Ne:Ar, Ne* ne peut être en structure zinc-blende. Si la composition miroir vis-à-vis l'Ar* est regardée, on pourrait penser à une substitution d'un atome du réseau cfc de Ne par un atome d'Ar. De plus amples expériences devraient être faites pour déterminer précisément les comportements des espèces nobles.

Outre ces trois phases possiblement présentes dans l'échantillon Ne-Ar 1xx (soient Ar*, Ne et Ne*), un quatrième groupe de pics de diffraction reste non identifié. Ceux-ci pourraient correspondre à une phase supplémentaire. Les pics de diffraction qui pourraient être associés à cette phase additionnelle, nommée provisoirement S_1 , semblent bel et bien provenir de l'échantillon présent dans la chambre de compression : les 2θ augmentent (donc les distances inter-réticulaires diminuent) suivant la montée de la pression ressentie, de façon similaire à ceux observés pour les autres phases déjà identifiées. Ceci est illustré à la Figure 4.11.

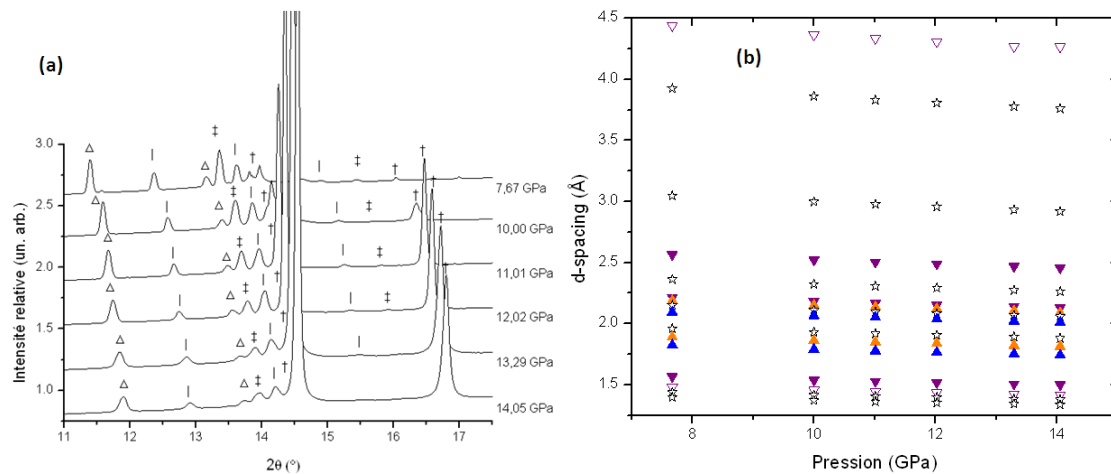


Figure 4.11 : (a) Cascade de patrons de diffraction de l'échantillon Ne-Ar 1xx, pour l'angle 2θ compris entre 11 et 17.5°. Les pics identifiés correspondent à ceux de l'Ar* (Δ), Ne (\dagger), Ne* (\ddagger) et S_1 ($|$). (b) Graphique des distances interréticulaires en fonction de la pression. Les triangles inversés correspondent aux raies de l'Ar*, les triangles bleus, Ne, les triangles oranges, Ne* et les étoiles, S_1 . Les triangles inversés vides sont pour les pics (100) et (300) de l'Ar*.

La Figure 4.11a est un agrandissement de la région centrale des diffractogrammes, entre 11,0° et 17,5° (2θ). Toutes les phases identifiées (Ar*, Ne, Ne* et S_1) sont représentées dans ces diffractogrammes. La Figure 4.11b illustre toutes les distances interréticulaires équivalentes aux pics intéressants (Ar*, Ne, Ne* et S_1) pour chaque pression étudiée.

La Figure 4.12 montre une section agrandie de la Figure 4.11b entre 1,2 et 2,6 Å. Chaque série de points provient d'une réflexion particulière d'une phase, modifiée (selon un cas de la Figure 4.8) ou non. On remarque aisément que l'Ar*, le Ne et le Ne* suivent chacun la disposition cfc : les réflexions (111) et (200) —ainsi que (220) et (300) pour Ar* uniquement— sont visibles. Les réflexions d'indices de Miller supérieurs (angles supérieurs) pour le Ne et Ne* n'ont pas été détectées adéquatement sur les diffractogrammes et ne sont donc pas affichées.

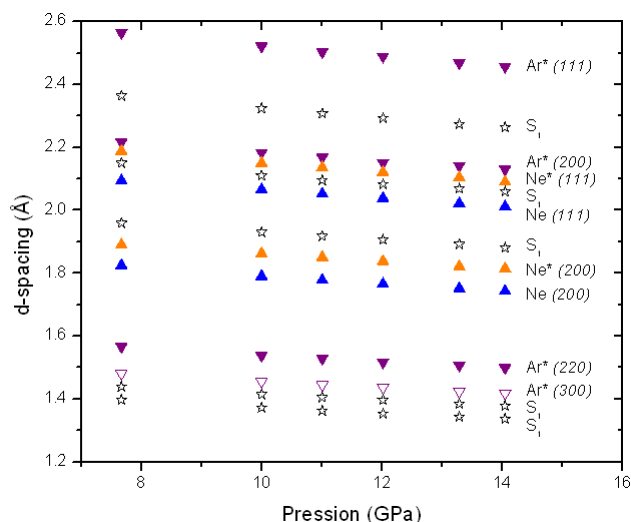


Figure 4.12 : Agrandissement du graphique des distances interréticulaires de la Figure 4.11(b). La légende affiche la source des différents points.

À chaque pression de l'échantillon, les sept pics regroupés sous S_1 (étoiles de la Figure 4.11b) furent analysés dans la suite *Crysfire* de programmes d'indexation. De tels pics supplémentaires et étrangers à des structures cfc n'ont jamais été rapportés dans des systèmes binaires comportant du Ne, aux meilleures connaissances de l'auteur. De toutes les solutions proposées par les programmes d'indexation, aucune ne put être acceptée. En effet, la densité de S_1 doit être comprise entre les densités de Ne et d'Ar, systématiquement. Les solutions proposées avaient une densité hors des limites permises par les espèces pures, et devaient donc être rejetées.

À titre d'exemple, deux solutions (dont les systèmes étaient retrouvés à chaque pression) sont présentées. Les attributions préalables étaient : (i) une structure orthorhombique (meilleur groupe d'espace d'après l'analyse dans *CheckCell* : $Pca2_1$) avec les paramètres $a = 8,199 \text{ \AA}$, $b = 4,384 \text{ \AA}$, $c = 2,517 \text{ \AA}$ (avec un facteur de mérite (fdm) ~ 90) ou (ii) une structure hexagonale (groupes d'espace potentiels : $P6_3/mmc$, $P-62c$, $P6_3mc$) avec les paramètres de réseau $a = 5,044 \text{ \AA}$ et $c = 8,240 \text{ \AA}$ (fdm ~ 31). Le Tableau 4.3 résume les densités ($\rho = m/V$) des espèces pures pour les cellules unité considérées. Les volumes molaires furent calculés via l'équation (4.1) et, en tenant

compte des masses molaires (20,180 et 39,948 g/cm³ pour le Ne et l'Ar, respectivement), les densités furent trouvées par après. En comparaison avec les densités connues des espèces pures, il est ainsi clair que ces solutions de cellules unité proposées ne puissent pas être retenues.

Tableau 4.3 : Densités calculées pour les deux solutions proposées à l'issu des résultats de *Crysfire*.

Échantillon	Pression (GPa)	Densité (g/cm ³)			
		Cellule orthorhombique	Cellule hexagonale	Néon pur	Argon pur
107	7,67	3,13	2,61	2,78	2,83
108	10,01	3,31	2,75	2,94	3,00
111	11,01	3,37	2,81	3,00	3,06
113	12,02	3,43	2,86	3,06	3,12
115	13,29	3,43	2,86	3,13	3,19
117	14,05	3,01	2,97	3,17	3,23

Lors de l'étude du Ne-Ar 1xx, la pression de l'échantillon fut diminuée jusqu'à 6,21 GPa afin de liquéfier l'échantillon et de le recristalliser avec une seconde augmentation de pression. Lors de la descente de pression, les phases solides d'intérêt (Ar*, Ne, Ne* et S₁) étaient présentes à tout coup. En phase liquide (Ar et Ne), toutes les réflexions de ces phases étaient absentes. Seuls restaient des pics étrangers à l'échantillon. La Figure 4.13 (gauche) illustre les diffractogrammes aux pressions séantes : 7,67 GPa (première image de diffraction enregistrée), 6,21 GPa (liquide) et 7,77 GPa (dernière image de diffraction enregistrée, après la recristallisation).

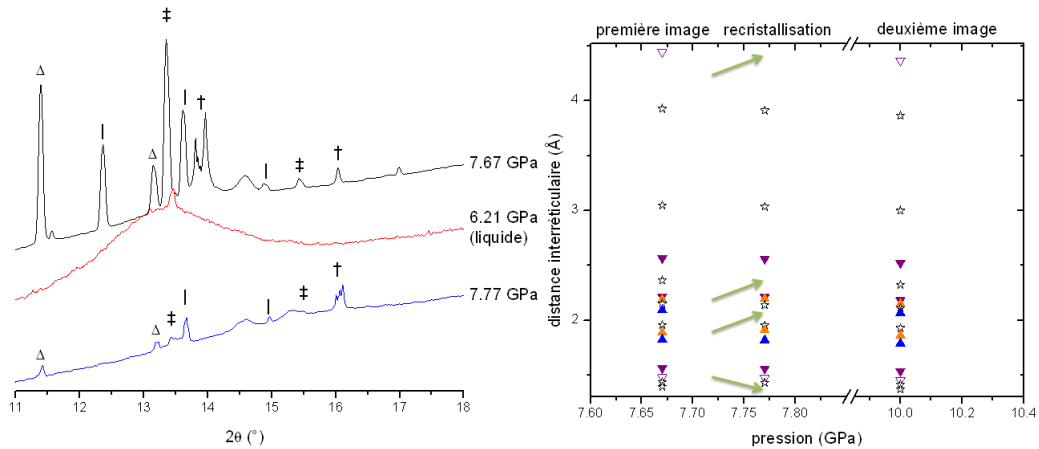


Figure 4.13 : (Gauche) Comparaison des diffractogrammes de Ne-Ar 1xx (région agrandie entre 11 et 18°), avant (en noir, 7,67 GPa), pendant (en rouge, 6,21 GPa) et après (en bleu, 7,77 GPa) la fonte de l'échantillon. Les symboles indiquent des pics de : Ar* (Δ), Ne (†), Ne* (‡) et S₁ (|). (Droite) Liste des pics de diffractions recensés selon la pression. Les flèches indiquent là où des pics de diffraction ne sont pas recensés après la recrystallisation. Noter le bris de l'abscisse afin d'illustrer adéquatement les pics.

Lors de la recrystallisation, la majorité des pics de diffractions attribuées à S₁ étaient présents (seuls deux pics étaient absents ; un seul autour de 12,5° est manquant dans l'intervalle affiché) et la majorité des pics des autres phases étaient retrouvés. La Figure 4.13 (droite) affiche les pics de diffraction trouvés sur les diffractogrammes pour la première image de diffraction et celle de la recrystallisation. À titre comparatif, la deuxième image de diffraction enregistrée de l'échantillon (à 10,0 GPa) est affichée sur ce graphique. Le fait que ces pics disparaissaient quand l'échantillon était en phase liquide et réapparaissaient après la recrystallisation indique que S₁ est fort probablement composé d'argon et de néon. Ceci soutient l'argument que la densité de S₁ devrait être comprise entre celles de Ne-cfc et Ar-cfc. Des études subséquentes de ce mélange sont nécessaires pour (i) reproduire, si possible, le solide S₁, (ii) déterminer de façon satisfaisante la symétrie et (iii) la composition stœchiométrique du solide.

4.4 Mélange N₂-Ne-Ar

Dans l'espoir de synthétiser un composé van der Waals, une faible quantité d'azote (N₂) fut ajoutée dans un mélange de néon-argon. Le caractère moléculaire de l'azote permet d'utiliser la spectroscopie de vibration (Raman) afin de suivre tout changement potentiel de structures ou la formation de nouveaux composés en fonction de la pression. Dans ce texte, l'échantillon composé de trois espèces est nommé N₂-Ne-Ar 1xx. Les pressions partielles des gaz visées lors du chargement sous haute densité étaient de 200 bars (N₂), 600 bars (Ne) et 600 bars (Ar) (où 1 bar = 10⁵ Pa). Les proportions désirées étaient donc de ~14% N₂, ~43% Ne et ~43% Ar ; la pression initiale de l'échantillon préparé était de 5,79 GPa. Toutes les manipulations furent faites au CCRS et au LPSD à Ottawa en mai 2015. Ces manipulations consistaient en une succession de cristallisation et de fusion de l'échantillon obtenue en variant la pression à la température ambiante afin d'obtenir un échantillon poudreux et de « forcer » un mélange des espèces gazeuses.

4.4.1 Diffraction de rayons X de poudre

Parmi tous les diffractogrammes enregistrés, deux furent principalement retenus et comparés : celui du premier cristal obtenu (à 10,18 GPa) et celui de la dernière cristallisation (à 9,72 GPa), où un échantillon polycristallin de bonne qualité fut formé. Dans les deux patrons de diffraction illustrés à la Figure 4.14, les pics de Re sont facilement identifiés et mis à l'écart. Du néon pur (en phase cfc) est également observé avec $a \sim 3,55 \text{ \AA}$, une valeur comparable à ce qui est connu du Ne pour ces pressions.

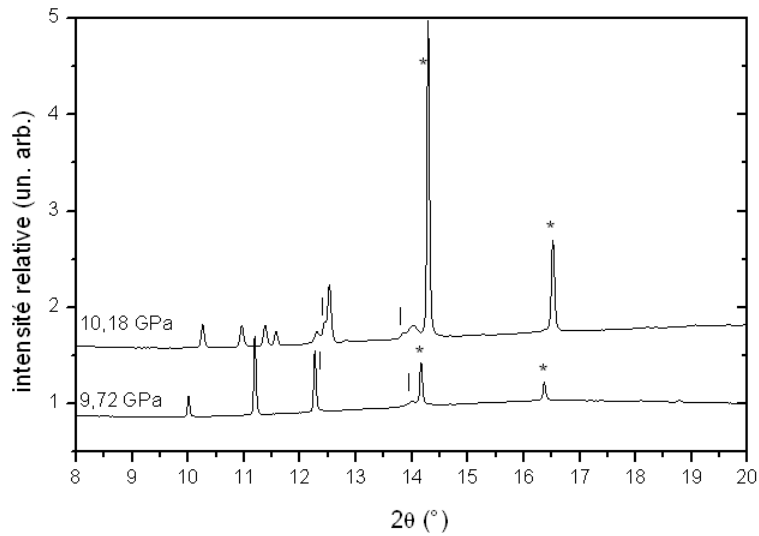


Figure 4.14 : Diffractogrammes de N_2 -Ne-Ar 1xx. La courbe supérieure est le patron du premier échantillon cristallin (N_2 -Ne-Ar 101) ; la courbe inférieure est le patron de l'échantillon polycristallin d'intérêt (N_2 -Ne-Ar 113). Les pics notés (*) et () appartiennent au Ne et au Re, respectivement.

Aucune réflexion ne peut être attribuée à l'argon dans ces deux diffractogrammes. Cette espèce ne se retrouve donc pas en phase cristalline pure dans l'échantillon. Il se pourrait qu'une infime quantité soit dissoute dans le N_2 ou le Ne pour former une solution solide, ou encore que l'Ar soit complètement absent de l'échantillon, contrairement au résultat désiré du chargement. Les pics restants (ceux non identifiés par un symbole à la Figure 4.14) à 9,72 GPa sont distincts de ceux à 10,18 GPa. Ces réflexions étrangères à 9,72 GPa furent isolées et utilisées pour l'indexation et la recherche d'une cellule unité possible dans *Crysfire* et *CheckCell*. Les deux meilleures solutions (grande symétrie de la cellule et nombre maximum de réflexions calculées correspondant aux mesurées) sont : (i) une cellule orthorhombique (groupes d'espace *Imma* ou *Ima2*, $fdm \sim 1011$) avec les paramètres de réseau $a = 3,120 \text{ \AA}$, $b = 3,691 \text{ \AA}$, $c = 4,767 \text{ \AA}$; ou (ii) une cellule cubique (groupes d'espace *Pm3n* ou *P-43n*, $fdm \sim 258$) avec paramètre de réseau $a = 5,837 \text{ \AA}$.

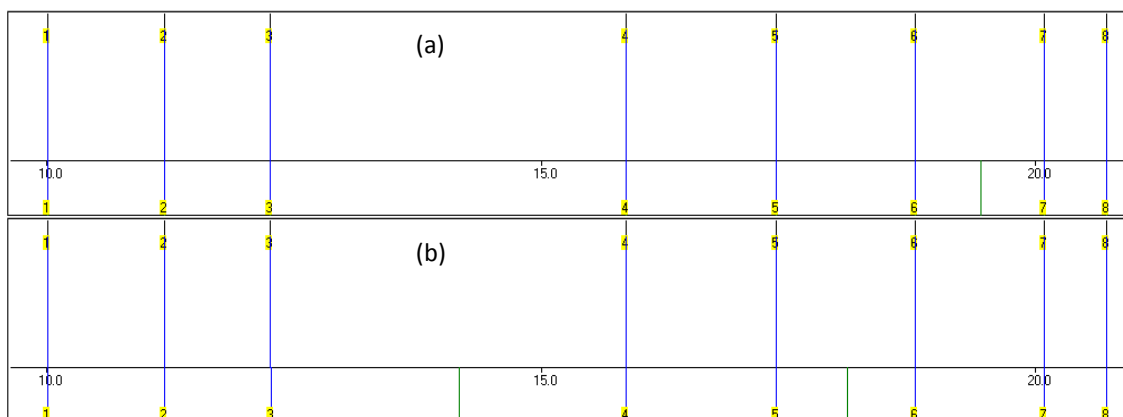


Figure 4.15 : Comparaison des réflexions calculées (traits inférieurs) et mesurées (traits supérieurs) dans *CheckCell* [63]. En (a) sont les réflexions calculées pour la cellule orthorhombique, en (b) sont les réflexions pour la cellule cubique.

La Figure 4.15 montre les résultats de l'analyse de *CheckCell*. Pour chaque cas, les réflexions observées et calculées sont illustrées en haut et en bas de chaque figure, respectivement. Les réflexions calculées auxquelles une réflexion observée est attribuée sont montrées en bleu, les réflexions calculées vertes se retrouvent sans correspondance mesurée. Après une seconde (et plus attentive) observation, il s'avère que le pic autour de 19° , autorisé par *CheckCell* à la Figure 4.15a, est présent bien qu'il semble presque totalement absorbé par le bruit de fond du diffractogramme, comme montré à la Figure 4.16. Un coup d'œil attentif a permis d'identifier les deux pics manquants de la Figure 4.15b : ils étaient tous deux confondus par des réflexions (d'intensités fortement supérieures) du Ne (autour de 14°) et du Re (autour de 18°). Les cellules unités attribuées au Ne-cfc, au Re, et aux pics inconnus fonctionnent toutes parfaitement suivant cette observation.

La Figure 4.17 illustre le diffractogramme calculé de l'azote en phase δ (δ -N₂) à 4,5 GPa et le diffractogramme N₂-Ne-Ar 113 à 9,72 GPa. Considérant la différence angulaire des pics de diffraction due à la pression et la présence de réflexions étrangères dans N₂-Ne-Ar 113, les deux diffractogrammes sont similaires. Sachant que le groupe d'espace du δ -N₂ est *Pm3n*, la drx indique que l'échantillon N₂-Ne-Ar 113 (noté NNeAr 113 sur le graphique) comprend vraisemblablement un mélange de phases δ -N₂ et Ne-cfc.

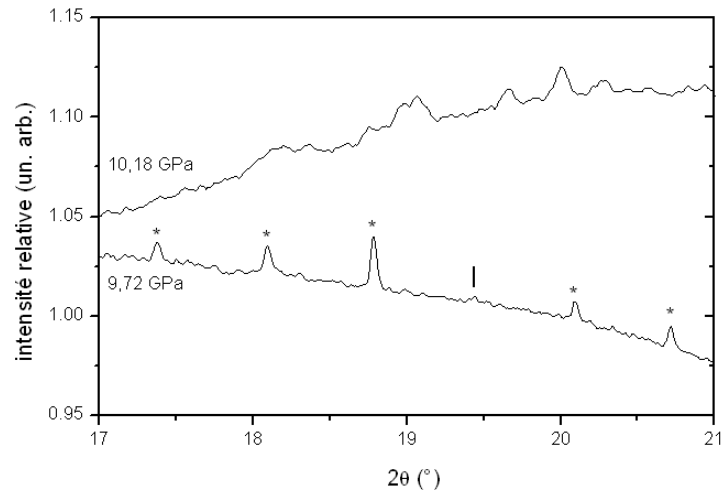


Figure 4.16 : Diffractogrammes de N_2 -Ne-Ar entre 17° et 21° . Les pics notés par (*) étaient identifiés comme appartenant à la cellule unité d'intérêt. Le pic noté (|) est autorisé par *CheckCell*, camouflé en grande partie par le bruit de fond dû à la diffusion non cohérente.

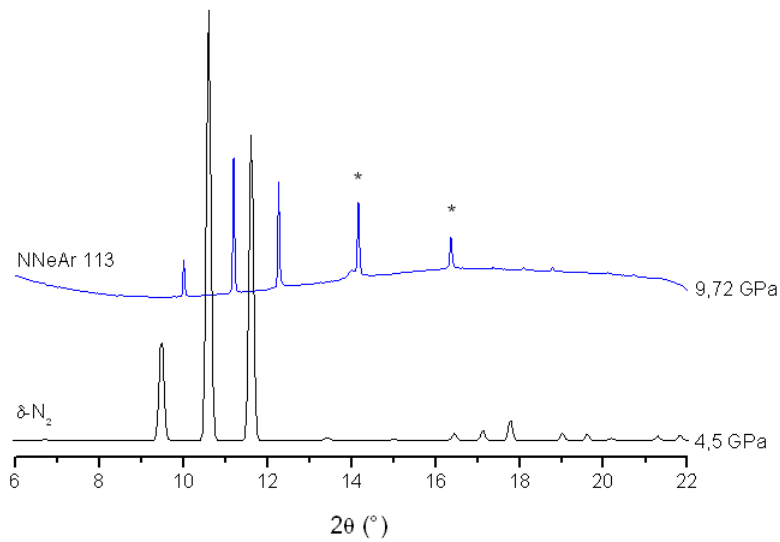


Figure 4.17: Diffractogramme de N_2 -Ne-Ar 113 et de δ - N_2 (d'après *Cromer et al.*, 1982 [39]). Les pics notés (*) appartiennent au Ne-cfc ; les épaules notées (|) sont dues au Re. L'ordonnée est l'intensité relative des réflexions.

4.4.2 Spectroscopie Raman

Afin de compléter l'étude de l'échantillon, en tirant avantage de la présence de N_2 dans l'échantillon, des spectres Raman furent enregistrés à différentes pressions. Ceux-ci furent comparés aux spectres Raman de l'azote pur en différentes phases (β et δ) dans le but d'attribuer les raies spectroscopiques observées dans l'échantillon. Le spectre Raman du δ - N_2 est facilement discernable de celui de sa phase β , à plus basse pression : la raie Raman correspondant au mode d'étirement de la molécule, ou le vibron, se dédouble lors du changement de structure cristalline au passage de la phase β - N_2 à δ - N_2 en fonction de l'application de la pression. La Figure 4.18 illustre ce qui est connu pour le décalage Raman du N_2 correspondant au mode d'étirement de la molécule, en fonction de la pression. Le doublement de la raie Raman est clair à ~ 5 GPa, pression associée au changement de phase β à δ .

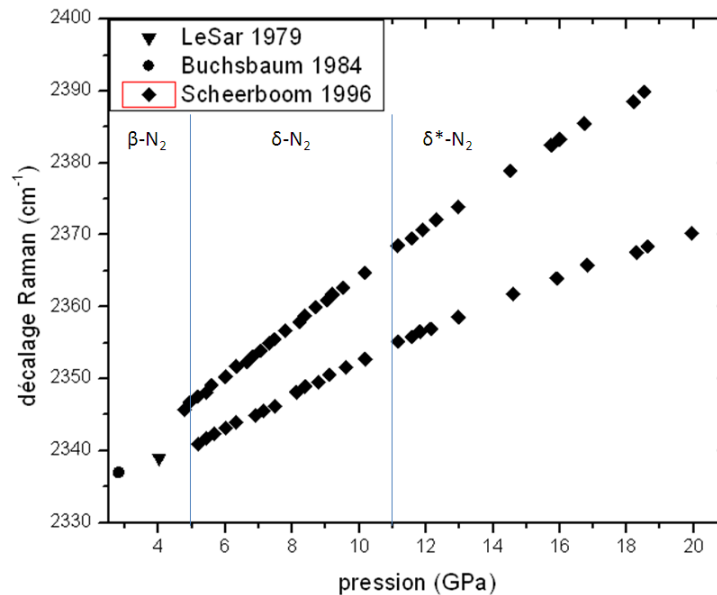


Figure 4.18 : Décalage Raman des vibrations (modes d'étirement moléculaire) de N_2 , d'après LeSar *et al.* (1979) [64], Buchsbaum *et al.* (1984) [65] et Scheerboom *et al.* (1996) [37].

Des spectres Raman de l'échantillon N₂-Ne-Ar furent enregistrés concurremment aux diffractogrammes de rayons X au CCRS et subséquemment à Ottawa. (Seul l'échantillon 113 n'eut aucun spectre Raman au CCRS.) Quelques jours suivant la fin des expériences au CCRS, le spectre Raman de N₂-Ne-Ar 113 fut enregistré au LPSD à Ottawa. Il était attendu que celui-ci confirme la présence de δ-N₂ en présentant le double pic caractéristique. Or, deux pics supplémentaires au δ-N₂ apparaissaient sur le spectre : une nouvelle phase fut donc formée dans l'échantillon.

Au LPSD, l'échantillon subit une recristallisation dans le but de vérifier son évolution structurale. La pression fut diminuée afin de former un liquide, puis elle fut augmentée graduellement. Un spectre Raman fut enregistré à chaque incrément de pression. (N. B : aucun spectre n'a de patron de drx correspondant.) La gamme spectrale intéressante (entre 2340 et 2380 cm⁻¹) de trois de ces spectres est illustrée à la Figure 4.19. Les courbes rouge (à 9,97 GPa) et bleu (à 10,34 GPa) sont enregistrées à des pressions s'approchant de celles des échantillons 113 (à 9,75 GPa) et 101 (à 10,18 GPa), respectivement.

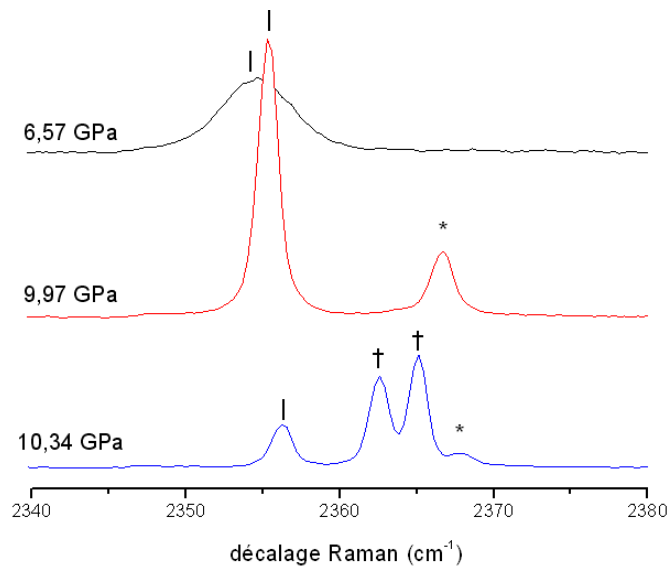


Figure 4.19 : Spectres Raman de l'échantillon N₂-Ne-Ar recristallisé, pris au LPSD quelques jours après avoir obtenu le patron de drx N₂-Ne-Ar 113 de ce même échantillon. Les pics (|) sont correspondant au mode de vibration ν_1 du N₂ ; les pics (*) sont ceux des modes de vibration ν_2 caractéristiques du δ -N₂ ; les pics (†) sont étrangers au N₂ pur.

Alors que la pression augmente, l'évolution du spectre Raman suit initialement la tendance connue de celui de l'azote pur : le pic caractéristique (noté par (|) à la Figure 4.19) se dédouble (pics identifiés par (*)) en passant de la phase β (β -N₂) à celle du δ -N₂. Augmenter légèrement la pression (de 9,97 à 10,34 GPa) provoque l'apparition de deux pics supplémentaires (notés par (+)). Ces deux raies Raman supplémentaires sont présentes dans un composé d'azote et de néon, de stœchiométrie (N₂)₆Ne₇, rapporté par Plisson *et al.* (2014) [66]. Il est fort probable que l'augmentation de la pression de l'échantillon (entre l'expérience de drx au CCRS et de spectroscopie Raman au LPSD) ait provoqué un changement structural. L'hypothèse présente est qu'une formation partielle d'un composé se produit, résultat d'une dissolution (potentiellement totale) de Ne dans le N₂. Le résultat de l'analyse des spectres Raman serait la présence combinée du δ^* -N₂ et d'un composé formé de N₂ + Ne. Cette hypothèse est supportée par les spectres illustrés à la Figure 4.19 et l'amalgame de tous les décalages Raman enregistrés lors de la recristallisation du N₂-Ne-Ar au LPSD, affiché à la Figure 4.20.

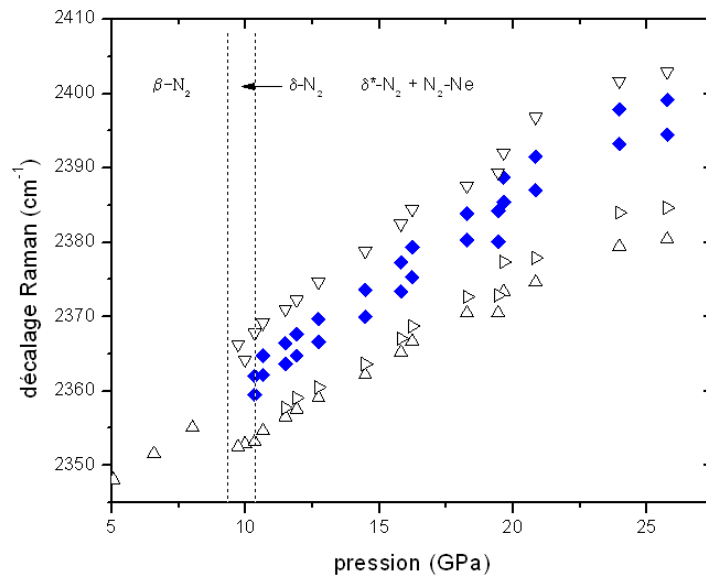


Figure 4.20 : Décalages Raman (vibrons du N₂) observés au LPSD pour l'échantillon N₂-Ne-Ar 113. Les triangles noirs sont les pics appartenant à l'azote. Les triangles pointant à droite sont des épaules sur les raies ν_1 . Les losanges bleus sont les pics Raman appartenant au composé N₂+Ne, selon Plisson *et al.* (2014) [66], aperçu dans l'échantillon.

On remarque trois régions sur le graphique. À basses pressions (en dessous de $\sim 9,5$ GPa), seul un vibron est observé, ce qui caractérise la phase β -N₂. Pour un très mince domaine de pression (entre 9,5 et 10,2 GPa), la phase δ -N₂ est détectée par la présence de deux raies de vibration (à environ 2362 et 2365 cm⁻¹). Au-delà de 10,2 GPa, la formation (au moins) partielle d'un composé N₂+Ne est observée. En deçà de cette pression, il y a une séparation de phases d'azote et de néon.

Le spectre Raman de N₂-Ne-Ar 101 (10,18 GPa, enregistré au CCRS) est affiché à la Figure 4.21. Il y est à noter la présence des deux pics caractéristiques du δ -N₂. Deux pics supplémentaires, similairement au spectre Raman de la Figure 4.19 à 10,34 GPa, sont présent. La Figure 4.21 suggérerait ainsi la présence d'un composé N₂-Ne en plus du δ -N₂.

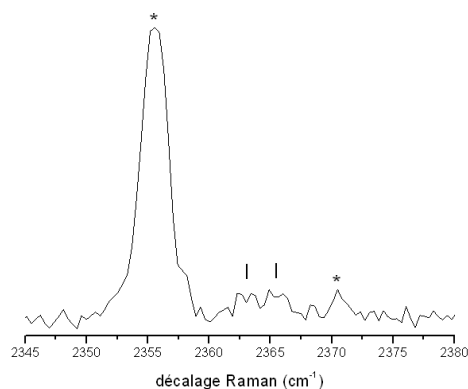


Figure 4.21 : Spectre Raman de l'échantillon N₂-Ne-Ar 101. Les (*) dénotent les raies de δ -N₂ et les (|) dans tous les cas où elle est observée indiquent les deux raies (faibles) appartenant potentiellement à un composé N₂-Ne.

Selon Plisson *et al.*, le composé (N₂)₆Ne₇ adopte une structure rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$) de paramètres de réseau $a = 14,3996(8)$ Å et $c = 8,0940(3)$ Å à 8,0 GPa et à température ambiante [66]. La Figure 4.22 montre le diffractogramme expérimental N₂-Ne-Ar 101 et celui de (N₂)₆Ne₇ (calculé à partir des données structurales rapportées par Plisson *et al.* [66]). Les patrons ne semblent pas concorder, ce qui indique que le composé (N₂)₆Ne₇, tel que rapporté, n'était pas présent dans l'échantillon au début des expériences de drx.

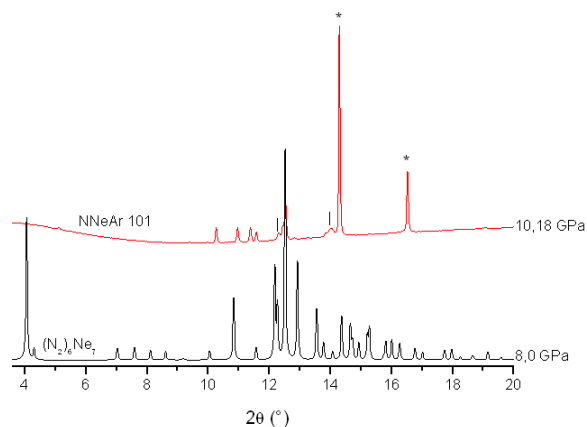


Figure 4.22 : Comparaison des diffractogrammes de N_2 -Ne-Ar 101 et de $(N_2)_6Ne_7$, calculé d'après la structure connue [66]. Les pics notés (*) et (|) sont ceux du Ne-cfc et du Re, respectivement.

À la lumière de ces observations, les réflexions du diffractogramme 101 de l'échantillon furent indexées dans la suite *Crysfire* pour en tirer une cellule unité possible : aucune solution de qualité ne fut trouvée. Il se pourrait donc qu'un mélange de phases soit à l'origine du diffractogramme observé pour l'échantillon. D'après la Figure 4.21 et la Figure 4.22, trois phases devraient être observées dans l'échantillon 101 : (i) du Ne-cfc, (ii) du δ^* - N_2 et (iii) un composé N_2+Ne . Par contre, aucune combinaison de pics du patron 101 ne put être attribuée ni à du δ^* - N_2 ni au $(N_2)_6Ne_7$. Peut-être un nouveau type de composé N_2+Ne a été formé dans ce mélange dense de N_2 , Ne et Ar. Des expériences supplémentaires sur ces mélanges sont en cours au LPSD dans le but de mieux comprendre leurs comportements dans la gamme de pressions nécessaires à la formation de phases solides.

4.5 Résumé et conclusion

Dans les limites de pressions explorées (entre ~ 5 et ~ 15 GPa) à température ambiante, aucun composé vdW de néon et d'argon ne fut formé dans les échantillons de mélanges binaires de Ne et Ar de composition $\sim 50\%$ de Ne. On peut donc annoncer que le néon et l'argon ne sont pas suffisamment miscibles, dans ce domaine d'existence. Notre quête pour la formation de nouveaux composés, quoique négative, se solde par une meilleure connaissance du système binaire formé de Ne et Ar. Ce résultat est en sorte un peu surprenant. Les règles empiriques de Hume-Rothery permettent à croire de croire que des composés de Ne et Ar se formeraient, en principe. En effet, la similarité entre les structures cubiques à faces centrées dans lesquelles condensent les espèces pures et le rapprochement de la taille des atomes de Ne et Ar devraient être des conditions suffisantes à la formation de solides autres que des solutions solides. Les résultats présents indiquent qu'il en soit autrement.

En fonction de la pression, nous avons mis en évidence la possibilité de dissolution du néon dans l'argon. Ceci se fait sans que l'argon ne change de structure cristalline, les atomes de Ne se substituant aux atomes d'Ar dans le réseau cfc. Cependant, cette substitution entraîne un affaissement du volume atomique moyen. C'est en fait sa mesure précise qui aura permis la mise en évidence de la dissolution pour former une phase (nommé Ar*) composé d'environ 15% de Ne et de 85% d'Ar.

La dissolution d'argon dans une matrice de néon est observée dans un échantillon (Ne-Ar 1xx) uniquement. Une solution solide nommée Ne* ($\sim 85\%$ Ne et $\sim 15\%$ Ar) est trouvée avec une extension du volume atomique moyen, similairement à la substitution formant Ar*. Ces deux solutions solides possèdent une structure cubique, avec fort possiblement des impuretés substitutionnelles dans leur matrice primaire. Une structure nommée S_1 est également identifiée dans ce même échantillon ; sa symétrie et sa composition restent par contre encore non déterminées.

Un échantillon d'un mélange tertiaire composé de N_2 , Ne et Ar fut préparé et étudié dans l'espoir que l'ajout de N_2 puisse servir à la fois de « catalyseur » à la formation d'un composé Ne-Ar et de « sonde » pour détecter tous nouveaux composés via l'effet Raman. Il semble que même la présence de N_2 ne suffise pas forcer la formation d'un solide de Ne-Ar. Il est important de noter cependant que notre effort de recherche dans ce sens n'ait porté que sur un seul échantillon. Néanmoins, l'étude du mélange de N_2 -Ne-Ar a donné quelques résultats qui se méritaient d'être présentés et discutés dans ce chapitre. Dans l'échantillon synthétisé et étudié, on a observé la formation de δ - N_2 et de Ne-cfc en une séparation des phases solides. La formation partielle d'un composé N_2 +Ne est observée via des spectres Raman à des pressions supérieures à $\sim 10,4$ GPa ; aucune présence d'argon n'est alors détectée.

Bien sûr, compte tenu de l'ampleur du travail, il n'a pas été possible de faire une étude systématique de plusieurs concentrations de mélanges sur une grande gamme de pression. Le présent travail représente néanmoins les seuls résultats connus pour ces deux espèces.

5. Mélanges hélium-argon : résultats et discussion

5.1 Introduction

Pour cette portion du travail, un composé van der Waals (vdW) était recherché dans un mélange binaire d'hélium (He) et d'argon (Ar), nommé subséquemment He-Ar. Cazorla *et al.* (2009) proposent l'existence d'un composé vdW He+Ar sous composition stœchiométrique $\text{Ar}(\text{He})_2$ en conclusion à des simulations numériques [67]. Les auteurs suggèrent que le composé s'organise en « phase de Laves » de type MgCu_2 à de basses pressions et subit une transition de phase solide-solide vers le type AlB_2 vers 13,8 GPa (ces simulations ont par contre été faites à température nulle) [67]. Le présent chapitre présentera les résultats expérimentaux des différents mélanges He-Ar étudiés au Centre Canadien de Rayonnement Synchrotron (CCRS) et au SPring-8 (SP8) (dans la préfecture de Hyōgo au Japon). La section 5.2 présentera les résultats des échantillons 0xx, 2xx et 3xx obtenus au CCRS ; la section 5.3 résume les résultats de l'échantillon 0xx étudié à SP8 en novembre 2013 ; enfin, la section 5.4 conclut le chapitre.

5.2 Échantillons 0xx, 2xx, 3xx

Tel que pour les échantillons de Ne-Ar, les résultats des échantillons He-Ar sont ici rassemblés puisqu'ils sont tous similaires. Les différentes sections de ce chapitre approcheront chaque série de diffractogrammes. Une discussion générale des résultats suivra. En conclusion générale, on peut déjà affirmer qu'une séparation de phases solides a été observée pour chaque échantillon étudié et ce sur toute la gamme de pression à la température ambiante. Néanmoins, cette étude expérimentale représente sans doute la première faite pour ce mélange à haute pression.

5.2.1 Série 0xx

Le premier échantillon d'He-Ar fut préparé et étudié au CCRS en octobre 2013. La composition désirée des gaz était d'environ 33% d'hélium et de 67% d'argon. (Dans ce chapitre, les concentrations des échantillons sont exprimées en quantité relative d'hélium présent.) La pression initiale de l'échantillon était de 9,8 GPa, obtenue après le chargement de l'échantillon dans la cellule de pression. La Figure 5.1 illustre le diffractogramme obtenu suite à l'exposition aux rayons X. Sur ce patron, les pics caractéristiques du rhénium (Re) sont identifiés d'un astérisque. Les pics restants, hauts et étroits, sont attribués à l'argon solide en phase cubique à faces centrées (cfc). Le paramètre de réseau attribué à la cellule Ar-cfc est de 4,471 Å, ce qui est virtuellement identique au paramètre de l'espèce pure pour cette pression [1].

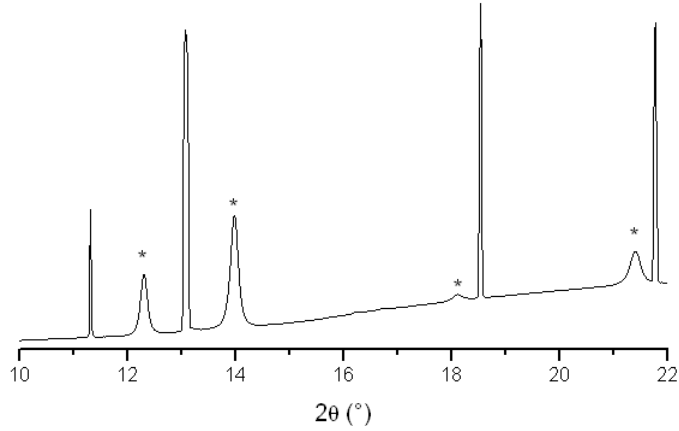


Figure 5.1: Patron de diffraction de l'échantillon Oxx sous une longueur d'onde de 0,509176 Å. L'axe des ordonnées est l'intensité. Les pics notés par un astérisque (*) proviennent de la diffraction du rhénium. Ce diffractogramme est celui d'un monocristal tourné d'environ $\pm 10^\circ$; les raies sont étroites et l'intensité est faussée. Il s'agit du même cristal qui fut étudié au SPring-8.

5.2.2 Série 2xx

L'échantillon 2xx a été chargé et étudié au CCRS en mars 2014. (Notons que la série 1xx d'He-Ar est inexistante.) La concentration désirée était de 33% tel pour l'échantillon Oxx. La pression initiale était de 6,42 GPa et fut augmentée ultérieurement à 15,21 GPa. Les patrons de diffraction obtenus sont présentés à la Figure 5.2. À partir de ces courbes, seule une cellule cfc d'argon fut identifiée.

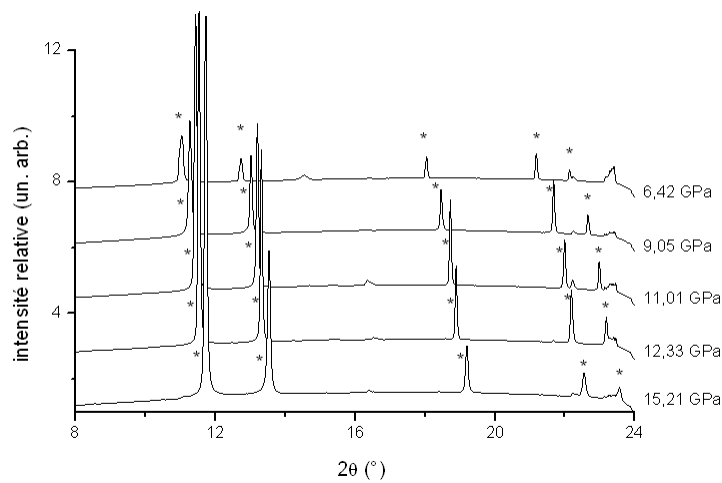


Figure 5.2 : Cascade de patrons de drx de l'échantillon He-Ar 2xx. Les seuls pics d'intérêt (Ar-cfc) sont notés par (*).

Tableau 5.1: Liste des paramètres de réseau d'Ar aux pressions étudiées de l'échantillon He-Ar 2xx.

P (GPa)	Paramètre a (Å)
6,42	4,588
9,05	4,488
11,01	4,425
12,33	4,388
15,21	4,316

Les pics supplémentaires observés n'appartenaient pas à l'échantillon : ils restaient à des positions angulaires similaires au fur et à mesure que la pression augmentait. Ils ne purent non plus être attribués au rhénium du joint ; sans doute provenaient-ils du montage. Pour cet échantillon, comme pour le premier, aucune réflexion de l'He ne fut isolée. Rappelons ici que l'hélium cristallise autour de 12 GPa à température ambiante. Il est donc normal de ne voir aucune réflexion de drx en dessous de cette pression (surtout si l'He n'est point influencé par la présence de l'Ar) : aucune diffusion particulièrement cohérente (de Bragg) ne provient d'un liquide (bien qu'une diffusion non cohérente des rayons X soit présente, voir la Figure 4.13). Rappelons que l'intensité d'un pic de diffraction est proportionnelle au carré du facteur de structure (équation (3.3)). Ce facteur étant lui-même proportionnel au facteur de forme atomique (qui tend vers le nombre atomique de l'espèce pour un angle de Bragg tendant vers 0), il suit que l'intensité de la drx pour l'hélium ($Z = 2$) est faible par rapport à l'argon ($Z = 18$). Il est donc plus difficile de discerner les raies de diffraction dues à l'hélium si d'autres éléments sont présents. Aucune raie d'He ne fut identifiée aux pressions supérieures à celle où l'hélium cristallise.

5.2.3 Série 3xx

Le troisième échantillon fut chargé et étudié au CCRS en juin 2014. La concentration dési-
rée était de 67%, l'inverse des échantillons précédents. La pression fut augmentée de 12,68 GPa à
20,43 GPa lors des expériences. Les patrons de diffraction sont présentés à la Figure 5.3. Sur ces
courbes, quelques pics de rhénium apparaissent, de même que plusieurs pics insensibles à la pres-
sion et qui, par conséquent, n'appartiennent pas à l'échantillon ; ils furent ignorés lors des analyses.
Des pics provenant d'une cellule cfc appartenant à de l'Ar sont identifiés, de même que quelques pics
provenant d'une cellule hexagonale attribuée à l'He.

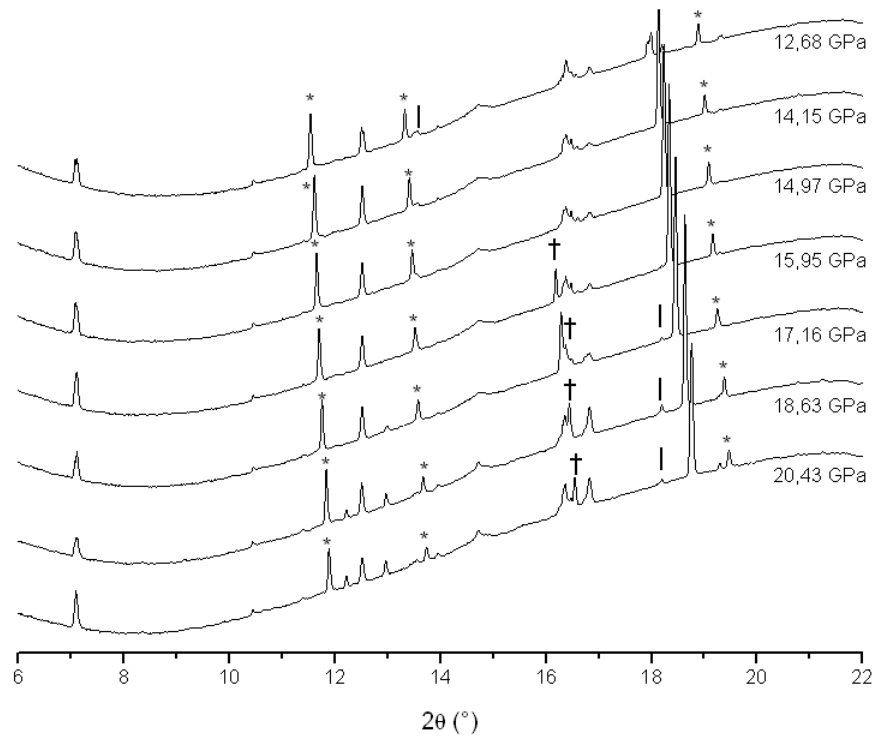


Figure 5.3 : cascade de patrons de diffraction de l'échantillon He-Ar 3xx. Les pics notés (+), (*) et (|) appartiennent à l'He, à l'Ar et au Re, respectivement.

5.2.4 Discussion

Comme il fut mentionné, aucun composé vdW n'a été observé dans tous les échantillons préparés et étudiés d'He-Ar. Le diffractogramme calculé du composé $\text{Ar}(\text{He})_2$ dans la structure de Laves MgCu_2 (groupe d'espace $Fd-3m$ [67]) est présenté à la Figure 5.4a ; la cellule unité correspondante à la Figure 5.4b. On note l'absence du pic (200) dans cette structure. Ce pic était présent systématiquement à toutes les mesures d'argon dans les échantillons He-Ar, éliminant la possibilité d'avoir $\text{Ar}(\text{He})_2$.

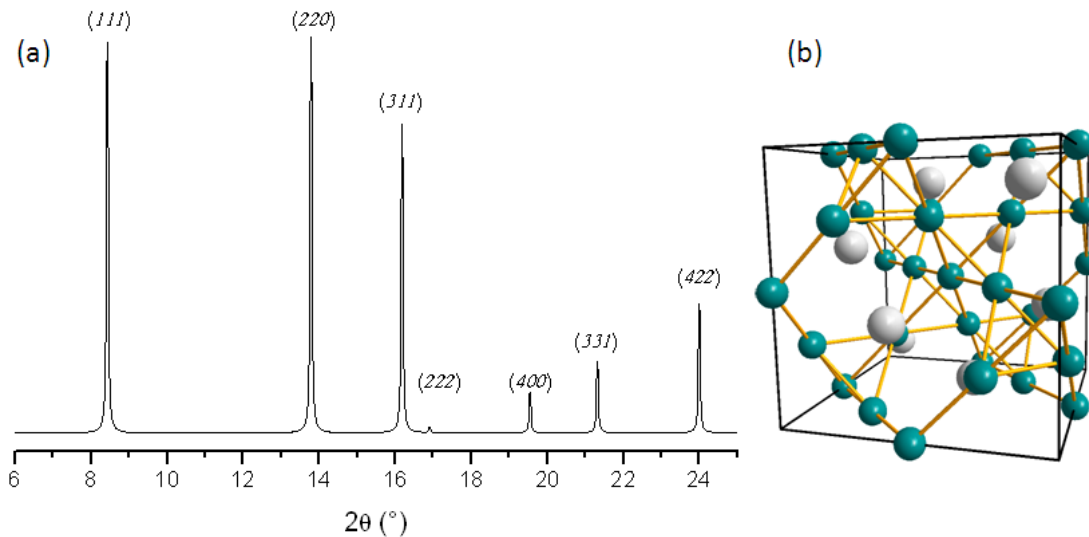


Figure 5.4 : (a) Diffractogramme calculé du composé $\text{Ar}(\text{He})_2$ en phase de Laves MgCu_2 pour $\lambda = 0.509176 \text{ \AA}$, dans avec paramètre de réseau hypothétique $a = 6 \text{ \AA}$. (b) Cellule unité de la phase de Laves de type MgCu_2 tracée dans le logiciel *Diamond* avec les atomes de Mg et de Cu en gris et en vert, respectivement, d'après [68].

Dû au montage et aux techniques de chargement (identiques à ceux des échantillons Ne-Ar), les concentrations actuelles des échantillons sont inconnues. Elles sont donc, tel que pour les résultats présentés au Chapitre 4, estimées avec une erreur de 30%.

Tableau 5.2 : Résumé des structures et éléments identifiés pour les échantillons système He-Ar.

Échantillon He-Ar	Concentrations (% mol de Ne \pm 30%)	Élément ou matériaux identifiés				
		Ar	He	Re	Rubis	autres
0xx	33	Ar	Non	Re	Non	Non
2xx	33	Ar	Non	Non	Non	Non
3xx	67	Ar	He	Re	Non	Non

Contrairement au cas des espèces moléculaires, la diffusion Raman s'avère inutile pour l'estimation de la concentration. De plus, dans aucun diffractogramme n'est observée une réflexion interdite par la symétrie de la structure cfc. Ces résultats indiquent une conservation de la symétrie du réseau d'argon et donc laissent supposer (i) qu'aucune dissolution importante de l'hélium ne s'est produite dans les matrices d'Ar ou (ii) que la dissolution d'He est faible et que son effet sur la diffraction du solide d'Ar n'est pas détectable.

Afin de confirmer la présence d'Ar-cfc plutôt pur dans nos échantillons, les équations d'état de l'hélium (Figure 5.5) et de l'argon (voir la section 4.2.5) ont été calculées pour différentes concentrations à partir de celles des espèces pures. Pour ce faire, l'équation de Birch-Murnaghan (voir l'équation (4.1)) est utilisée. Les paramètres résultants de l'affinement sont présentés au Tableau 5.3. Le seul but de faire cet affinement est d'obtenir une courbe permettant une comparaison des volumes selon différentes proportions d'argon et de néon. L'équation obtenue satisfait parfaitement, malgré la différence entre les paramètres de la littérature et ceux obtenus ici.

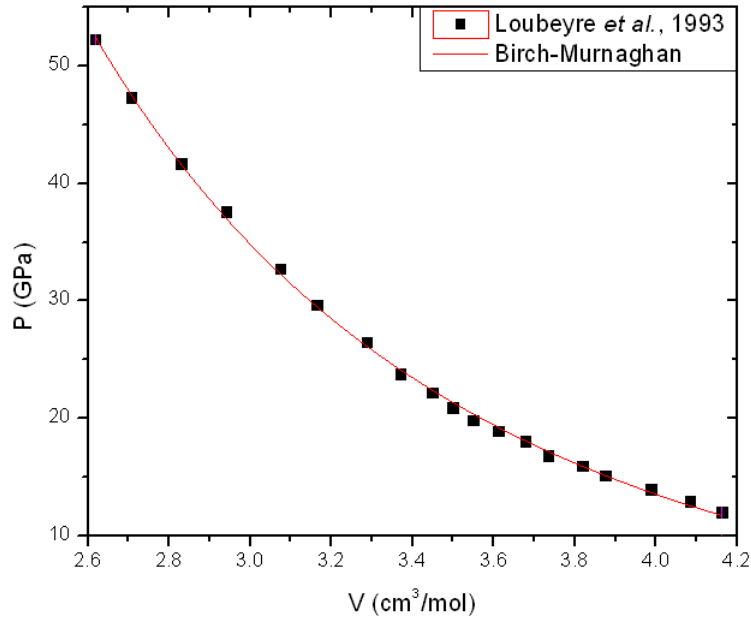


Figure 5.5 : Équation d'état de l'hélium, d'après les données de Loubeyre *et al.* (1993) [1]. Les paramètres utilisés sont ceux du Tableau 5.3.

Tableau 5.3 : Paramètres des équations d'état affinés d'après les points de la Figure 5.5. L'équation d'état utilisant les paramètres de ce travail y est tracée.

	V_0 (cm ³)	erreur	B_0 (GPa)	erreur	B_0' (GPa)	erreur
Hélium (ce travail)	7,65	0,66	5,71	2,01	3,98	0,12
Loubeyre <i>et al.</i> [1]	13,72	Inconnue	0,225	Inconnue	7,35	Inconnue

Les volumes des cellules unités mesurées ont ensuite été comparés aux volumes des espèces pures ; les résultats sont affichés à la Figure 5.6. Les courbes (lignes pleines et pointillées) de combinaisons de différentes proportions d'He (losanges rouges) et d'Ar (losanges noirs) sont illustrées, à titre de référence pour les résultats expérimentaux. La méthode de calcul de ces courbes est la même que celle utilisée au Chapitre 4 pour les combinaisons Ar+Ne.

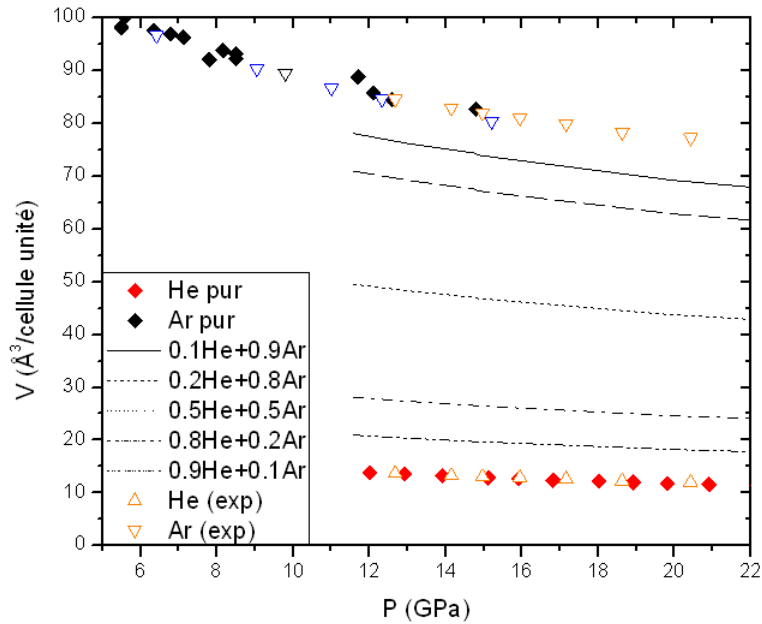


Figure 5.6 : Comparaison des volumes des cellules unités cfc et hexagonale identifiées dans les diffractogrammes par rapport aux équations d'état de l'argon pur (losanges noirs, d'après Finger *et al.* [29] et Ross *et al.* [32]) et de l'hélium (losanges rouges, d'après Loubeyre *et al.* [1]). Les courbes continues ou pointillées représentent diverses proportions d'influence des équations d'état, tel pour l'échantillon NeAr. Les triangles inversés et droits représentent les volumes expérimentaux de l'argon et de l'hélium, respectivement. Les différentes couleurs représentent les différents échantillons : noir pour 0xx, bleu pour 2xx et orange pour 3xx.

On remarque immédiatement que, contrairement aux échantillons Ne-Ar, tous les volumes des cellules unités mesurés s'alignent sur les équations d'état connues pour les espèces pures. Aucune interaction qui modifierait ces volumes n'est donc observée entre les deux espèces du mélange. Sur la base de nos résultats de diffraction, une séparation totale des phases peut être conclue. Aucune dissolution n'est présente et aucun composé de vdW ne se forme dans le mélange binaire He-Ar jusqu'à une pression de 21 GPa.

Pour les échantillons 0xx (une seule pression observée) et 2xx (cinq pressions observées), la plupart des expériences furent faites en deçà de la pression de cristallisation de l'hélium pur (~12 GPa à température ambiante, en phase hexagonale compacte (hc) [1]). Il est donc normal de n'observer aucune réflexion d'He à ces pressions, puisque l'hélium est liquide. Il est malgré tout possible que l'He soit dissout comme une impureté dans la cellule unité d'Ar. La Figure 5.7 illustre

les diffractogrammes calculés de différents réseaux cfc d'Ar et les influences d'impuretés d'He. On note que, mis à part une substitution des atomes d'Ar sur les coins de la cellule unité par des atomes d'He, cette espèce influence peu le diffractogramme regardé globalement, sinon en modifiant les intensités relatives. Les courbes (4) et (5) ont tous deux des pics interdits par la symétrie cfc, mais trop faibles pour être affichés adéquatement sur la Figure 5.7.

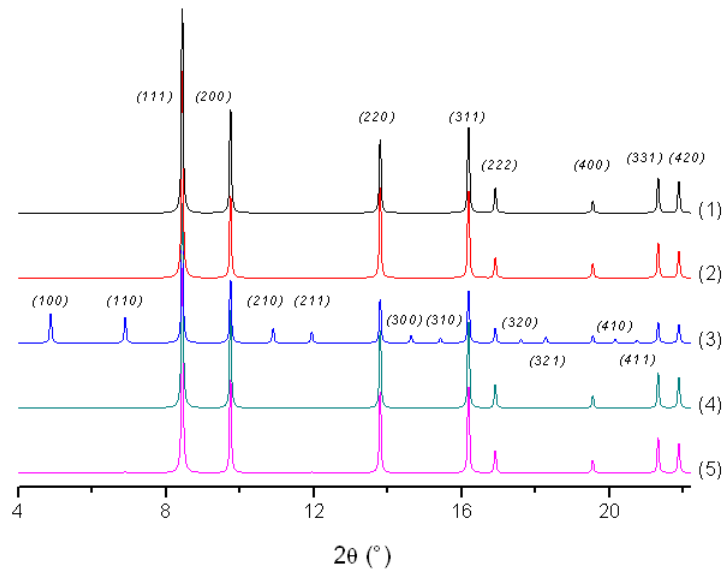


Figure 5.7 : Diffractogrammes calculés (via *PowderCell* [60]) de différents systèmes cubiques Ar+He, pour $a = 6 \text{ \AA}$ et $\lambda = 0,509176 \text{ nm}$. (1) Ar-cfc. (2) He et Ar dans une structure zinc blende. (3) Réseau cfc avec les He et Ar sur les coins et les faces de la cellule unité, respectivement. (4) Réseau Ar-cfc avec un atome d'He interstitiel en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ (position relative par rapport au point origine de la cellule unité). (5) Réseau Ar-cfc avec deux atomes d'He interstitiels en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ et en $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ (positions relatives).

Considérant tout ceci, aucun pic interdit par la symétrie cfc n'est observé dans les diffractogrammes expérimentaux 0xx et 2xx. De plus, aucun pic de l'He-hc ne fut détecté une fois passé 12 GPa. Ceci laisse trois options : (1) seule une quantité quasi nulle d'He ne fut chargée lors des mélanges ; (2) l'He a diffusé dans les enclumes de diamant lors des augmentations de la pression (auquel cas, la chambre de compression rétrécit) ; (3) de l'hélium est dissout dans la matrice d'argon sans que de nouvelles réflexions soient détectables (cachées par le bruit de fond).

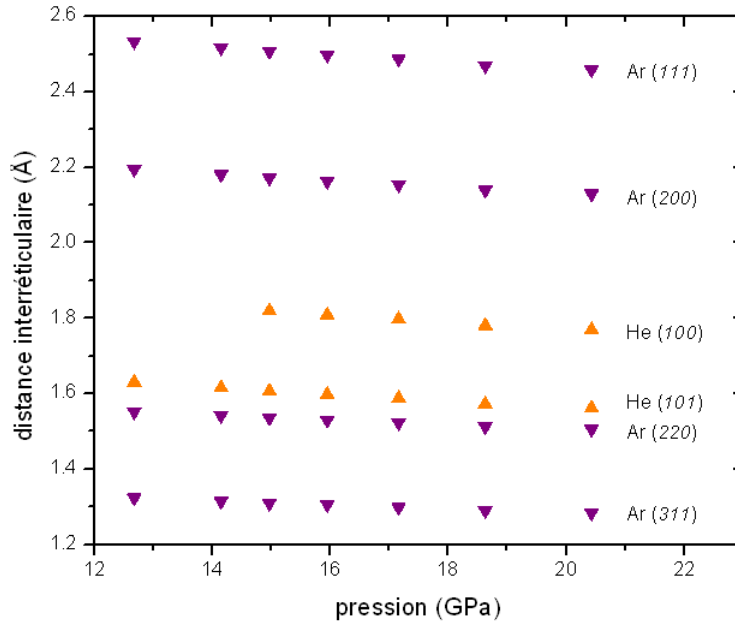


Figure 5.8 : Distance interréticulaires des pics attribués à l'argon et à l'hélium (triangles inversés et triangles droits, respectivement) en fonction de la pression des échantillons He-Ar 3xx. Noter le pic He (100) absent à 12,7 et 14,15 GPa.

Pour l'échantillon 3xx, les pressions observées étaient dans le domaine d'existence de l'He-hc. Quelques pics de diffraction purent être attribués à une structure hexagonale de l'He (voir la Figure 5.8). Les paramètres de réseau furent calculés d'après les valeurs de distances interréticulaires des réflexions grâce à l'équation exprimant la correspondance entre d et a et c pour une cellule hexagonale (équation (5.2)) :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.2)$$

où d est la distance interréticulaire et a et c sont les paramètres de réseau ; et h , k et l sont les indices de Miller (des nombres entiers) caractérisant la réflexion. En isolant a (considérant le rapport d'empilement idéal $c/a = \sqrt{8/3} \approx 1,633$) et en proposant des valeurs de hkl permises pour la structure hc, il est possible de déterminer les a et c de la cellule hexagonale compacte. Le paramètre de réseau a était différent d'environ 0,6% de celui de l'espèce pure aux pressions similaires. La correspondance entre l'hélium pur et la structure hexagonale trouvée dans les échantillons suivit naturel-

lement. L'échantillon 3xx contenait donc de l'He-hc et de l'Ar-cfc en phases pures et séparées. Aucune interaction n'avait été détectée (et donc aucun composé van der Waals n'avait été formé) lors des expériences.

5.3 Échantillon 0xx (SPring-8)

En novembre 2013, l'échantillon 0xx fut étudié au laboratoire de rayonnement synchrotron SPring-8 au Japon. Ces expériences visaient à poursuivre et compléter les observations faites et résultats obtenus au CCRS (voir les sections 5.2.1 et 5.2.4) en utilisant des faisceaux de rayons plus brillants que celui disponible au CCRS. Une comparaison de deux images de diffraction (CCRS vs SPring-8) est illustrée à la Figure 5.9. La pression initiale de l'échantillon 0xx à SP8 était de 9,87 GPa. Elle fut augmentée à 13,7 GPa (patron de diffraction 033), passé le point de cristallisation de l'hélium. Deux diffractogrammes correspondants à ces pressions sont affichés à la Figure 5.10.

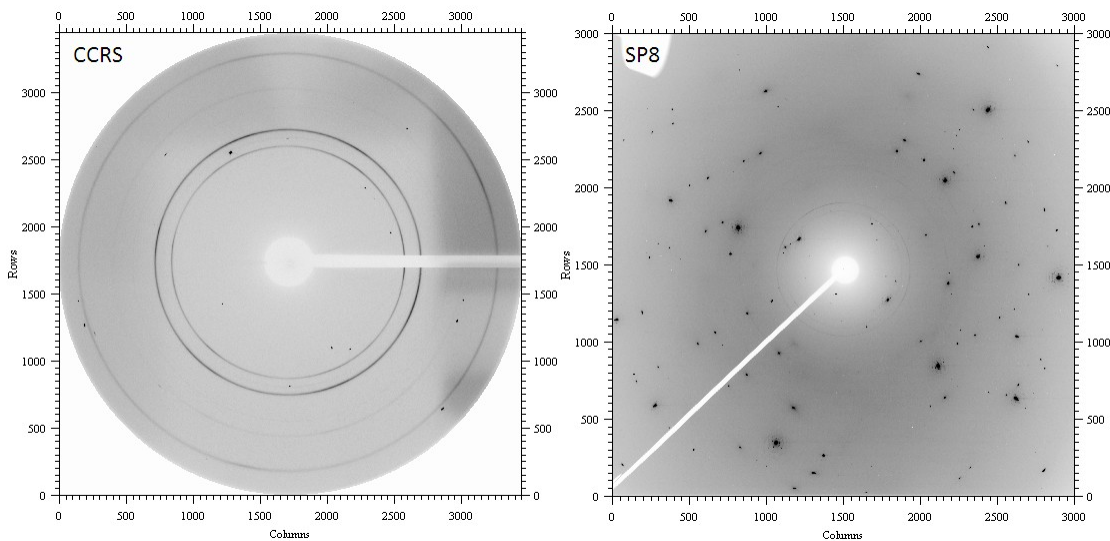


Figure 5.9 : Images de diffraction de l'échantillon HeAr 0xx prise au CCRS (gauche) et au SPring-8 (droite). On remarque immédiatement le nombre important de taches de Bragg sur l'image de SP8. Les anneaux de Debye de l'image du CCRS appartiennent au Re, ils sont absents de l'image de SPring-8, dû à un faisceau de rayons X plus fin.

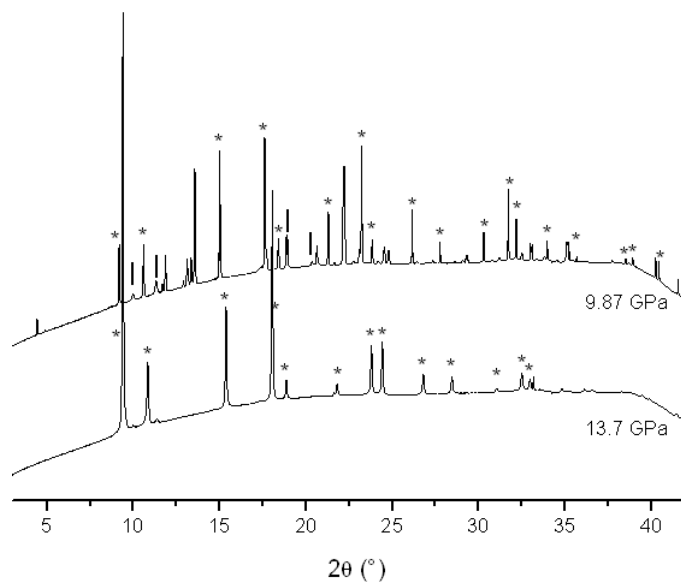


Figure 5.10 : cascade des patrons de diffraction de l'échantillon Oxx pris à SP8. L'axe des ordonnées (non affiché) est l'intensité relative des réflexions. Les pics marqués par (*) et ([]) indiquent ceux correspondant à l'Ar et Re, respectivement.

Les diffractogrammes enregistrés au SP8 diffèrent grandement de ceux pris au CCRS : beaucoup plus de réflexions sont mesurées, et ce également à de plus grands angles. L'énergie des électrons de SP8 est plus que doublée par rapport à celle du CCRS (~ 8 GeV pour SP8 et ~ 3 GeV pour le CCRS). La source des rayons X est un onduleur (plutôt qu'un « wiggleur » tel à la ligne HXMA du CCRS) et la longueur d'onde des photons est de 0.4128 \AA . Le faisceau est également focalisé sur l'échantillon. L'intensité des réflexions est également dramatiquement augmentée, compte tenu de la grande intensité du faisceau de rayons X disponible. Des diffractogrammes de la Figure 5.10, des pics provenant d'une structure cubique sont identifiés aux deux pressions. Des réflexions dues au rhénium sont présentes dans la courbe à $9,87 \text{ GPa}$, mais absentes de la courbe à $13,7 \text{ GPa}$.

Les réflexions cubiques furent comparées aux équations d'état de l'argon et de l'hélium, tel que pour les échantillons précédents, et les résultats sont affichés à la Figure 5.11. On remarque que, similairement aux échantillons étudiés au CCRS, la cellule unité cubique a un volume virtuelle-

ment identique à celui de l'Ar-cfc à pareille pression. Ceci était attendu vu que la pression de l'échantillon était restée identique entre les voyages au CCRS et au SP8. Les pics cubiques de l'échantillon y ont donc été attribués. Aucune trace d'He-hc n'a été détectée à 13.7 GPa, il semble donc absent de l'échantillon, sinon en trop faible quantité pour être détecté.

Les pics étrangers à l'Ar (dans le diffractogramme à 9,87 GPa à la Figure 5.10) semblent quant à eux provenir de matériaux hors de l'échantillon. Ces pics n'apparaissent que dans ce patron de diffraction et leur structure est introuvable. Un mélange de plusieurs sources pourrait faire une superposition et compliquer l'attribution des pics. Ils peuvent par contre être ignorés : ils n'appartiennent pas à l'He (liquide à 9,87 GPa) et ne correspondent pas à des pics interdits par la symétrie cfc de l'argon.

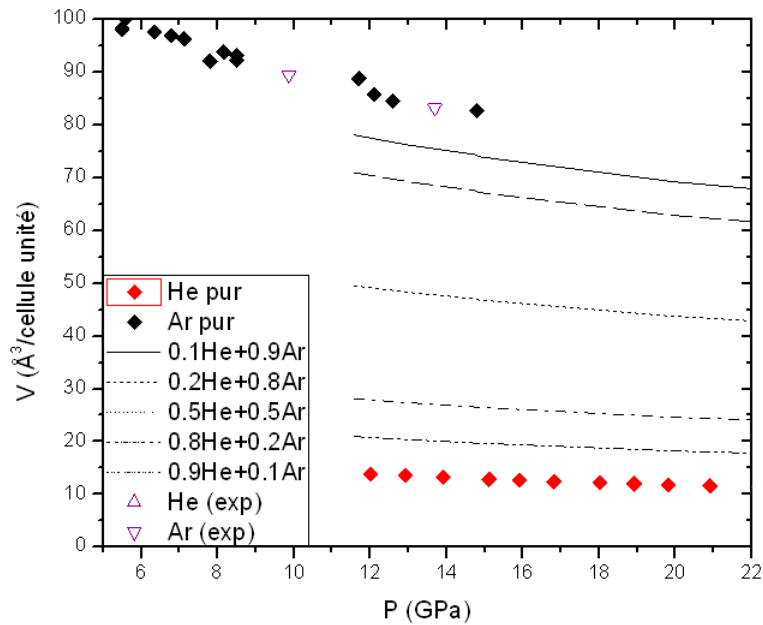


Figure 5.11 : Comparaison des volumes des cellules unités cubiques identifiées dans les diffractogrammes Oxx à SP8 par rapport aux équations d'état de l'argon (losanges noirs, d'après Finger *et al.* [29] et Ross *et al.* [32]) et de l'hélium (losanges rouges, d'après Loubeyre *et al.* [1]). Les courbes continues ou pointillées représentent diverses proportions d'influence des équations d'état. Les triangles inversés et droits représentent les volumes expérimentaux de l'argon et de l'hélium, respectivement.

5.4 Résumé et conclusion

Les échantillons d'He-Ar ont été étudiés entre ~6 et ~21 GPa à température ambiante. Aucune des expériences ne révéla la présence d'un composé van der Waals. Les concentrations des échantillons sont estimées avec 30% d'incertitude. Dans les échantillons Oxx et 2xx, la concentration visée d'He était de 33%. Dans aucun patron du CCRS n'est détectée une présence d'He en phase pure ou une interaction avec le réseau cfc d'Ar. La conclusion est que l'He est totalement absent ou en quantité faible dans ces échantillons. Dans le but de poursuivre les études entamées au CCRS, un échantillon (Oxx) fut apporté à SP8, où une absence de l'He est conclue confirmant les résultats du CCRS. Un seul échantillon (3xx, concentration visée de 67% d'He) montra une séparation totale des phases pures de l'He-hc et de l'Ar-cfc.

Cazorla *et al.* ne proposent aucun domaine d'existence dans la dimension concentration pour le composé $\text{Ar}(\text{He})_2$ [67]. La stœchiométrie pointe toutefois vers, au minimum, une concentration de 66,7% d'He et de 33,3% d'Ar. Tenant pour acquis que les conditions de pression et température (pour le moment inconnues expérimentalement) nécessaires pour former le composé soient atteintes, une concentration supérieure donnerait probablement un excédent d'He en phase pure dans la CED, similairement aux échantillons Ne-Ar présentés au Chapitre 4. Les concentrations des échantillons étudiés sont estimées avec 30% d'incertitude. L'absence (apparente) de composé semble suggérer que les concentrations réelles étaient toutes inférieures à celles qui étaient prévues : les deux échantillons prévus à 33% d'He (Oxx et 2xx) n'en montraient aucune présence, et l'échantillon 3xx (prévu à 67%) montrait une séparation des phases solides. Dans un tel cas, il est normal de ne voir aucun composé : la stœchiométrie globale du composé n'est pas présente. De plus amples expériences, suivant de potentielles modifications au montage expérimental, sont nécessaires afin de déterminer les conditions de formation du composé $\text{Ar}(\text{He})_2$.

6. Le mélange binaire N₂-CH₄ à haute pression

6.1 Introduction

Les derniers travaux de la présente thèse poursuivaient la recherche amorcée par Catherine Aldous, une ancienne étudiante du LPSD, sur le mélange binaire des gaz moléculaires azote (N₂) et méthane (CH₄) [6]. Le mélange sera subséquemment référé sous le sigle N₂-CH₄. Aldous étudia le mélange sous différentes concentrations des espèces pures, à des pressions de ~0–16 GPa. Le but de son travail était de tracer un diagramme de phase en explorant « l'espace des phases » concentration-pression du mélange et de former, si possible, un ou des solides van der Waals (vdW) à partir de ce mélange. Le diagramme de phase obtenu est étonnamment complexe : plus de dix régions solides sont recensées [6]. La plupart de ces régions correspondent à des démixtions, c'est-à-dire à des séparations de phases pures. D'autres sont des solutions solides où l'une des espèces est retrouvée dissoute dans la seconde, modifiant les paramètres de réseau de la structure formée par l'espèce pure.

Les résultats d'Aldous indiquent que deux composés vdW peuvent être obtenus à haute pression à partir du mélange N₂-CH₄ : le composé T₁ (pour « tetragonal »), formé majoritairement d'azote, et le composé MR (pour « methane rich »), formé principalement de méthane. Le but du présent travail était d'essayer de déterminer, à partir des données de drx déjà récoltées, la structure cristalline du composé T₁ ou, en somme, de déterminer dans la cellule unité la position des molécules formant ce composé vdW. Pour ce faire, un «affinement sur tout le patron» est exécuté en tenant compte d'un modèle cristallin de symétrie approprié.

Le logiciel d'optimisation FOX (« Free Objects for Crystallography »), a été utilisé dans les travaux à des fins d'optimisations et « d'affinement sur tout le patron ». FOX utilise des algorithmes d'optimisation globaux pour déterminer les positions atomiques dans la cellule unité spécifiée dans l'espace réel par simulation de recuit [69]. Il nécessite de connaître *a priori* la cellule unité et la symétrie (le groupe d'espace) de la structure pour l'utiliser. Partant de positions atomiques arbitraires pour le centre de gravité des molécules N₂ et CH₄ rigides, le programme fait varier les positions des molécules de la cellule unité de façon programmée par la méthode du recuit simulé. FOX compare ensuite le diffractogramme calculé à partir des positions moléculaires au patron de diffraction expérimental fourni par l'utilisateur. Une fonction de coût (« cost function ») est calculée, représentant la qualité du modèle de la structure, à partir de la comparaison entre le modèle et les données expérimentales. Des valeurs minimales de ce coût sont recherchées, indiquant un bon accord avec les résultats expérimentaux. Le processus d'évaluation du coût recommence pour différentes configurations jusqu'à la convergence ou la fin des essais [69]. Le modèle structural ainsi obtenu est analysé afin de voir s'il peut ou non être plausible.

Les caractéristiques du composé T₁ présenté sont mentionnées à la section 6.2. Les résultats des optimisations des positions atomiques sont ensuite présentés à la section 6.3 et la section 6.4 conclut le chapitre.

6.2 Composé van der Waals T_1 du système binaire N_2 - CH_4

Cette section résume brièvement la découverte du composé vdW dense T_1 du mélange N_2 - CH_4 . Les limites d'existence, les stœchiométries et les paramètres de réseau des composés sont ici donnés. Toutes les concentrations sont exprimées en pourcentage molaire d'azote (N_2).

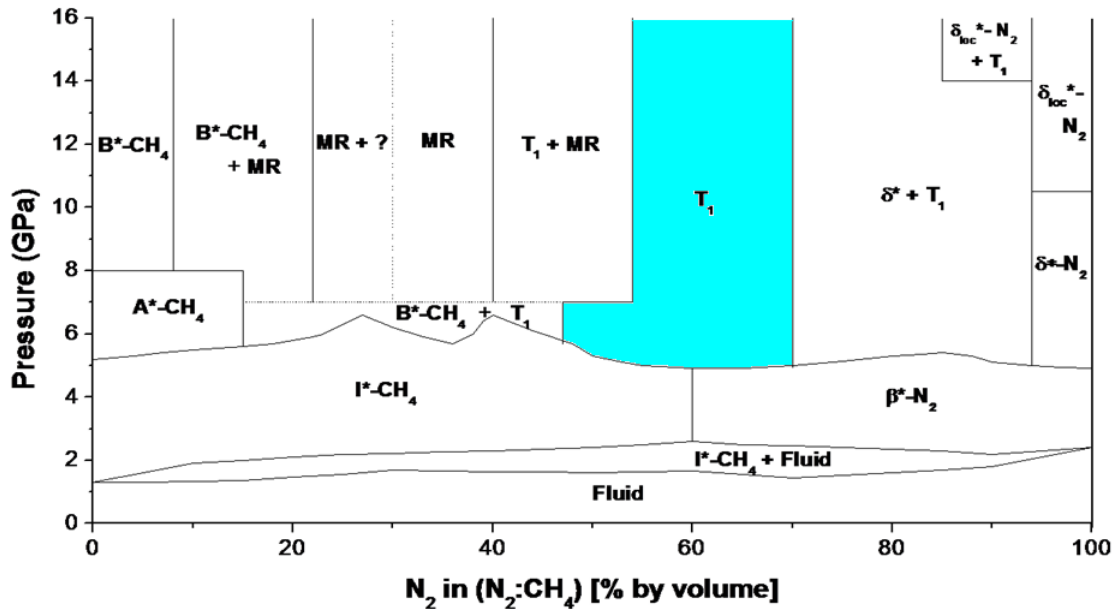


Figure 6.1 : Diagramme de phases du mélange binaire N_2 - CH_4 . La région principale d'existence du composé vdW inédit d'intérêt T_1 est illustrée en cyan sur le diagramme. (Reproduit de [6].)

Le composé de vdW T_1 se retrouve principalement à une concentration comprise dans l'intervalle 40–90% de N_2 et à des pressions supérieures à 5 GPa à la température ambiante. Entre 40% et 55%, T_1 est mélangé avec MR, et entre 70 et 95%, il existe avec de l'azote en phase δ^* (δ^* - N_2), soit du δ - N_2 avec une modification des paramètres de réseau résultante d'une dissolution (voir la section 2.4.2.1). Entre 55% et 70%, il apparaît comme une phase pure [6].

La cellule unité proposée pour le composé T_1 est de symétrie tétragonale, d'où le nom signifiant « Tétragonal 1 ». Les paramètres de réseau, à 7,06 GPa pour une concentration de 60%, sont : $a = 11,924 \text{ \AA}$ et $c = 6,266 \text{ \AA}$. Ces paramètres étaient similaires pour différentes séries de données et différents mélanges [6].

La stœchiométrie suggérée est $(N_2)_3(CH_4)_2$, soit une concentration de 60% d'azote, qui se retrouve dans la région de stabilité de T_1 où la phase pure existe. Il est tenu pour acquis que le ratio des volumes des gaz est approximativement égal au ratio molaire ; la stœchiométrie est donc d'une proportion générale dans le mélange. Pour trouver le nombre de molécules probable dans la cellule unité T_1 , il faut considérer que le volume moléculaire de T_1 doit être compris entre les volumes molaires connus des espèces pures. Aldous arriva à un nombre total d'environ 30 molécules par cellule unité pour T_1 , raisonnant que ce le volume de ce ratio était très près de celui d'une proportion idéale de 60% d'azote. La Figure 6.2 illustre les volumes moléculaires en fonction de la pression pour différentes situations de mélanges et pour les espèces pures.

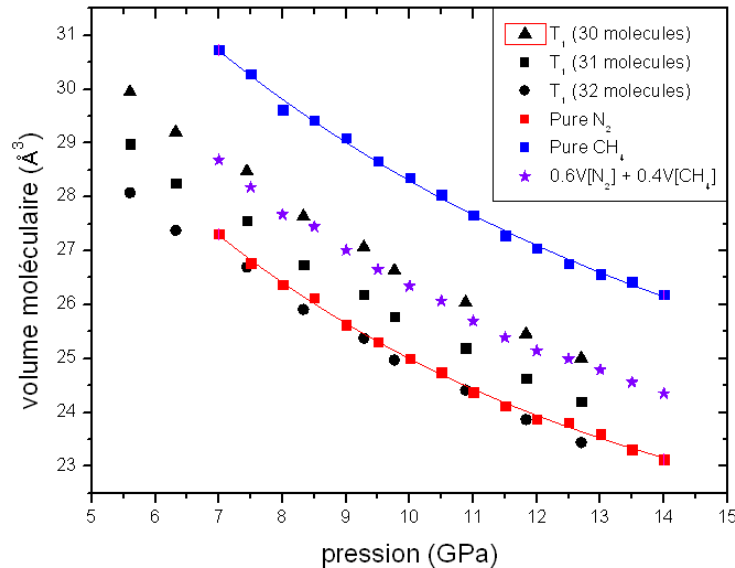


Figure 6.2 : Comparaison des volumes moléculaires d'un échantillon de N_2-CH_4 de 57% (non présenté ici, voir [6]) par rapport à ceux de l'azote pur [70] et du méthane pur [71] (carrés rouges et bleus, respectivement) d'après les données de [6]. Les volumes moléculaires d'un mélange de 60% d'azote et de 40% de méthane sont également affichés (étoiles violettes).

L'analyse des données de drx (via les absences systématiques) a limité le choix du groupe d'espace de T_1 à trois possibilités ($P4_2mn$, $P-4n2$ et $P4_2/mnm$), en accord avec les conclusions de [6]. Toutes les réflexions de diffraction visibles ou absentes étaient prédites et le nombre de réflexions était relativement faible comparé à d'autres solutions suggérées.

6.3 Résultats et discussion

Des diffractogrammes précédemment obtenus au CCRS, en utilisant les mêmes techniques expérimentales que celles utilisées pour les mélanges des gaz nobles (chapitres 4 et 5) ont été considérés dans cette étude. Ces diffractogrammes correspondants à deux échantillons de N_2-CH_4 différents ont été analysés dans FOX. Il s'agit des échantillons NMe 1101 (à une concentration 71% de N_2) et 4702 (à une concentration $\sim 55\%$). Afin d'évaluer la validité des modèles de structures obtenus suite à des simulations dans FOX, différents paramètres sont utilisés pour l'acceptation ou

le rejet d'une solution proposée. D'abord, les distances intermoléculaires doivent être proche de celles des espèces pures (les distances $\text{CH}_4\text{-CH}_4$ et $\text{N}_2\text{-N}_2$ dans le méthane et l'azote dense, respectivement, de $\sim 3 \text{ \AA}$). Notons que les molécules sont gardées intactes : aucun changement physique ne se produit sous la compression. Ensuite, chaque pic du diffractogramme expérimental doit être présent sur le diffractogramme calculé. À l'inverse, si des pics calculés ne sont pas observés, cela peut être dû à des absences accidentelles résultant de la disposition des microcristaux (une orientation préférentielle, par exemple) ou à une trop faible intensité dans le diffractogramme expérimental. Une solution offrant de tels pics (calculés, mais non observés) est viable, sans être idéale. Enfin, une solution dont l'intensité relative des pics calculés s'approche de l'intensité relative des pics observés est favorisée, ce qui se traduit par une fonction de coût faible.

Un point fort important à mentionner est que les intensités relatives des pics de diffraction telles que mesurées peuvent biaiser les résultats des optimisations. En effet, une orientation préférentielle, un échantillon polycristallin non poudreux ou un monocristal peuvent varier grandement les intensités relatives et ainsi s'écarter de celles attendues d'une poudre parfaite [72]. Dans ce dernier cas, toutes les orientations possibles dans l'espace sont échantillonnées et la disposition des atomes ou molécules peut être faite adéquatement. Si une orientation préférentielle est présente, l'intensité n'est plus fiable et les résultats sont incertains. En effet, à partir de chaque diffractogramme plusieurs solutions ont été suggérées, les meilleures de chaque échantillon ont été présentées ici. Il est possible de modéliser une orientation préférentielle dans le modèle, cependant ceci consiste à ajouter des paramètres et par le fait même réduire la fiabilité des résultats.

6.3.1 Échantillon N₂-CH₄ 1101

Le premier diffractogramme considéré est celui de l'échantillon 1101 obtenu à une pression de 7,06 GPa à la température ambiante. Tirés de XRDA, les paramètres de réseau de la structure tétragonale identifiée sont $a = 11,6911 \text{ \AA}$ et $c = 6,1567 \text{ \AA}$. Le groupe d'espace le plus plausible est $P-4n2$. Une des meilleures optimisations FOX du diffractogramme est illustrée à la Figure 6.3.

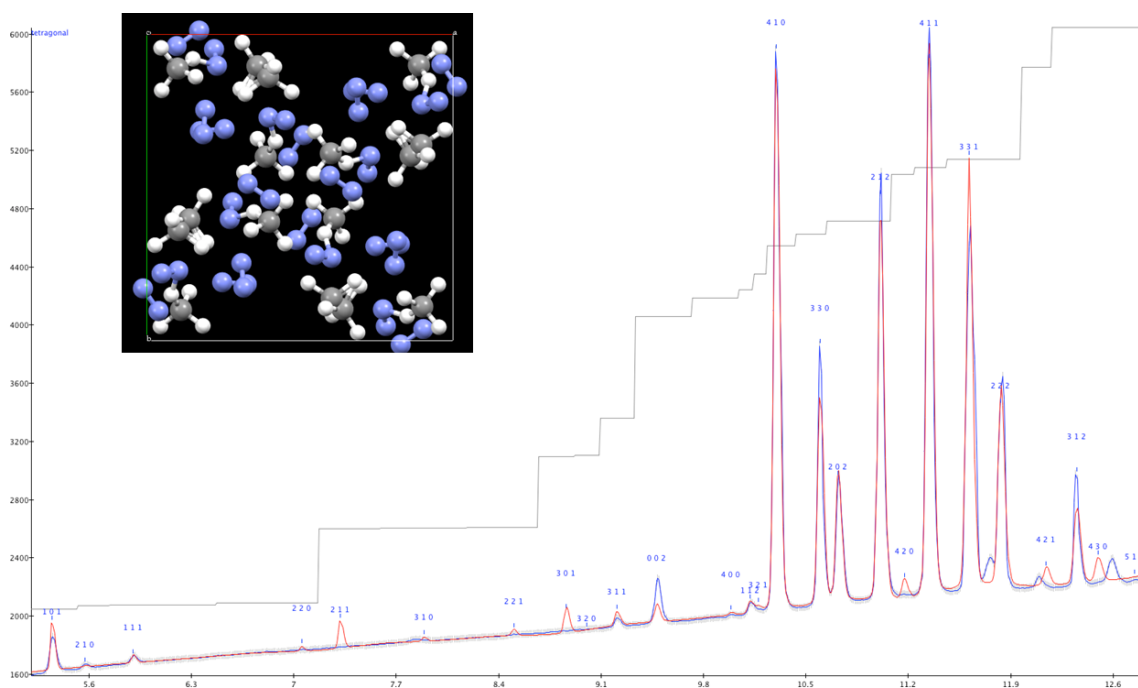


Figure 6.3 : Résultat d'optimisation du patron NMe 1101 dans FOX. Diffractogrammes observé (bleu) et calculé (rouge) dans la région angulaire d'intérêt : $5.2 \leq 2\theta \leq 12.8^\circ$. (Encart) Cellule unité présentant la position des molécules de N₂ (en bleu) et de CH₄ (C en gris et H en blanc) qui donne le diffractogramme calculé.

La Figure 6.3 compare les diffractogrammes calculé à la suite de l'optimisation obtenu dans FOX et celui observé. Il est bon de noter que les régions angulaires (en 2θ) entre $11,7$ et $11,8^\circ$ et entre $12,46$ et $12,8^\circ$ ont été exclues de l'optimisation : les pics présents n'appartiennent pas à T_1 selon XRDA. Chaque pic observé de T_1 est prévu par la solution. Les intensités relatives de la série de pics entre 10 et 12° s'approchent de celles des pics observés. Les intensités relatives calculées

des pics (212) et (331) sont, contrairement aux intensités observées, environ égales. Quelques points faibles de l'optimisation comprennent les intensités élevées des pics (101), (210) et (112) par rapport aux intensités observées. On note également les fortes réflexions (211) et (301) calculées, là où l'observation n'est que bruit de fond. L'encart de la Figure 6.3 illustre la disposition moléculaire (vue selon l'axe c) dans la cellule unité donnant le diffractogramme calculé.

6.3.2 Échantillon N₂-CH₄ 4702

Le second diffractogramme optimisé est celui de l'échantillon NMe 4702 (obtenu en août 2015). La pression de l'échantillon était de 6,6 GPa, et l'analyse dans XRDA identifia une structure tétragonale avec $a = 11,8672 \text{ \AA}$ et $c = 6,2257 \text{ \AA}$. Le groupe d'espace $P-4n2$ est considéré pour les affinements. Une des meilleures optimisations est illustrée à la Figure 6.4.

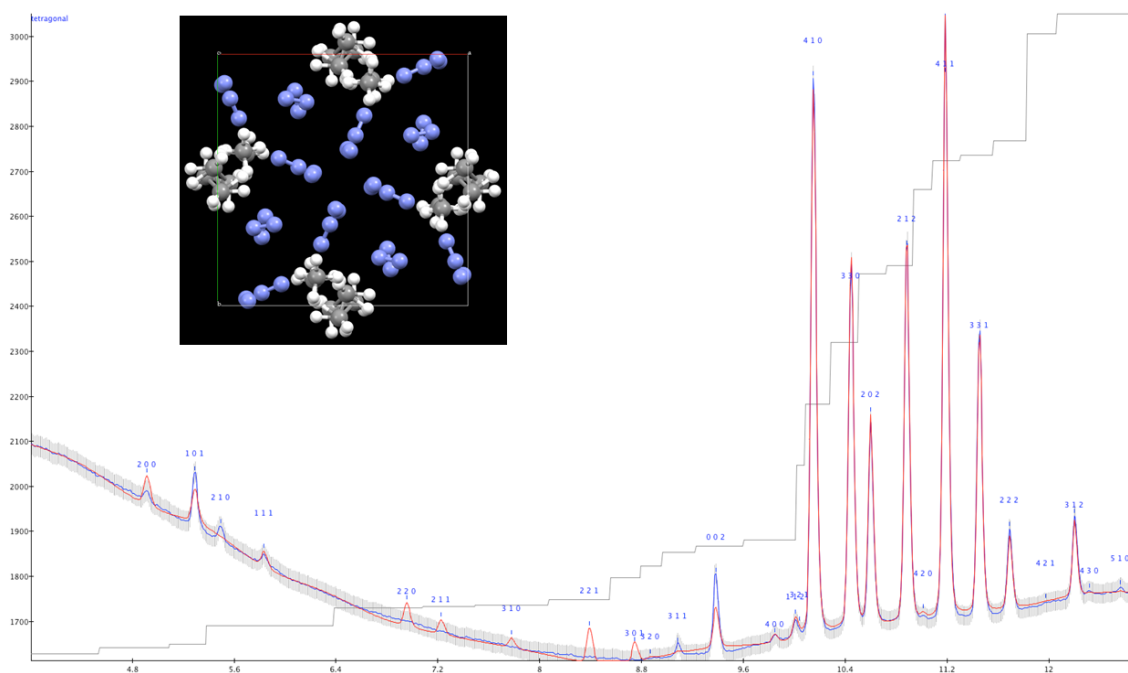


Figure 6.4 : Résultat d'optimisation du patron NMe 4702 dans FOX. Diffractogrammes observé (bleu) et calculé (rouge), dans la région angulaire d'intérêt : $4.0 \leq 2\theta \leq 12.7^\circ$. (Encart) Cellule unité présentant la position des molécules de N₂ (en bleu) et de CH₄ (C en gris et H en blanc).

La Figure 6.4 compare les patrons de diffraction calculé et expérimental pour le N_2-CH_4 4702. On note que, particulièrement dans la région entre 10 et 12° , le profil calculé est virtuellement identique au profil expérimental. À l'inverse, entre $6,9$ et $8,9^\circ$, plusieurs pics sont calculés sans être observés. L'encart de la Figure 6.4 montre la cellule suggérée par l'optimisation vue selon l'axe c . Les dédoublements de la molécule de méthane au niveau des quatre faces de la cellule unité pourraient être expliqués par une incertitude ou une variation de la position actuelle du CH_4 . Le CH_4 pourrait ainsi avoir une minime mobilité dans l'espace, telle une rotation libre (similaire au $I-CH_4$ [6]). L'encart de la Figure 6.4 suggère que des molécules d'azote voisines soient à une distance inférieure à $\sim 3,07 \text{ \AA}$ (la distance minimale N_2-N_2 dans l'azote en phase δ , voir la Figure 6.5). Ceci n'est par contre qu'un résultat de la perspective : la distance N_2-N_2 est de 3.3451 \AA entre ces molécules.

6.3.3 Discussion

Une étape importante de la discrimination d'une solution plausible ou non est la distance inter-moléculaire minimale dans les cellules unités. Celles-ci devraient être supérieures aux distances minimales des espèces pures. La Figure 6.5 illustre les distances minimales mesurées pour du δ -N₂ pur (distance N₂-N₂), du A-CH₄ pur (distance CH₄-CH₄) et pour les solutions suggérées présentées précédemment (distances N₂-N₂ et CH₄-CH₄ à 6,6 et 7,06 GPa).

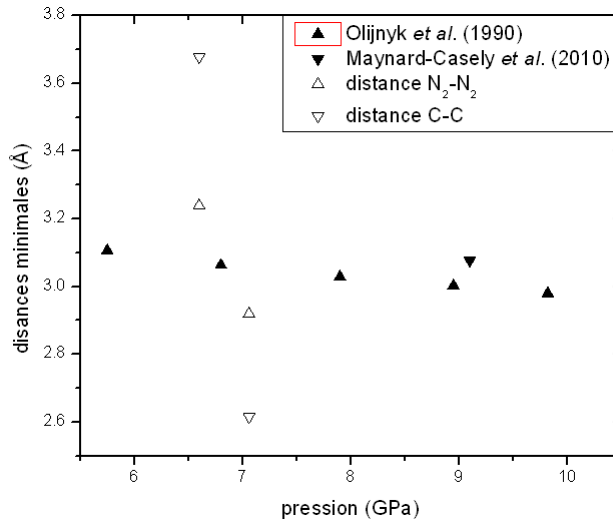


Figure 6.5 : Distances intermoléculaires de différentes solutions FOX comparées aux espèces pures. Triangles pleins droits et inversés : distance N₂-N₂ dans le δ -N₂ d'après les données de Olijnyk *et al.* (1990) [70] (δ -N₂) et distance CH₄-CH₄ dans le A-CH₄ d'après les données de Maynard-Casely *et al.* [73] (A-CH₄), respectivement. Triangles vides droits et inversés : distance N₂-N₂ et distance CH₄-CH₄, respectivement, dans les solutions 1101 (à 7,06 GPa) et 4702 (à 6,6 GPa).

On remarque immédiatement quelques points. Les distances CH₄-CH₄ et N₂-N₂ dans la solution suggérée par FOX pour 4702 (à 6,6 GPa) sont plus élevées que celles des espèces pures, ce qui était désiré. Pour A-CH₄ seule une distance CH₄-CH₄ à 9,1 GPa a pu être tirée de la littérature [73]. Ce point offre la seule comparaison avec l'espèce pure dans cette phase, mais donne une idée de la distance minimale trouvée, considérant que les deux échantillons d'intérêt sont à des pressions dans le domaine d'existence de la phase A. Les distances CH₄-CH₄ et N₂-N₂ pour 1101 (à

7,06 GPa) minimales sont inférieures aux les limites données par les espèces pures. La distance CH₄-CH₄ particulièrement petite est retrouvée au centre de la cellule unité dans le regroupement de quatre CH₄. La solution suggérée semble donc peu probable, malgré la grande correspondance entre les patrons calculés et observés.

Considérant le volume moléculaire des espèces pures et de l'échantillon N₂-CH₄, Aldous avait proposé une cellule unité contenant environ 30 molécules et une stœchiométrie (N₂)₃(CH₄)₂. Les solutions obtenues des optimisations donnaient par contre 32 molécules par cellule unité de stœchiométrie (N₂)₃(CH₄)₁, soit 24 N₂ et 8 CH₄ par cellule unité. Afin de vérifier si cette dernière option a du potentiel, les densités des espèces pures sont tracées à la Figure 6.6. Les densités de T₁ avec 30 et 32 molécules, pour les échantillons 4702 et 1101, y sont comparées.

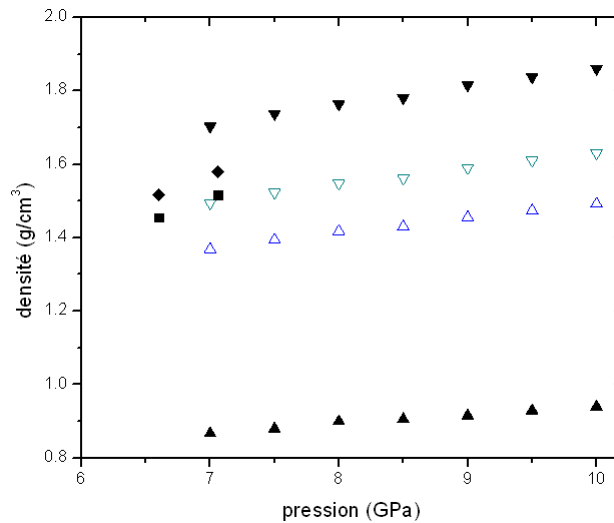


Figure 6.6 : Comparaison des densités du composé T₁ des échantillons 4702 (à 6,6 GPa) et 1101 (à 7,06 GPa) par rapport à celles des espèces pures. Triangles pleins : N₂ (inversés) et CH₄ (droits) purs. Triangles vides : proportions (N₂:CH₄) 3:1 (inversés) et 3:2 (droits). Losanges : 32 molécules (proportion 3:1). Carrés : 30 molécules (proportion 3:2).

Il est souhaité d'avoir une densité pour T_1 comprise entre celles du N_2 pur et de CH_4 pur, ce qui est obtenu. Les triangles vides de la Figure 6.6 représentent différentes proportions d'azote et de méthane, soit 60% (3:2, triangles droits) et 75% (3:1, triangles inversés) d'azote. On remarque que les densités pour 30 molécules des échantillons 4702 et 1101 s'approchent de la « courbe » de 75% de N_2 . De plus, les densités pour 32 molécules sont systématiquement supérieures à ces « courbes », donc supérieures aux densités prévues.

Une hypothèse présente est que T_1 soit une structure déficiente : elle n'aurait pas des sites d'occupation moléculaires (endroits où sont placées les molécules dans les cellules unité de la Figure 6.3 et de la Figure 6.4) complets. Ceci permettrait à T_1 d'exister sur une gamme de concentrations différentes et d'accepter de variables quantités de méthane et (surtout) d'azote. Dans un tel cas, la molécule de CH_4 pourrait varier sa position et ainsi occuper tour à tour chacun des endroits rapprochés indiqués par FOX à la Figure 6.3 et à la Figure 6.4. La proportion globale du composé pourrait ainsi être de 3:2 tel que prévu par Aldous.

Les positions moléculaires trouvées de l'échantillon 4702 (Figure 6.4) semblent donner de bonnes optimisations et remplissent « uniformément » la cellule unité. Ces positions furent imposées à l'échantillon 1101. Le résultat de l'optimisation est présenté à la Figure 6.7. On note une similarité entre cette cellule unité et la cellule unité de 4702 (Figure 6.4).

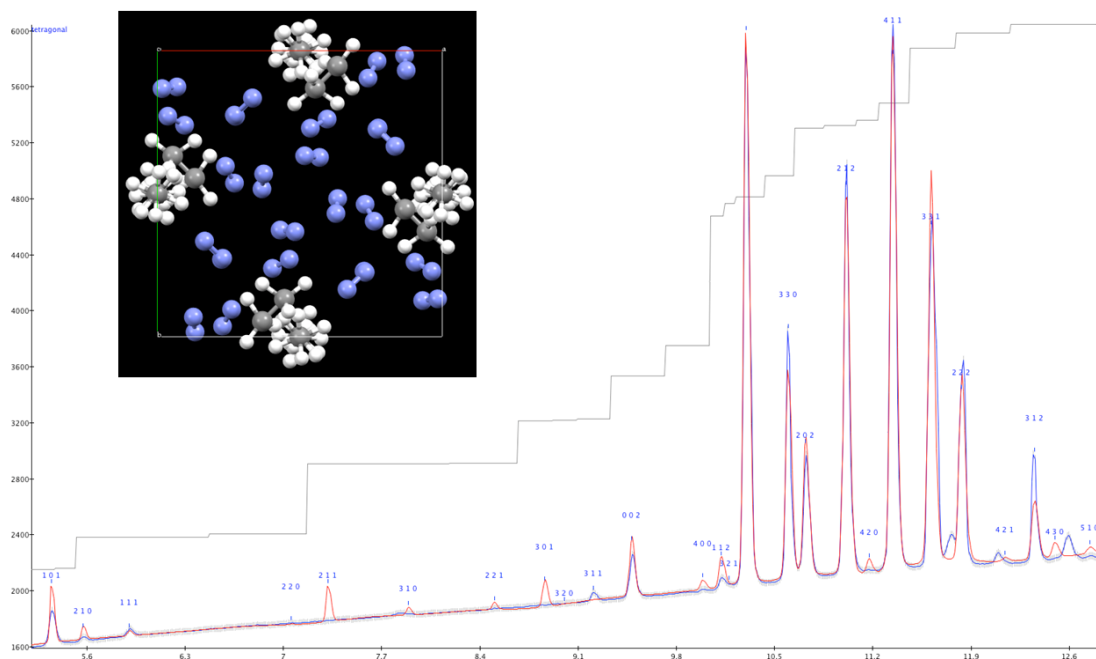


Figure 6.7 : Résultat d'optimisation du patron NMe 1101 dans FOX. Diffractogrammes observé (bleu) et calculé (rouge) dans la région angulaire d'intérêt : $5.2 \leq 2\theta \leq 12.8^\circ$. (Encart) Cellule unité présentant la position des molécules de N₂ (sphères bleues) et de CH₄ (C en gris et H en blanc), qui donne le diffractogramme calculé, avec les positions moléculaires de 4702 utilisées comme point de départ d'optimisation.

Encore une fois, les pics calculés entre 10 et 12° concordent plutôt bien avec les pics observés. On remarque notamment une légère augmentation de l'intensité des pics prévus (non observés) entre 7 et 9°. L'encart présente, tel que pour l'échantillon 4702, des agrégats de CH₄ au niveau des faces de la cellule unité. Le même raisonnement appliqué à l'échantillon 4702 peut s'appliquer ici : les molécules pourraient être sur des points de symétrie permettant une certaine mobilité ou une incertitude de la position exacte.

Les distances minimales CH₄-CH₄ et N₂-N₂ de ce résultat sont comparées à celles des résultats précédents et aux espèces pures à la Figure 6.8. On y remarque que dans cette optimisation, la distance minimale CH₄-CH₄ concorde avec la valeur de l'espèce pure. Par contre, tel que pour la première optimisation, les molécules d'azote voisines se retrouvent trop proches pour donner une plus grande confiance en la solution.

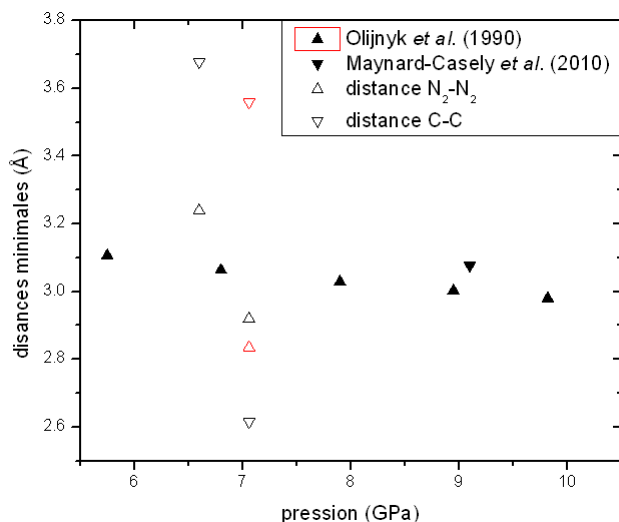


Figure 6.8 : Distances intermoléculaires de différentes solutions FOX comparées aux espèces pures. Triangles pleins droits et inversés : distance N₂-N₂ dans le δ-N₂ d'après les données de Olijnyk *et al.* (1990) [70] (δ-N₂) et distance CH₄-CH₄ dans le A-CH₄ d'après les données de Maynard-Casely *et al.* [73] (A-CH₄), respectivement. Triangles vides droits et inversés : distance N₂-N₂ et distance CH₄-CH₄, respectivement, dans les solutions 1101 (à 7,06 GPa) et 4702 (à 6,6 GPa). Triangles rouges : distances minimales de la dernière optimisation (Figure 6.7).

6.4 Résumé et conclusion

Les résultats préliminaires d'optimisations de deux diffractogrammes obtenus des mélanges N₂-CH₄ (échantillons numéros 1101 à 7,06 GPa et 4702 à 6,6 GPa) ont été présentés. Cette étude non exhaustive nous a permis de tirer de conclusions supplémentaires quant au système binaire N₂-CH₄. Le groupe d'espace $P-4n2$ a été vérifié et considéré pour les optimisations. Chaque solution de structure obtenue donnait une cellule unité contenant 32 molécules, en proportion 3:1, soit 24 molécules de N₂ et 8 molécules de CH₄. Ce nombre de molécules est en accord avec celui proposé par Aldous [6]. Les densités des solutions sont comprises entre celles des espèces pures, ce qui est désirable pour un mélange binaire.

L'optimisation de l'échantillon 4702 calcule tous les pics de drx observés et a des distances minimales N₂-N₂ et CH₄-CH₄ supérieures à celles des espèces pures, ce qui inspire confiance. Malgré cela, le diffractogramme calculé prédit plusieurs pics absents des observations. L'intensité de certains pics prévus (et observés) diffère fortement à bas angles (2θ). Ceci diminue la confiance que l'auteur a en la solution.

Les positions moléculaires suggérées pour l'échantillon 1101 concordent plutôt bien avec le diffractogramme observé. Peu de pics non observés sont prévus, et les intensités correspondent plutôt bien. Le point faible est que les distances minimales intermoléculaires sont inférieures à celles des espèces pures. Les positions moléculaires (dont les distances minimales étaient bonnes) ont été prises comme point de départ pour une seconde optimisation du diffractogramme 1101. La distance minimale CH₄-CH₄ est cette fois-ci supérieure à celles des espèces pures, mais la distance N₂-N₂ laisse encore à désirer.

Afin d'élucider la structure et de trouver les positions moléculaires appropriées dans la cellule unité, de plus amples optimisations (de données idéalement parfaites) sont en cours. D'autres expériences de diffraction de rayons X d'échantillons de différentes proportions de N₂ et de CH₄ sont en cours dans le but d'obtenir les meilleures données possible. Le cas idéal serait d'avoir une poudre parfaite, sans orientation préférentielle, de N₂-CH₄, en phase T₁, remplissant totalement l'enceinte de la CED. Ainsi, tous les pics de diffractions proviendraient assurément de la structure T₁ et toutes les facettes possibles seraient échantillonnées. L'optimisation devrait être facilitée et la détermination de la structure pourrait être faite avec confiance.

7. Résumé, avenues et améliorations futures

Les résultats obtenus lors des expériences au courant des travaux ont été présentés aux Chapitres 4 (Ne-Ar et N₂-Ne-Ar), 5 (He-Ar) et 6 (N₂-CH₄). Les résumés des résultats et conclusions tirées sont énumérés à la section 7. Des suggestions de travaux futurs et d'améliorations aux techniques et méthodes expérimentales sont présentées à la section 7.2. Quelques commentaires finaux concluent la présente thèse à la section 7.3.

7.1 Résumé des résultats

7.1.1 Mélanges Ne-Ar

Les mélanges Ne-Ar se sont avérés de loin les plus variés et les plus intéressants à étudier et analyser, selon l'auteur. Une nouvelle solution solide (nommée Ar*, de structure identique à Ar) est identifiée. L'hypothèse principale pour obtenir la proportion de ~15% de Ne trouvée est d'avoir une substitution d'un atome d'Ar par un atome de Ne dans la cellule unité. Dans un échantillon particulier (Ne-Ar 1xx), l'Ar* est trouvé, de même qu'un réseau analogue, mais de proportions inverses (~85% de Ne) nommé Ne*. Une substitution d'un atome du réseau Ne pour un atome d'Ar est suggérée, mais sans preuve ferme. Une quatrième série de pics d'intérêt (baptisée S₁) est trouvée dans le même échantillon. S₁ est supposé composé de Ne et d'Ar, car ses pics de diffraction sont influencés par la pression ressentie de façon similaire à l'Ar*, au Ne et au Ne*. S₁ disparaissait quand l'échantillon devenait liquide, et se reformait suite à une recristallisation. La structure reste par contre pour le moment encore inconnue et mériterait des enquêtes futures. Il semble donc que,

pour une concentration $\sim 50\%$ et de pressions entre ~ 5 et ~ 15 GPa, le néon et l'argon ne soient pas suffisamment miscibles pour former un composé vdW. De plus amples travaux seraient d'intérêt, dans le but de déterminer (d'abord) s'il est possible de former un composé vdW de Ne et d'Ar, et (ensuite) d'en établir les limites d'existence dans les dimensions pression-concentration.

7.1.2 Mélange N_2 -Ne-Ar

Une mince quantité d'azote fut ajoutée à un mélange Ne-Ar dans l'espoir de faciliter la formation d'un composé vdW. L'échantillon consista par contre en majorité d'azote et de néon, avec de l'argon essentiellement absent, d'après nos résultats. À basses pressions (< 10 GPa), une séparation totale des phases est observée, avec du δ - N_2 et du Ne-cfc ; à partir de ~ 10.2 GPa, un composé N_2 -Ne se formait, entouré d'azote en phase δ ou δ^* . Les spectres Raman indiquent la présence du composé $(N_2)_6Ne_7$ annoncé par Plisson *et al.* (2014) [66]. Le diffractogramme était par contre totalement différent de celui de $(N_2)_6Ne_7$ ou de δ - N_2 ou δ^* - N_2 . La synthèse d'un échantillon semblable afin d'élucider le patron de diffraction pourrait être d'intérêt. L'auteur est d'avis que de tenter une seconde fois l'ajout d'une mince quantité de N_2 dans le mélange Ne-Ar, afin d'en explorer ses effets, serait très intéressant. L'étude de mélanges de trois espèces serait par contre ambitieuse, compte tenu des nombreux paramètres à varier, mais donnerait sans doute d'étonnants résultats.

7.1.3 Mélanges He-Ar

Les mélanges He-Ar à haute pression avaient comme but de former le composé hypothétique d'Ar(He)₂ (annoncé par Cazorla *et al.* (2009) [67]). Quelques échantillons furent préparés, mais la formation du composé fut en vain jusqu'à ~21 GPa. Les mélanges contenant peu d'He au chargement (~33%) n'en démontraient aucune présence ; l'échantillon visant ~67% d'He a montré une séparation totale des phases. Aucune interaction ne fut détectée. La non-observation de la formation d'un composé est potentiellement due à une concentration des échantillons étudiés non compris dans le domaine d'existence du composé Ar(He)₂. De nouvelles expériences nécessitant une modification du montage expérimental et la procédure de chargement des gaz denses sont nécessaires (et en cours au LPSD) afin de déterminer et réaliser les conditions de formations du composé He-Ar.

7.1.4 Composé van der Waals T₁ des mélanges N₂-CH₄

Des « affinements sur tout le patron » ont été effectués sur deux diffractogrammes de N₂-CH₄ dans la région d'existence du composé T₁. Deux solutions ont été obtenues, donnant des cellules unitaire de 32 molécules (24 N₂ et 8 CH₄). La proportion étant située dans le domaine d'existence de la phase T₁, la solution semblait viable. Les densités de ces solutions étaient comprises entre les densités des espèces pures, ce qui était désiré. Les correspondances entre les diffractogrammes observés et calculés, bien que de bonnes qualités, n'étaient pas parfaites. De plus, certaines distances intermoléculaires minimales étaient inférieures à celles des espèces pures. Cette brève étude du système N₂-CH₄ aura permis de réaliser que d'autres considérations sont nécessaires afin d'améliorer la fiabilité des affinements. Par exemple, de la diffraction de rayons X d'une poudre (idéalement parfaite) de T₁ remplissant entièrement la cavité de la CED serait nécessaire pour optimiser

l'affinement et la confiance en les solutions proposées. Encore mieux serait la croissance de monocristaux de T_1 afin de pouvoir déterminer la structure par la diffraction des rayons X. De tels travaux sont en cours au LPSD.

7.2 Améliorations et travaux futurs

Les techniques de laboratoire ne sont jamais parfaites. Elles peuvent par contre être peaufinées pour atteindre de nouveaux sommets et fournir des résultats optimaux. Des améliorations aux montages et techniques mèneraient vers une exploration de l'espace des phases pression-concentration. Le diagramme de phases pourrait par la suite être tracé, illustrant les limites d'existence des phases trouvées.

7.2.1 Améliorations des techniques utilisées

Une des grandes difficultés des expériences était d'obtenir la concentration désirée lors du chargement. Il était mentionné au Chapitre 4 que les échantillons étaient chargés relativement rapidement : la CED était laissée dans la chargeuse à haute densité pour une durée de 15 minutes environ à des fins d'homogénéisations. Une modification au montage est planifiée au LPSD. Plutôt que de charger les espèces d'intérêt successivement dans l'enceinte de la chargeuse et dans la CED, les deux gaz seraient prémélangés et entreposés dans une bouteille à gaz comprimé typique. Cette bouteille serait entreposée au minimum 36 heures afin d'obtenir un mélange le plus proche de la concentration désirée [9]. Après cette attente, la cellule serait placée dans l'enceinte, tel que présentement, et la bouteille contenant les deux espèces sous pression servirait de source de gaz pour le montage.

Une technique possible pour déterminer la concentration des gaz dans la CED est la spectroscopie de masse. Après avoir terminé les études nécessaires (diffraction de rayons X, spectroscopie Raman, etc.) la cellule pourrait être placée dans une enceinte sous vide reliée à un spectromètre de masse sensible, puis être ouverte. Le spectromètre pourrait détecter les éléments présents et donnerait la composition précise de l'échantillon. Connaissant approximativement la nature des éléments étrangers à l'échantillon (acier inoxydable, Be, Re, rubis, etc.) si ceux-ci sont considérés après-coup lors de l'analyse, ils pourraient être ignorés aisément.

Une seconde technique est d'utiliser de la spectroscopie à dispersion d'énergie (« energy dispersive spectroscopy » (EDS) en anglais). Un faisceau de rayons X à haute énergie est envoyé sur l'échantillon, la longueur d'onde des photons X ne devant pas diffracter. Un photon X frappe un électron d'une orbitale interne, où un trou électronique est formé. Un électron d'une orbitale supérieure (à plus haute énergie) peut alors remplir le trou en émettant un photon d'énergie équivalente à la différence énergétique entre les deux orbitales. Le spectre récolté (en fonction de l'énergie des photons détectés) donne la concentration relative des éléments présents avec une précision d'environ 5%.

7.2.2 Poursuite des études sur les échantillons

Une fois que des modifications seront apportées au montage ou qu'une technique de mesure de concentration indépendante de l'effet Raman soit développée, des travaux pourront se poursuivre sur les échantillons présentés. Particulièrement, l'auteur recommande la suite des études sur l'échantillon Ne-Ar 1xx, dans lequel le composé S_1 avait été trouvé. La reproduction du solide (idéalement en phase pure et unique dans la CED) permettrait la détermination de la cellule unité, de la composition stœchiométrique et des limites d'existence. Suivant l'étude à hautes pressions, une ex-

périence cryogénique ou de chauffage laser pourrait être tentée, afin de déterminer le comportement (si le solide existe) à des températures extrêmes. Accessoirement, les phases Ar* et Ne* qui ont été identifiées mériteraient un traitement similaire : les structures et compositions exactes sont pour le moment approximatives et présumées.

Avec la mesure précise de la concentration relative des espèces dans la CED, la construction d'un diagramme de phases plus détaillé peut être tentée. En effet, sans une connaissance des proportions, les structures formées restent sans stœchiométrie déterminée, et leur position sur le diagramme pression-concentration, vague. Augmenter la pression au-delà de 15 GPa permettra de déterminer la région de stabilité de toute phase identifiée ainsi que de, potentiellement, découvrir de nouvelles phases et structures, si elles existent. La difficulté première de cette avenue est la stabilité structurelle du joint métallique contenant l'échantillon entre les enclumes de la CED. Plus la CED est resserrée, plus le diamètre de la chambre de compression diminue, ce qui réduit la taille de l'échantillon. Un petit échantillon est indésirable, car la diffraction dépend alors d'une quantité réduite de matière sous le faisceau. L'intensité des diffractogrammes et spectres Raman (si disponibles) est donc diminuée. Les différents pics deviennent ainsi facilement perdus dans le bruit de fond, ce qui limite l'identification possible.

Parallèlement à la réduction de la taille de l'échantillon, l'augmentation de la pression inflige une grande force unidirectionnelle sur les enclumes de diamant. Tout dépendant de la qualité des enclumes, celles-ci peuvent craquer sous la force transmise par les vis de serrage. Évidemment, plus la pression augmente et plus le risque de craquer une enclume augmente. Dès qu'une enclume est ainsi endommagée, la transmission de force est plus délicate ; le risque de voir le diamant éclater augmente dramatiquement. Une certaine dose de chance est par contre de mise : il nous est arrivé de voir des enclumes endommagées résister à de nombreux chargements et montées et descentes de pressions durant de longues périodes. À l'inverse, une enclume neuve a déjà été éclatée au pre-

mier chargement, rendant la manipulation inutile et impossible. La qualité des diamants utilisés (incluant la pureté) est donc un aspect essentiel de la pression maximale atteignable.

Une fois le diagramme de phases à température ambiante tracé, l'exploration des phases à hautes et basses températures est une avenue viable et d'intérêt : les intérieurs des planètes et des étoiles sont à des températures extrêmement élevées (la température au centre de Jupiter est de l'ordre de 20 000 K) et le vide intersidéral se rapproche du zéro absolu (0 K). Les domaines d'existence des phases et structures identifiées pourront ainsi être explorés selon une autre dimension.

7.3 Commentaires finaux

Malgré des résultats moins concluants que prévus, la présente thèse est (aux meilleures connaissances de l'auteur), le premier rapport d'expériences effectuées sur les systèmes binaires Ne-Ar et He-Ar, exposant la possible faible miscibilité de ces espèces à haute densité. De longues heures furent dédiées à la préparation des échantillons, aux prises de données de diffraction de rayons X au CCRS et à l'analyse de tous les résultats obtenus. À la lueur de ces travaux, les résultats obtenus constituent un pas de plus vers l'avancement des connaissances dans le domaine de la physique aux conditions extrêmes.

8. Références

- [1] P. Loubeyre, R. Le Toullec, J. P. Pinceaux, H. K. Mao, J. Hu, and R. J. Hemley, "Equation of state and phase diagram of solid 4He from single-crystal x-ray diffraction over a large P-T domain," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, no. 14, p. 2272, 1993.
- [2] W. L. Vos, J. A. Schouten, D. A. Young, and M. Ross, "The melting curve of neon at high pressure," *J. Chem. Phys.*, vol. 94, no. 5, p. 3835, 1991.
- [3] C.-S. Zha, R. Boehler, D. A. Young, and M. Ross, "The argon melting curve to very high pressures," *J. Chem. Phys.*, vol. 85, no. 2, p. 1034, 1986.
- [4] E. Gregoryanz, A. F. Goncharov, C. Sanloup, M. Somayazulu, H. Mao, and R. J. Hemley, "High P-T transformations of nitrogen to 170 GPa," *J. Chem. Phys.*, vol. 126, no. 184505, pp. 1–6, 2007.
- [5] H. E. Maynard-Casely, "The new mineralogy of the outer solar system and the high-pressure behaviour of methane," University of Edinburgh, 2009.
- [6] C. Aldous, "Novel van der Waals Compounds in the Nitrogen-Methane Binary System at Room Temperature and High Pressure," Université d'Ottawa, 2010.
- [7] W. L. Vos, L. W. Finger, R. J. Hemley, H. K. Mao, and J. A. Schouten, "A high-pressure van der Waals compound in solid nitrogen-helium mixtures," *Nature*, vol. 358, pp. 46–48, 1992.
- [8] A. Katrusiak, "High-pressure crystallography," *Acta Crystallogr. A.*, vol. 64, no. Pt 1, pp. 135–148, Jan. 2008.
- [9] P. Loubeyre, M. Jean-louis, R. Le Toullec, and L. Charon-Gerard, "High Pressure Measurements of the He-Ne Binary Phase Diagram at 296 K: Evidence for the Stability of a Stoichiometric Ne(He)₂ Solid," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, no. 2, pp. 2–5, 1993.
- [10] R. J. Hemley, G. W. Crabtree, and M. V. Buchanan, "Materials in extreme environments," *Phys. Today*, vol. 62, no. 11, pp. 32–37, 2009.
- [11] M. I. Eremets, A. G. Gavriiliuk, I. A. Trojan, D. A. Dzivenko, and R. Boehler, "Single-bonded cubic form of nitrogen," *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 8, pp. 558–63, Aug. 2004.
- [12] L. F. Lundegaard, G. Weck, M. I. McMahon, S. Desgreniers, and P. Loubeyre, "Observation of an O₈ molecular lattice in the epsilon phase of solid oxygen," *Nature*, vol. 443, no. 7108, pp. 201–4, Sep. 2006.
- [13] R. J. Hemley and H. K. Mao, "New windows on earth and planetary interiors," *Mineral. Mag.*, vol. 66, no. 5, pp. 791–811, Oct. 2002.
- [14] L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, V. B. Prakapenka, and A. M. Abakumov, "Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 Mbar," *Nat. Commun.*, vol. 3, pp. 1163–1167, 2012.
- [15] M. I. Eremets, *High Pressure Experimental Methods*. Oxford: Oxford University Press, 1996, pp. 120–121.

- [16] A. Jayaraman, "Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 55, no. 1, pp. 65–108, 1983.
- [17] J. C. Jamieson, A. W. Lawson, and N. D. Nachtrieb, "New Device for Obtaining X-Ray Diffraction Patterns from Substances Exposed to High Pressure," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 30, no. 11, p. 1016, 1959.
- [18] R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. Dean Barnett, and S. Block, "Pressure Measurement Made by the Utilization of Ruby Sharp-Line Luminescence," *Science (80-.)*, vol. 176, no. 4032, pp. 284–285, 1972.
- [19] A. Van Valkenburg, "Visual Observations of High Pressure Transitions," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 33, no. 1462, pp. 46–47, 1962.
- [20] J. Xu, H. Mao, and R. J. Hemley, "The gem anvil cell: high-pressure behaviour of diamond and related materials," *J. physics. Condens. matter*, vol. 11549, pp. 11549–115552, 2002.
- [21] A. Dewaele, M. Torrent, P. Loubeyre, and M. Mezouar, "Compression curves of transition metals in the Mbar range: Experiments and projector augmented-wave calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 10, p. 104102, Sep. 2008.
- [22] J. A. Schouten, "Recent advances in the study of high-pressure binary systems," *J. physics. Condens. matter*, vol. 7, pp. 469–482, 1995.
- [23] M. Kooi and J. Schouten, "High-pressure Raman investigation of mutual solubility and compound formation in Xe-N₂ and Ne-N₂," *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 18, pp. 12635–12643, Nov. 1999.
- [24] J. A. Schouten, "What is Different in Mixtures? From Critical Point to High Pressures," *Int. J. Thermophys.*, vol. 22, no. 1, pp. 23–40, 2001.
- [25] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, 2001, p. 664.
- [26] R. C. Weast, M. J. Astle, and W. H. Beyer, Eds., *Handbook of Chemistry and Physics*, 64th ed. CRC Press, 1983.
- [27] H. K. Mao, R. J. Hemley, Y. Wu, A. P. Jephcoat, L. W. Finger, C. S. Zha, and W. A. Basset, "High-Pressure Phase Diagram and Equation of State of Solid Helium from Single-Crystal X-Ray Diffraction to 23.3 GPa," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 60, no. 25, pp. 2649–2652, 1988.
- [28] D. Santamaría-Pérez, G. D. Mukherjee, B. Schwager, and R. Boehler, "High-pressure melting curve of helium and neon: Deviations from corresponding states theory," *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 21, p. 214101, Jun. 2010.
- [29] L. Finger, R. Hazen, and G. Zou, "Structure and compression of crystalline argon and neon at high pressure and room temperature," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 39, no. 11, pp. 892–894, 1981.
- [30] R. J. Hemley, C. S. Zha, A. P. Jephcoat, H. K. Mao, L. W. Finger, and D. E. Cox, "X-ray diffraction and equation of state of solid neon to 110 GPa," *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 16, pp. 820–827, 1989.

- [31] R. Boehler, M. Ross, P. Söderlind, and D. Boercker, "High-Pressure Melting Curves of Argon, Krypton, and Xenon: Deviation from Corresponding States Theory," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, no. 25, pp. 5731–5734, Jun. 2001.
- [32] M. Ross, H. K. Mao, P. M. Bell, and J. A. Xu, "The equation of state of dense argon: A comparison of shock and static studies," *J. Chem. Phys.*, vol. 85, no. 2, pp. 1028–1033, 1986.
- [33] P. Loubeyre, R. Letoullec, and J. Pinceaux, "Compression of Ar(H₂)₂ up to 175 GPa: A New Path for the Dissociation of Molecular Hydrogen?," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, no. 9, p. 1360, 1994.
- [34] S. Bernard, P. Loubeyre, and Zérah G., "Phase transition in Ar(H₂)₂: a prediction of metallic hydrogen organized in lamellar structures," *Europhys. Lett.*, vol. 37, no. 7, pp. 477–482, 1997.
- [35] J. A. Ciezak, T. A. Jenkins, R. J. Hemley, M. Elert, M. D. Furnish, W. W. Anderson, W. G. Proud, and W. T. Butler, "Optical and Raman Microspectroscopy of Nitrogen and Hydrogen Mixtures At High Pressures," in *Shock Compression of Condensed Matter*, 2009, pp. 1291–1294.
- [36] P. Hebert, A. Polian, P. Loubeyre, and R. Le Toullec, "Optical studies of methane under high pressure," *Phys. Rev. B*, vol. 36, no. 17, pp. 9196–9201, 1987.
- [37] M. I. M. Scheerboom and J. A. Schouten, "Orientational behavior of solid nitrogen at high pressures investigated by vibrational Raman spectroscopy," *J. Chem. Phys.*, vol. 105, no. 7, p. 2553, 1996.
- [38] D. Schiferl, D. T. Cromer, R. R. Ryan, A. C. Larson, R. LeSar, and R. L. Mills, "Structure of N₂ at 2.94 GPa and 300 K," *Acta Cryst. C*, vol. 39, pp. 1151–1153, 1983.
- [39] D. T. Cromer, R. L. Mills, D. Schiferl, and L. A. Schwalbe, "The Structure of N₂ at 49 kbar and 299 K," *Acta Cryst. B*, vol. 37, no. 1966, pp. 8–11, 1981.
- [40] G. W. Stinton, I. Loa, L. F. Lundegaard, and M. I. McMahon, "The crystal structures of δ and δ^* nitrogen," *J. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 104511, pp. 1–8, 2009.
- [41] W. T. Pennington, "DIAMOND - Visual Crystal Structure Information System," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 32, pp. 1028–1029, 1999.
- [42] G. Bergerhoff and I. D. Brown, "Inorganic crystal structure database," in *Crystallographic Databases*, F. H. Allen, G. Bergerhoff, and R. Siever, Eds. Chester, England: International Union of Crystallography, 1987, pp. 77–95.
- [43] E. Gaillou, J. E. Post, D. Rost, and J. E. Butler, "Boron in natural type IIb blue diamonds: Chemical and spectroscopic measurements," *Am. Mineral.*, vol. 97, pp. 1–18, 2012.
- [44] J. Lee, K. Euh, J. C. Oh, and S. Lee, "Microstructure and hardness improvement of TiC/stainless steel surface composites fabricated by high-energy electron beam irradiation," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 323, no. 1–2, pp. 251–259, Jan. 2002.
- [45] H.-Y. Chung, M. B. Weinberger, J. B. Levine, R. W. Cumberland, A. Kavner, J.-M. Yang, S. H. Tolbert, and R. B. Kaner, "Synthesis of ultra-incompressible superhard rhenium diboride at ambient pressure," *Science*, vol. 316, no. 5823, pp. 436–9, Apr. 2007.

- [46] R. L. Mills, D. H. Liebenberg, J. C. Bronson, and L. C. Schmidt, "Procedure for loading diamond cells with high-pressure gas," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 51, no. 7, p. 891, 1980.
- [47] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 8e ed. Paris: Dunod, 2007, p. 640.
- [48] E. B. Tadmor and R. E. Miller, *Modeling Materials - Continuum, Atomistic and Multiscale Techniques*, 1st ed. Cambridge University Press, 2011, p. 140.
- [49] "Canadian Light Source." [Online]. Available: <http://www.lightsource.ca/>.
- [50] J. S. Smith and S. Desgreniers, "Selected techniques in diamond anvil cell crystallography: centring samples using X-ray transmission and rocking powder samples to improve X-ray diffraction image quality," *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 16, pp. 83–96, 2009.
- [51] A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch, and D. Hausermann, "Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan," *High Press. Res.*, vol. 14, no. 4–6, pp. 235–248, Jan. 1996.
- [52] S. Desgreniers and K. Lagarec, "XRDA: a program for energy-dispersive X-ray diffraction analysis on a PC," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 27, no. pt 3, pp. 432–434, Jun. 1994.
- [53] R. Shirley, "The Crysfire 2002 System for Automatic Powder Indexing User Manual," no. August. The Lattice Press, Guildford, England, pp. 1–37, 2002.
- [54] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, no. 2, pp. 65–71, Jun. 1969.
- [55] "FOX Wiki," 2008. [Online]. Available: <http://fox.vincefn.net/>.
- [56] M. Cardona, Ed., *Light Scattering in Solids I*, 2nd ed. New York, 1983, p. 333.
- [57] E. Hecht, *Optique*, 4e ed. Paris: Peason Education France, 2005, pp. 620–623.
- [58] A. Anderson, Ed., *The Raman Effect, Vol. 1*. Marcel Dekker, Inc., 1971.
- [59] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, 2nd ed. Elsevier, 2003.
- [60] W. Kraus and G. Nolze, "POWDER CELL - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 29, pp. 301–303, 1996.
- [61] B. Chen, A. E. Gleason, J. Y. Yan, K. J. Koski, S. Clark, and R. Jeanloz, "Elasticity, strength, and refractive index of argon at high pressures," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 81, no. 14, pp. 1–5, 2010.
- [62] "OriginLab," 2015. [Online]. Available: <http://www.originlab.com/>.
- [63] J. Laugier and B. Bochu, "CCP14 Tutorials and examples." [Online]. Available: <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/>.

- [64] R. LeSar, S. A. Ekberg, L. H. Jones, R. L. Mills, L. A. Schwalbe, and D. Schiferl, "Raman spectroscopy of solid nitrogen," *Solid State Commun.*, vol. 32, pp. 131–134, 1979.
- [65] S. Buchsbaum, R. L. Mills, and D. Schiferl, "Phase Diagram of N₂ Determined by Raman Spectroscopy from 15 to 300 K at Pressures to 52 GPa," *J. Phys. Chem.*, vol. 88, no. 12, pp. 2522–2525, 1984.
- [66] T. Plisson, G. Weck, and P. Loubeyre, "(N₂)₆Ne₇: A High Pressure van der Waals Insertion Compound," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 113, no. 025702, 2014.
- [67] C. Cazorla, D. Errandonea, and E. Sola, "High-pressure phases, vibrational properties, and electronic structure of Ne (He) ₂ and Ar (He) ₂: A first-principles study," *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 6, p. 064105, Aug. 2009.
- [68] K. H. Lieser and H. Witte, "Untersuchungen in den ternären Systemen Mg-Cu-Zn, Mg-Ni-Zn und Mg-Cu-Ni," *Zeitschrift fuer Met.*, vol. 43, pp. 396–401, 1952.
- [69] V. Favre-Nicolin and R. Cerny, "FOX, 'free objects for crystallography': a modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 35, pp. 734–743, 2002.
- [70] H. Olijnyk, "High pressure x-ray diffraction studies on solid N₂ up to 43.9 GPa," *J. Chem. Phys.*, vol. 93, no. 12, pp. 9–14, 1990.
- [71] I. Nakahata, N. Matsui, Y. Akahama, and H. Kawamura, "Structural studies of solid methane at high pressures," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 302, pp. 359–362, 1999.
- [72] J. I. Langford and D. Louër, "Powder diffraction," *Reports Prog. Phys.*, vol. 59, pp. 131–234, 1996.
- [73] H. E. Maynard-Casely, C. L. Bull, M. Guthrie, I. Loa, M. I. McMahon, E. Gregoryanz, R. J. Nelmes, and J. S. Loveday, "The distorted close-packed crystal structure of methane A," *J. Chem. Phys.*, vol. 133, no. 064504, 2010.