

Étude de solides moléculaires fortement azotés sous conditions extrêmes

Dominique Laniel

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

L'azote polymérique, soit un réseau cubique d'atomes d'azote simplement liés, est un composé ayant un énorme potentiel comme matériau énergétique. Ce dernier est cinq fois plus énergétique que les composés conventionnellement utilisés. Synthétisé sous conditions extrêmes, à une pression de 110 GPa et à une température de plus de 2000 K, l'azote polymérique est métastable jusqu'à seulement 42 GPa. Depuis la confirmation expérimentale de l'azote polymérique, d'importantes recherches ont été lancées afin de déterminer des méthodes alternatives pour obtenir un matériau riche en liens simples entre atomes d'azote qui soit métastable jusqu'aux conditions ambiantes. C'est dans cette optique que s'inscrivent les présents travaux de recherche. Deux composés moléculaires, soit le 5,5'-bis(1H-tétrazolyle)amine (BTA) et le triazoture cyanurique (CTA), des nitrures de carbone fortement azotés, furent étudiés jusqu'à 12.9 et 63.2 GPa, respectivement, dans des cellules à enclumes de diamant. La caractérisation de ces échantillons, au moyen de la diffraction des rayons X et des spectroscopies Raman et infrarouge, a démontré la stabilité du BTA jusqu'à la pression maximale obtenue, tandis qu'une transition de phase aux environs de 30 GPa a été observée pour le cas du CTA.

Déclaration d'originalité

La recherche présentée dans cette thèse est, au meilleur de la connaissance de l'auteur, originale. La contribution des coauteurs aux travaux présentés dans l'article et dans le manuscrit sera explicitée aux sections 4.1 et 4.2.

Remerciements

Cette thèse de maîtrise n'aurait pas pu être possible sans de nombreux appuis et encouragements.

Je tiens en tout premier lieu à remercier mon directeur de thèse, le professeur Serge Desgreniers. Serge, je te remercie de m'avoir soutenu, encouragé et aidé dans tous les projets que j'ai entrepris, que ce soit la rédaction d'articles, des demandes de bourses et la participation à des conférences. Merci pour la confiance que tu as placée en moi, ton bon sens de l'humour et ta grande patience vis-à-vis mon déluge de questions. Très sincèrement, merci pour tout patron.

Je tiens également à remercier Elena Sebastiao, qui a travaillé très fort afin de préparer les échantillons nécessaires à ma thèse, ainsi que pour son ambition à synthétiser de nouveaux composés. Évidemment, cela n'aurait pas été possible sans la supervision du professeur Muralee Murugesu. Un très grand merci à Dr Anguang Hu et Dr Fan Zhang pour les simulations numériques indispensables au succès de cette thèse. Un sincère remerciement aux scientifiques de lignes du Centre canadien de rayonnement synchrotron, soit Drs Ning Chen, Chang-Yong Kim et Weifeng Chen à la ligne HXMA et Dr Ferenc Borondics à la ligne Mid-IR.

Un grand merci à mes collègues et amis du MCD 118, pour créer une atmosphère de bureau propice à la recherche et à la camaraderie. De sincères remerciements au groupe du LPSD, soit Akio Yoshinaka, Shawna Miles et tout particulièrement Laurent Gagné-Dumais, preux partenaire de cours et de recherche durant ces deux belles années.

À mes parents, sans qui rien n'aurait été possible.

Table des matières

CHAPITRE 1 : Introduction	1
Références	5
CHAPITRE 2 : Motivation, aspects théoriques et revue de la littérature	6
2.1 Fondements de la physique des conditions extrêmes.....	6
2.1.1 Qu'est-ce qu'une transition de phase ?.....	7
2.1.2 Équations thermodynamiques décrivant une transition de phase.....	8
2.1.3 Métastabilité des phases.....	12
2.1.4 Équations d'état.....	13
2.2 Prédictions de structures par simulations numériques	14
2.3 Les matériaux énergétiques	16
2.3.1 Bref historique	16
2.3.2 Les quatre classes de matériaux énergétiques	17
2.3.3 Facteurs de considération pour la conception de nouveaux matériaux énergétiques	18
2.3.4 Matériaux énergétiques à forte concentration d'azote.....	19
2.4 Azote polymérique	20
2.4.1 Premières prédictions et propriétés	21
2.4.2 Études à haute pression de l'azote pur	23
2.5 Nitrure de carbone polymérique	26
2.5.1 Nouvelles simulations numériques	27
2.5.2 Autres études portant sur les nitrures de carbone fortement azotés	28
2.5.3 Triazoture cyanurique (CTA).....	30
2.5.4 5,5'-bis(1 <i>H</i> -tétrazolyle)amine (BTA).....	34
Références	35
CHAPITRE 3 : Méthodes expérimentales.....	40
3.1 Préparation des échantillons de nitrure de carbone	40
3.1.1 Triazoture cyanurique (CTA).....	40
3.1.2 5,5'-bis(1 <i>H</i> -tétrazolyle)amine (BTA).....	40

3.2	Cellule à enclumes de diamant	42
3.2.1	Bref historique des cellules à enclumes de diamant.....	42
3.2.2	Échelle de pression	43
3.2.3	Description et principe de base de la CED.....	45
3.3	Enclumes de diamant	48
3.3.1	Spectre d'absorption	48
3.3.2	Géométrie des diamants	51
3.4	Feuillard métallique	53
3.4.1	L'importance du feuillard métallique.....	53
3.4.2	Matériaux utilisés	54
3.4.3	Perçage des feuillets métalliques.....	55
3.5	Luminescence d'une microbille de rubis : jauge de pression	58
3.6	Média de transmission de pression	63
3.6.1	La famille des gaz nobles et autres composés	64
3.6.2	Chargement d'un médium de transmission de pression dans une CED	66
3.7	Chargement d'une cellule à enclumes de diamant.....	67
3.8	Diffraction des rayons X	69
3.8.1	Diffraction des rayons X : principes théoriques	69
3.8.2	Source de rayons X : le rayonnement synchrotron	75
3.8.3	La ligne de lumière 06ID1 ou « Hard X-ray Micro-Analysis » (HXMA) du CCRS	82
3.8.4	Analyse des images de diffraction.....	85
3.9	Spectroscopie Raman	90
3.9.1	Principes théoriques de la spectroscopie Raman.....	90
3.9.2	Montage de spectroscopie micro-Raman	94
3.10	Spectroscopie infrarouge	96
3.10.1	Principes théoriques de la spectroscopie infrarouge.....	97
3.10.2	Montage de spectroscopie infrarouge	98
3.11	Chauffage laser.....	101
	Références	102

CHAPITRE 4 : Résultats et discussion, sous forme d'article et de manuscrit	105
4.1 Dense nitrogen-rich energetic materials: A study of 5,5'-bis(1 <i>H</i> -tetrazolyl)amine	106
4.2 High pressure study of a highly energetic nitrogen-rich carbon nitride, cyanuric triazide.....	122
CHAPITRE 5 : Conclusions	159
Référence	162
Appendice A : Permissions de reproduction	163

Liste des figures

- Figure 1.1 : Molécule de a) BTA ($C_2N_9H_3$) et b) CTA (C_3N_{12})..... 3
- Figure 2.1 : Graphique illustrant la variation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la pression, et ce, pour les phases 1 et 2. À la ligne pointillée, la structure *b* de la phase 2 devient plus favorable énergétiquement. Il y a donc passage de la phase 1 à la phase 2, de structure *a* et *b*, respectivement. Figure inspirée de réf [3]. 10
- Figure 2.2 : Graphique illustrant la variation du volume en fonction de la pression. À la pression de transition de phase, définie par la ligne pointillée, le volume chute de façon discontinue de V_a à V_b . Ceci est représentatif d'une transition de phase du premier ordre. Figure inspirée de réf. [3]..... 11
- Figure 2.3 : Structure de l'azote polymérique. a) La cellule unité cubique corps centré $I2_13$ et b) le réseau polymérique [32]. Adaptées avec permission de Macmillan Publishers Ltd : Nature Materials **3**, 560 (2004), tous droits réservés (2004)..... 22
- Figure 2.4 : Fréquences (exprimées en cm^{-1}) des modes de vibration de l'azote polymérique prédites par simulations en fonction de la pression. Ce ne sont que les modes triplement dégénérés qui sont observables par spectroscopie infrarouge. Tous les modes de vibration sont observables par spectroscopie Raman. Figure adaptée avec permission de T. W. Barbee III, Physical Review B **48**, 13 (1993), droits d'auteur (1993) du American Physical Society..... 23
- Figure 2.5 : En noir, le spectre Raman de l'azote pur à 140 GPa à 300 K et, en rouge, le spectre observé à 1990 K et 110 GPa, conditions obtenues suite au chauffage laser. Ce chauffage cause la disparition de la raie Raman, ou du vibron, N_2 et l'apparition de la raie Raman de l'azote polymérique. Les très intenses raies centrées vers 1400 cm^{-1} sont dues aux diamants de la CED. b) Les traits en noir correspondent aux fréquences prédites pour les modes de vibration [6]; les points de différentes couleurs correspondent aux fréquences de la raie observée pour la phase polymérique en fonction de la pression [32]. Adaptées avec permission de Macmillan Publishers Ltd : Nature Materials **3**, 561 (2004), tous droits réservés (2004)..... 25
- Figure 2.6 : Triaminoguanidium 1-méthyl-5-nitriminotétrazole (TAG-MNT), sel fortement azoté, avec la formule chimique de $C_3H_{12}N_{12}O_2$ 28
- Figure 2.7 : Molécule de tétracyanoéthylène (TCNE), C_6N_4 30
- Figure 2.8 : Cellule unité hexagonale du CTA. La cellule unité contient deux molécules de CTA [4]. doi:10.1088/0953-8984/22/50/505402. © IOP Publishing. Reproduite avec permission de IOP Publishing. Tous droits réservés..... 31

Figure 2.9 : Cellule unité des trois phases possibles du C_3N_{12} obtenue par simulations numériques [4]. a) le CTA b) le tri-tétrazole et c) le CTA polymérique [4]. doi:10.1088/0953-8984/22/50/505402. © IOP Publishing. Reproduite avec permission de IOP Publishing. Tous droits réservés.....	31
Figure 2.10 : Enthalpie relative au CTA (phase sous conditions ambiantes) en fonction de la pression [4]. Vers 8 GPa, le solide formé de molécules de tri-tétrazole devient énergétiquement plus favorable que celui du CTA, et à 30 GPa, un réseau polymérique d'atomes simplement liés devient la structure la plus énergétiquement favorable [4]. doi:10.1088/0953-8984/22/50/505402. © IOP Publishing. Reproduite avec permission de IOP Publishing. Tous droits réservés.....	33
Figure 2.11 : Enthalpie des différentes structures en fonction de la pression [4]. Cette fois, on peut noter qu'à plus haute pression, vers 100 GPa, il y a une transition directe de la structure du tri-tétrazole à la structure polymérique [4]. doi:10.1088/0953-8984/22/50/505402. © IOP Publishing. Reproduite avec permission de IOP Publishing. Tous droits réservés.....	33
Figure 2.12 : Le BTA de structure orthorhombique et du groupe d'espace <i>Pbca</i> , a) cellule asymétrique du BTA et b) la cellule unité étendue du BTA.....	35
Figure 3.1 : Résumé des étapes menant à la synthèse du CTA.	40
Figure 3.2 : Sommaire de la synthèse du BTA monohydraté. Une fois ce composé obtenu, il est nécessaire de dessécher le BTA.....	42
Figure 3.3 : Les différentes couches de la Terre, avec les pressions et températures correspondantes.	44
Figure 3.4 : Représentation d'une CED typique avec les parties importantes identifiées.	45
Figure 3.5 : Photos d'une cellule à enclume de diamant ouverte. a) le piston, l'enclume au centre montée sur un siège de carbure de tungstène, avec trois vis d'alignement et b) le cylindre, avec l'enclume au centre montée sur un siège de béryllium et les quatre vis d'alignement. On voit aussi les quatre trous extérieurs, dans lesquels passent les vis de pression.....	46
Figure 3.6 : L'extérieur d'une cellule à enclumes de diamant ouverte. a) le piston, soit l'entrée des faisceaux lumineux (rayons X, lumière visible et infrarouge) avec une large ouverture de 44.8° permettant ainsi la rotation de la cellule. b) le cylindre, avec un siège en béryllium, minimisant ainsi l'absorption à la sortie du faisceau rayons X. On y voit aussi les quatre vis de pression (les quatre extérieures) en place.	47
Figure 3.7 : La CED avec le piston partiellement entré dans le cylindre.	48

Figure 3.8 : Graphiques de la transmittance dans l'infrarouge des diamants en fonction du nombre d'onde. a) Pour un diamant typique de type I et b) pour un diamant typique de type II. Figure modifiée de la réf. [2]. © 2006 John Wiley & Sons, Ltd.. 50

Figure 3.9 : Enclume de diamant présentant une culasse plate de 500 µm de diamètre et taillée en 16 facettes.. 51

Figure 3.10 : Vue de côté d'une enclume de diamant biseautée avec $A / B > 3$ et $A < 0.6$ mm. L'angle de biseau, θ , est habituellement de 7-8°. Ce type d'enclume permet d'atteindre des pressions beaucoup plus élevées que les enclumes à culasse plate, soit au-dessus de 400 GPa.. 52

Figure 3.11 : Feuillard métallique de rhénium d'une épaisseur de 103 µm, avec une cavité de 98 µm de diamètre percé (ou plus exactement, trépané) au laser pulsé. 53

Figure 3.12 : Montage de perçage au laser pulsé. Les différentes composantes du montage sont annotées : 1) un laser pulsé (300 ps) émettant à 532 nm, 2) un filtre de densité neutre pouvant atténuer le faisceau laser, 3) un miroir dichroïque agissant comme diviseur, permettant à la fois d'envoyer la lumière visible à la caméra et le faisceau laser à la pièce à couper, 4) un objectif 20x à grande distance frontale, focalisant le faisceau laser sur le feuillard, 5) une diode électroluminescente qui illumine le feuillard, 6) un porte-pièce rotateur, avec deux vis d'ajustement de translation, sur lequel est monté le feuillard, 7) un tube contenant des lentilles focalisant la lumière sur l'entrée de la caméra 8) une caméra permettant la visualisation du feuillard lors du perçage, 9) des translateurs x, y, z, sur lesquels sont montées le porte-pièce rotateur et 10) un translateur motorisé, permettant de déplacer les translateurs x, y et z avec une précision de 0.1 µm.. 57

Figure 3.13 : Photo d'une microbille de rubis d'environ 10 µm sur une culasse de 300 µm. 58

Figure 3.14 : Fluorescence du rubis en fonction de la pression, avec les raies R_1 et R_2 indiquées pour le spectre à pression ambiante (0 GPa). Ces spectres proviennent d'un rubis dans du néon (comme médium de transmission de pression), ce qui permet de bonnes conditions quasi-hydrostatiques. La fluorescence du rubis à 20.1 GPa est légèrement plus large, spectralement, que les autres à sa mi-hauteur 59

Figure 3.15 : Schématisation du diagramme d'énergie du rubis. Les électrons sont excités du niveau fondamental aux niveaux 4T_2 , et suite à des pertes d'énergie dues à des processus non radiatifs, les électrons tombent aux niveaux d'énergie 2E . De ces niveaux, les photons correspondants aux raies R_1 et R_2 sont émis lorsque les électrons retournent au niveau d'énergie fondamentale. Image inspirée de la réf. [13]. 60

Figure 3.16 : Fluorescence du rubis dans le cas non hydrostatique (courbe mauve, obtenue sans médium de transmission de pression) et dans le cas quasi-hydrostatique (courbe rose, obtenue

avec le néon comme médium de transmission de pression), à des pressions semblables. Il est évident que la largeur à mi-hauteur de la courbe mauve est plus grande et les raies R_1 et R_2 moins bien séparées. 63

Figure 3.17 : Schéma représentant la différence de chemin optique parcouru par deux ondes de même longueur d'onde, λ . La loi de Bragg indique la relation nécessaire entre la distance interréticulaire d , l'angle entre le faisceau incident et le plan atomique diffuseur θ et la longueur d'onde afin d'avoir de l'interférence constructive..... 70

Figure 3.18 : Illustrations d'un dispositif d'insertion vues du a) côté b) haut. À chaque déviation du faisceau, des photons sont produits. Notons que le déplacement horizontal du faisceau est beaucoup plus prononcé qu'il l'est en réalité. Cette figure est inspirée de la réf. [33]..... 80

Figure 3.19 : Montage de diffraction des rayons X à la ligne HXMA du CCRS. En 1) la fin du tuyau rempli d'hélium (pas présent sur la photo), 2) un tuyau de plomb bloquant la diffusion Compton due au faisceau traversant l'air, 3) un collimateur de 30 μm , 4) un feuillard de rhénium percé d'une micro-ouverture permettant de bloquer tout faisceau secondaire et une fraction de la diffusion Compton, tout en laissant passer le faisceau principal, 5) une CED montée sur un support en aluminium, 6) cinq translateurs et un rotateur, permettant l'alignement et le centrage de la CED, 7) un arrêt de plomb ayant en son centre une diode en silicium et 8) un détecteur planaire MAR3450.. 84

Figure 3.20 : Image de diffraction des rayons X du LaB_6 obtenue par le détecteur MAR3450. Les axes horizontal et vertical représentent les pixels. Les anneaux de Debye sont très bien visibles et uniformes, indiquant une excellente poudre. L'ombre de l'arrêt de plomb et de son support est visible. 86

Figure 3.21 : Schéma illustrant la diffraction provenant d'un échantillon dans une CED. On voit que le faisceau non diffusé est à un angle 2θ de zéro, tandis que les photons diffusés arrivent sur le détecteur à un angle 2θ non nul, augmentant à partir du centre..... 87

Figure 3.22 : Diffractogramme provenant de l'intégration de l'image à la Figure 20. Connaissant la structure (cubique, $Pm-3m$), il est possible d'assigner à chaque raie le hkl correspondant. Les nombres entre parenthèses notés dans le diffractogramme représentent les hkl 88

Figure 3.23 : Montage de spectroscopie micro-Raman, avec les éléments importants numérotés. 1) un objectif 10x, 2) un objectif 50x, 3) une CED montée sur un translateur $x y z$, 4) la caméra permettant la visualisation de l'échantillon, 5) un diaphragme confocal, 6) un filtre passe-haut, bloquant la diffusion Rayleigh et 7) une fibre optique menant la lumière Raman au spectromètre et détecteur. 95

Figure 3.24 : Montage de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. 99

Article « Dense nitrogen-rich energetic materials: A study of 5,5'-bis(1H-tetrazolyl)amine »

Figure 1: (a) Asymmetric unit cell of BTA. (b) Orthorhombic (*Pbca*) unit cell of BTA..... 109

Figure 2: Calculated (dotted line) and experimentally observed (solid line) x-ray diffraction patterns of BTA, at ambient conditions. Vertical tick marks indicate reflection positions for the orthorhombic (*Pbca*) structure of BTA. The inset provides an enlargement of the 6° to 10° range, along the 2θ axis. With the exception of line (312), the *hkl* values are the ones that were used to obtain the lattice parameters. Note that x-ray diffraction patterns are background corrected... 110

Figure 3: X-ray diffraction patterns at selected pressures. An offset on the vertical axis was used to improve clarity. The broad intensity centered at $2\theta \sim 13^\circ$ at 3.0 and 4.5 GPa results from the scattering due to liquid neon, which, upon solidifying, introduces additional lines that are marked by a lozenge (\diamond). Asterisks (*) indicate a rhenium diffraction line. Due to sample thinning, the intensity steadily decreases with pressure. Aside from the Ne peaks, no new peaks arise from the sample, indicating no phase change.....110

Figure 4: The variation of *d*-spacing as a function of pressure for BTA. The smooth and continuous *d*-spacing shifts with pressure, indicating no obvious structural phase change. Points corresponding to the x-ray diffraction lines of neon and rhenium were omitted..... 111

Figure 5: (a) Normalized lattice parameters with respect to pressure. (b) The normalized volume with respect to the pressure, fitted with the third-order Birch-Murnaghan equation of state, yielded $B_0 = 11.8(4)$ GPa and $B_0' = 16(1)$. The data in (a) and (b) were normalized using the lattice parameters ($a_0 = 11.26(1)$ Å; $b_0 = 9.24(1)$ Å; $c_0 = 21.34(1)$ Å) and the volume ($V_0 = 2220.26(3)$ Å³) at ambient pressure, respectively..... 111

Figure 6: Raman spectra of BTA at selected pressures. Overall, the lack of new peaks indicates that there was no phase transition up to the maximum pressure. The sharp and intense Raman line at 1330 cm^{-1} is from the diamond anvils of the DAC.....113

Figure 7: Pressure dependence of Raman shifts of BTA. The smooth and continuous peak displacement indicates no phase change.....114

Figure 8: Raman spectra of the laser heated and non-heated regions of the BTA sample. For clarity, a vertical offset was applied. The Raman spectrum from the non-heated area corresponds to the ambient spectrum of BTA, in spite of the superimposed luminescence. The Raman spectrum recorded on the laser-heated area corresponds likely to a graphitic compound, resulting from the photo-induced decomposition of the BTA sample. Inset: Photomicrograph of a recovered BTA sample. (a) Non-heated BTA and (b) heated BTA; the sample was displaced while heated, thus giving us a dark line instead a spot.....114

Figure 9: Simulations showed that one tetrazole molecule can rotate towards its energy minimization conformation; (a) the initial conformation from the condensed phase at ambient conditions, (b) the intermediate conformation in which the planes of two tetrazoles are perpendicular, (c) the final conformation in which the planes of two tetrazoles are 180°.....114

Matériel supplémentaire

Figure S1: Infrared spectrum of hydrated BTA. Vertical tick marks indicate peak position reported in T. M. Klapötke, P. Mayer, J. Stierstorfer, and J. J. Weigand, *J. Mater. Chem.* **18**, 5248 (2008).....116

Figure S2: Grüneisen parameter as a function of mode frequencies (Raman shifts) for BTA. Lines, drawn as a guide to the eye, indicate two ranges for the values of the Grüneisen parameter. This correlates well with the difference in compression of inter- and intra-molecular vibrational modes, as it is generally the case for molecular crystals.....117

Manuscrit « High pressure study of a highly energetic nitrogen-rich carbon nitride, cyanuric triazide »

Fig. 1: (a) Cyanuric triazide molecule (C_3N_{12}) forming in the solid state a (b) hexagonal unit cell ($P\bar{3}$), containing two molecules. Red and blue circles represent nitrogen and carbon atoms, respectively. (c) Tri-tetrazole molecule, energetically favoured in the solid state from 8 GPa.¹⁴ 127

Fig. 2: Le Bail refinement of CTA x-ray diffraction pattern at ambient conditions. Lattice parameters for the hexagonal unit cell ($P\bar{3}$) are given in Table I. The agreement between the experimental spectrum (black line) and the calculated one (open red circles) is excellent, as confirmed by the small difference between the two spectra (blue line)..... 131

Fig. 3: X-ray diffraction patterns at selected pressures of CTA loaded without a pressure transmitting medium up to 59.2 GPa. The asterisks (*) indicate x-ray diffraction lines from the rhenium gasket. A phase transition is observed between 29.8 and 33.4 GPa, as it can be deduced from the disappearance of three diffraction lines between $2\theta \sim 7.75^\circ$, 11.5° , and 13.75° . Due to sample thinning and the progressive amorphization of the sample, the intensity steadily decreases as a function of pressure. To improve clarity, a baseline was subtracted from the x-ray diffraction patterns and they were plotted with a vertical offset. 132

Fig. 4: The change of d -spacings in CTA loaded without a pressure transmitting medium as a function of pressure. Smooth and continuous d -spacing shift indicate no phase transition up to 33.4 GPa. At this pressure, discontinuity in the d -spacings of CTA is apparent. The dotted line

separates the low pressure and high pressure phase d -spacings. The high pressure phase is stable up to 59.2 GPa..... 133

Fig. 5: Comparison between x-ray diffraction patterns recorded at similar pressures. Red patterns correspond to CTA loaded with Ne and black patterns to CTA without a pressure transmitting medium. Asterisks (*) indicate rhenium (gasket) diffraction lines, while lozenges (\diamond) correspond to Ne diffraction lines..... 134

Fig. 6: Normalized lattice parameters (a) and volume (b) for CTA (hexagonal, $P\bar{3}$) as a function of pressure under different loading conditions. The open symbols are data from CTA loaded with neon as a pressure transmitting medium, while solid symbols represent those from CTA without a pressure transmitting medium. The normalized unit cell volume of CTA studied without a pressure transmitting medium was fitted to the Birch-Murnaghan equation of state (blue line). Values of $B_0 = 15.4(2)$ GPa and $B_0' = 5.0(1)$ were obtained. The compression data in (a) and (b) were normalized using the lattice parameters ($a_0 = 8.770(1)$ Å, $c_0 = 5.993(1)$ Å) and the volume ($V_0 = 399.1(2)$ Å³) at ambient pressure, respectively.. 135

Fig. 7: Raman spectra of CTA at selected pressures. Raman intensities rapidly decrease as a function of pressure due to progressive amorphization of the sample. Between 26.4 and 35.1 GPa, a phase transition occurs and three broad and low intensity Raman bands, marked by short vertical lines, appear. The sharp and intense Raman band centered at ~ 1380 cm⁻¹ originates from the stressed diamond anvil of the DAC. 139

Fig. 8: Pressure dependence of Raman shifts (in cm⁻¹) of CTA. Data points corresponding to the two broad Raman lines originating from the amorphous C=N network are represented by open symbols. A clear phase transition occurs at about 30 GPa. The dotted lines separate the low and high pressure phase of CTA.....140

Fig. 9: Raman spectra of a CTA single crystal loaded in neon. In both panels, red lines correspond to an area on the sample where a 30 s acquisition was recorded. Black lines are spectra for which a 1 s acquisition was obtained, on the same sample but at a different area. The sample was illuminated with the same laser power for each spectrum. Note the Raman band centered at about 1350 cm⁻¹ arises from the stressed diamond anvil. 142

Fig. 10: Raman spectra of laser-heated CTA samples. Small vertical ticks indicate the high pressure phase Raman mode bands of CTA. (a) CTA sample loaded with neon and laser-heated to 1100 K at 37.7 GPa. Upon decompression, at 22.8 GPa and 0.1 MPa, the Raman spectrum from crystalline CTA is not visible. Strong and broad carbon-nitride Raman signal is however

present at 0.1 MPa, indicating decomposition of the sample into an amorphous C=N network. (b) CTA sample loaded with nitrogen, compressed at 42.0 GPa and laser heated. Red and blue spectra, recorded both at 32.1 GPa, correspond to those obtained from the clear (laser-heated) and dark areas of the sample, respectively. This is shown in the inset photomicrograph of CTA, taken with transmission light. The blue and the red circle correspond, respectively, to the dark and the clear area of the sample. The sample was heated once again at 32.1 GPa. The Raman spectrum at 0.1 MPa shows no sign of crystalline CTA, N₂ nor amorphous carbon-nitride, indicating a full decomposition of the sample into amorphous carbon and nitrogen (which was released upon decompression).. 144

Fig. 11: Infrared absorbance spectra of CTA recorded at selected pressures. The intensity of the infrared vibrational bands increases as a function of pressure up to the phase transition (30.7 GPa). Hence, infrared radiation does not induce a degradation of CTA. Arrows indicate the emergence of additional infrared bands at the phase transition. Black and blue spectra represent the low pressure and high pressure phase of CTA, respectively. All spectra are plotted on the same absorbance scale and shifted vertically for clarity. Inset: Photomicrograph of CTA in compressed KBr at 16.4 GPa, inside a DAC. The reference spectra (dotted circle) and the sample spectra (complete circle) were acquired on KBr and CTA, respectively. The ruby microsphere, used for pressure measurement, is located in the bottom left corner of the cavity. For better contrast between KBr and CTA, a monochrome conversion was applied to the coloured photomicrograph.. 146

Fig. 12: Pressure dependence of CTA infrared band wavenumbers (cm⁻¹). The dotted blue line separates the low pressure phase from the high pressure phase. 147

Fig. 13: Selected infrared absorbance spectra of CTA recorded during decompression. Showing a strong hysteresis, the high-pressure phase of CTA is stable down to 13.9 GPa. The back transition is identified by a change in the two main vibration bands (see arrows) as well as a sharp increase in spectrum overall intensity. Black and blue spectra represent the low pressure and high pressure phase of CTA. All spectra are plotted on the same absorbance scale and shifted vertically for clarity... 149

Matériel supplémentaire

Figure S1: Raman spectrum of cyanuric triazide (CTA) at ambient conditions. 19 of the 23 previously identified (S.J. Shearer, G.C. Turrell, J.I. Bryant, and R.L. Brooks III, J. Chem. Phys. **48**, 1138 (1968)) Raman modes are observed, as well as two new vibration modes (238 and 470 cm⁻¹) 154

Figure S2: Infrared spectrum of CTA at ambient conditions. The inset provides an enlargement of the 3000 to 4400 cm^{-1} range. Including combination and overtones, 52 infrared active vibration bands can be observed..... 155

Figure S3: Raman spectra of a single crystal of CTA. The Raman spectrum recorded following a decompression from 18.2 (red spectrum) to 0 GPa (black spectrum) indicates the recovery of the vibrational lines of CTA. This demonstrates that the two Raman lines at 700 and 1630 cm^{-1} are not due to the decomposition of the sample, but rather to a reversible amorphization..... 155

Liste des tableaux

Article « Dense nitrogen-rich energetic materials: A study of 5,5-bis(1*H*-tetrazolyl)amine »

Table I: Structural properties of BTA at ambient pressure. The lattice parameters and their uncertainty were obtained by refining our data using MAUD.....110

Table II: Mode frequencies (in cm^{-1}) of observed Raman lines compared with previously reported spectral lines at ambient pressure. Numerically, calculated vibrational modes (and intensity, in $\text{\AA}^4/\text{amu}$) and their corresponding molecular motion are based on the DFT model described in the text. “—” indicates that the corresponding vibrational mode was not followed as a function of pressure and therefore a Grüneisen parameter was not calculated. (τ , torsional; δ , bending; ω , wagging; ν , stretch)112

Matériel supplémentaire

Table SI: Observed chemical shift (in ppm) of room temperature hydrated BTA with DMSO used as a solvent and TMS as a reference. Values from this work are compared with those previously reported in T. M. Klapötke, P. Mayer, J. Stierstorfer, and J. J. Weigand, *J. Mater. Chem.* **18**, 5248 (2008).....117

Table SII: Mode frequencies (in cm^{-1}) of observed Raman lines compared to those previously reported (T. M. Klapötke, P. Mayer, J. Stierstorfer, and J. J. Weigand, *J. Mater. Chem.* **18**, 5248 (2008)) at ambient pressure. Calculated vibrational mode frequencies (and intensities, in $\text{\AA}^4/\text{AMU}$) and their corresponding molecular motion assignment are based on the DFT model described in the article. ‘—’ indicates that the corresponding vibrational mode was not followed as a function of pressure and therefore a Grüneisen parameter was not calculated.....118

Manuscrit « High pressure study of a highly energetic nitrogen-rich carbon nitride, cyanuric triazide »

Table I: Lattice parameters and hexagonal unit cell volume ($P\bar{3}$, $Z = 2$) of CTA at ambient conditions. Present values were obtained by performing a Le Bail refinement130

Table II: Mode frequencies (in cm^{-1}) and their corresponding molecular motion assignment. Comparison between our work and published experimental results²⁸ are shown. Molecular motion assignments are also based on those found in Ref. 28. ‘>’ denotes a carbon apex of the triazine ring.....137

Matériel Supplémentaire

Table SI: Raman and infrared mode frequencies (in cm^{-1}) and their corresponding molecular motion assignment. Comparison between the present work and published experimental results (Shearer *et al.*) is shown. Molecular motion assignments are also based on those reported in Shearer *et al.* All observed (52) infrared vibration bands are included. '>-' denotes a carbon apex of the triazine ring..... 156

Liste d'acronymes¹

BTA	5,5'-bis(1 <i>H</i> -tétrazolylo)amine (5,5'-bis(1 <i>H</i> -tetrazolylo)amine)
BTATz	bis-tétrazoly laminotétrazine
CCRS (CLS)	Centre canadien de rayonnement synchrotron (Canadian Light Source)
CED (DAC)	Cellule à enclumes de diamant (Diamond anvil cell)
CL-20	Hexanitrohexaazaisowurtzitane
CTA	Triazoture cyanurique (Cyanuric triazide)
HMX	Cyclotétraméthylène-tétranitramine
HXMA	Hard X-ray Micro-Analysis
IR	Infrarouge (Infrared)
PETN	Tétranitrate de pentaérythritol
RDX	Cyclotriméthylènetrinitramine
TAG-MNT	Triaminoguanidium 1-méthyl-5-nitriminotétrazolate
TCNE	Tétracyanoéthylène
TNT	Trinitrotoluène

¹ Les acronymes entre parenthèses sont ceux utilisés en anglais dans l'article et le manuscrit.

CHAPITRE 1 : Introduction

Les matériaux énergétiques regroupent les propulseurs, les pyrotechniques, les explosifs et les carburants. La caractéristique principale de ces matériaux est qu'ils renferment une grande quantité d'énergie chimique. L'énergie chimique est l'énergie libérée ou absorbée par un système lors de formation ou de dissociation de liens atomiques (covalents ou ioniques) [1].

La fabrication et l'utilisation des matériaux énergétiques ne datent pas d'hier. Le tout premier matériau dit énergétique fut le « feu grec », un mélange de sulfure, résine, naphte, poix et oxyde de calcium, développé vers l'an 360 av. J.-C. et utilisé alors comme incendiaire durant la guerre de Troie [2]. Suivant de peu, la découverte de la poudre noire, constituée de salpêtre, soufre et charbon de bois, en Chine ancienne remonte à environ 200 ans av. J.-C. [3,4]. Depuis, une très grande variété de composés ont été développés, ayant souvent comme objectif principal d'accroître l'énergie stockée. L'azote est un élément souvent retrouvé dans les matériaux énergétiques, autant auprès des plus anciens, tel que la nitrocellulose ($C_6H_7(NO_2)_3O_5$) et le nitroglycérine ($C_3H_5N_3O_9$), que des plus récents, comme le RDX ($C_3H_6N_6O_6$), le HMX ($C_4H_8N_8O_8$) et le CL-20 ($C_6N_{12}H_6O_{12}$) [3]. Les recherches récentes démontrent qu'un matériau ayant une très grande proportion d'azote aurait un énorme potentiel pour permettre des matériaux énergétiques encore plus puissants.

Ce qui rend l'azote unique est la grande différence d'énergie chimique entre ses différentes conformations. Le lien triple qui unit les deux atomes d'azote (azote moléculaire) est parmi les plus forts, ayant une énergie de 954 kJ/mol, si fort que cette molécule est souvent

considérée comme inerte. Par ailleurs, un lien simple reliant deux atomes d'azote aurait une énergie d'à peine 160 kJ/mol. Cela implique que le passage d'une liaison simple à une liaison triple libérerait près de 794 kJ/mol, soit environ cinq fois plus d'énergie que le matériau énergétique non nucléaire le plus puissant ! Une question s'impose : est-il possible d'obtenir un composé où les atomes d'azote sont reliés entre eux que par des liens simples ? À ce titre, des simulations numériques faites en 1985 démontrent que, sous haute pression, l'azote pourrait atteindre une telle forme. Ce composé est connu sous le nom d'azote polymérique [5]. Mieux encore, d'autres simulations ont démontré que cette phase, formée à haute pression à partir de l'azote moléculaire (N_2), serait métastable aux conditions ambiantes [6]. En provoquant une transition de sa phase polymérique à son état moléculaire, un composé d'azote polymérique relâcherait alors toute l'énergie chimique stockée. Puisque l'azote moléculaire, composant environ 78% de l'air, est obtenu comme composé final de réaction, l'azote polymérique serait un matériau énergétique « vert », n'étant pas nocif pour l'environnement [7]. Des études expérimentales ont démontré qu'il était possible de synthétiser, sous conditions extrêmes de pression et température, soit $P \sim 110$ GPa et $T \sim 2000$ K, de l'azote polymérique à partir de l'azote moléculaire. Malheureusement, ce composé s'est avéré métastable seulement jusqu'à 42 GPa [8], contrairement à ce qui a été prédit.

La recherche porte maintenant vers des solutions alternatives. Le composé idéal remplirait les quatre critères suivants : 1) avoir une très forte concentration d'atomes d'azote, 2) pouvoir atteindre une structure polymérique, qui, 3) aurait ses atomes d'azotes liés par des liaisons simples, et 4) serait métastable jusqu'aux conditions ambiantes. Des simulations numériques récemment réalisées ont montré que la présence de carbone pourrait aider à

stabiliser la structure polymérique, et ce, jusqu'à pression ambiante [9]. C'est justement sur l'étude à haute pression et haute température de nitrures de carbone fortement azotés que porte ce travail de maîtrise. Nous présenterons les travaux réalisés sur deux composés moléculaires particulièrement prometteurs, soit le 5,5'-bis(1*H*-tétrazolyle)amine (BTA) et le triazoture cyanurique (CTA), dont les composantes moléculaires sont illustrées à la Figure 1.1.

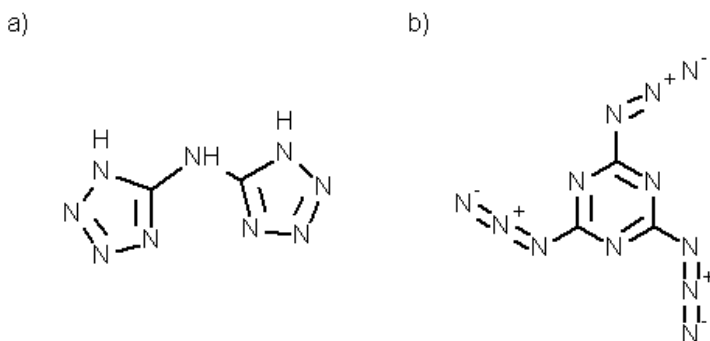


Figure 1.1 : Molécule de a) BTA ($C_2N_9H_3$) et b) CTA (C_3N_{12})

Les conditions de haute pression nécessaires afin de pouvoir synthétiser un réseau polymérique à partir de ces précurseurs moléculaires sont obtenues à l'aide de cellules à enclumes de diamant (CED). Une très petite surface (200-500 μm) des enclumes d'une CED est utilisée afin de comprimer l'échantillon, permettant ainsi d'obtenir des pressions extrêmes à partir de l'application de forces réalisables. Le diamant est le matériau de choix pour cette application, puisqu'il est non seulement très dur, mais aussi transparent sur une large plage du spectre électromagnétique [10]. Cela donne libre accès à l'étude de l'échantillon dans une CED avec des techniques de caractérisation de pointe, telle la spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge ainsi que la diffraction des rayons X. C'est justement ces techniques que nous avons utilisées pour étudier nos composés en fonction de la pression.

C'est techniques de caractérisation permettent de déterminer l'effet de la pression sur un solide et, entre autres, de détecter une transition de phase structurale induite. Les techniques de spectroscopie Raman et de spectroscopie infrarouge renseignent sur l'énergie des modes de vibration tandis que la diffraction des rayons X permet de déterminer la structure atomique d'un solide. Dans les deux cas, une discontinuité des valeurs mesurées (fréquences des modes de vibration ou distances interréticulaires) en fonction de la pression indique le passage à une autre phase cristalline.

Est-il donc possible de provoquer et d'identifier un changement de phase dans le BTA ou le CTA, sous conditions extrêmes ? Une éventuelle nouvelle phase dense dans ces composés moléculaires pourrait-elle être similaire à celle de l'azote polymérique, avec de liens simples reliant les atomes d'azote ? Plus encore, une nouvelle phase serait-elle métastable aux conditions ambiantes ? En appliquant des pressions jusqu'à 12.9 GPa et 63.2 GPa, respectivement, pour le BTA et le CTA, ainsi que des températures de plus de 1000 K, les travaux faits dans le cadre de cette thèse de maîtrise tenteront de trouver réponses à ces questions ambitieuses.

La structure de la thèse sera comme suit. Le Chapitre 2 portera sur les aspects théoriques de la physique sous conditions extrêmes. Une description des matériaux énergétiques y sera faite ainsi qu'une revue de la littérature pertinente ayant trait à l'azote polymérique et les nitrures de carbone. Le Chapitre 3 couvrira les méthodes expérimentales utilisées dans ces travaux de recherche, ainsi que la théorie derrière celles-ci. Le Chapitre 4 constituera les résultats et la discussion de ceux-ci, sous format d'un article et d'un manuscrit

rédigé en vue d'une publication. Nécessairement, l'article et le manuscrit ont été rédigés en anglais. Le Chapitre 5 résumera les résultats présentés dans cette thèse et décrira comment ceux-ci contribuent à la progression de la recherche dans le domaine de la synthèse de matériaux énergétiques sous conditions extrêmes. Enfin, une description des avenues de recherche futures sera exposée.

Références

- [1] R. H. Pettrucci, W. S. Harwood, G. F. Herring et J. D. Madura, *General Chemistry: Principles and Modern Applications* (Pearson Prentice Hall, 2007), p. 79.
- [2] P. Redner, dans *Energ. Mater.* (Taylor and Francis Group, LLC, 2011), pp. 7–35.
- [3] J. C. Oxley, *Energetic Materials* (New Orleans, 2003), pp. 5–6.
- [4] T. Brink, *Green Energetic Materials* (John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, United Kingdom, 2014), p. 1.
- [5] A. McMahan et R. LeSar, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1929 (1985).
- [6] C. Mailhot, L. Yang et A. McMahan, *Phys. Rev. B. Condens. Matter* **46**, 14419 (1992).
- [7] J. Ciezak et B. M. Rice, *POLYMERIC NITROGEN: THE ULTIMATE, GREEN HIGH PERFORMING ENERGETIC MATERIAL*, U.S. Army Research Laboratory (2006), pp. 1–6.
- [8] M. I. Eremets, A. G. Gavriliuk, I. A. Trojan, D. A. Dzivenko et R. Boehler, *Nat. Mater.* **3**, 558 (2004).
- [9] A. Hu et F. Zhang, *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 505402 (2010).
- [10] C. H. Polsky et E. Van Valkenburg, in *Handb. Vib. Spectrosc.* (John Wiley & Sons, Ltd, 2006), pp. 1352–1360.

CHAPITRE 2 : Motivation, aspects théoriques et revue de la littérature

Dans ce chapitre, nous verrons d'abord les principes thermodynamiques d'importance en physique des hautes pressions (< 100 GPa) et des hautes températures (< 2000 K), ou physique des conditions extrêmes. Nous introduirons très brièvement les fondements des simulations numériques permettant la prédiction, sous conditions extrêmes, de structures stables à ces conditions; celles-ci ayant étroitement guidées les expériences réalisées dans le cadre de cette thèse. Ensuite, les matériaux énergétiques seront introduits par un bref historique et nous présenterons les différents types, leurs usages et les facteurs pris en considération lors de leur conception. Nous serons ensuite en mesure de comprendre l'intérêt porté à l'azote polymérique, un matériau énergétique particulier, et nous décrirons ses propriétés exceptionnelles ainsi que les travaux de recherche qui lui ont été consacrés. Entrant dans le vif du sujet de cette thèse, la nécessité d'étudier les nitrures de carbone à forte concentration d'azote sera explicitée. Plus précisément, nous verrons le potentiel de certains d'entre eux, soit le triazoture cyanurique (CTA) et le 5,5'-bis(1*H*-tétrazolyle)amine (BTA).

2.1 Fondements de la physique des conditions extrêmes

Afin de bien comprendre le comportement de matériaux sous conditions extrêmes, il est essentiel de passer en revue certains fondements thermodynamiques. Nous expliquerons ce qu'est une transition de phase et comment déterminer si elle est énergétiquement favorable, les différents types de transition possibles ainsi que le concept de phase métastable.

2.1.1 Qu'est-ce qu'une transition de phase ?

Il existe des transitions de phase que nous remarquons dans la vie tous les jours. Les plus évidentes sont celles permettant le passage aux différents états de la matière, tel que de gazeux à liquide, liquide à solide, gazeux à solide et vice-versa. Par exemple, nous sommes bien familiers avec la molécule H_2O dans chacun de ces états. Lors d'une transition d'un état thermodynamique à un autre, on observe des changements très importants pour ce qui est des propriétés de l'eau, soit sa densité, sa capacité calorifique et ses propriétés mécaniques et optiques. Des transformations plus subtiles existent aussi, telles que la réorganisation atomique, ou changement de structure, permettant le passage d'un état solide à un autre. À ce titre, nous pouvons penser aux 15 phases connues de la glace [1]. On peut aussi prendre en exemple un autre cas frappant, c'est-à-dire celui de la réorganisation spatiale des atomes de carbone lors du passage du graphite au diamant, sous l'influence de température et de pression très élevées. D'autres transitions de phase sont encore plus subtiles; elles ne nécessitent pas une réorganisation des positions atomiques. Par exemple, au-dessous d'une certaine température, un matériau (le fer, par exemple) peut devenir ferromagnétique ou même un supraconducteur sans que la structure cristalline ne change. Il y a, dans ces cas, qu'un changement des propriétés électronique et magnétique du matériau.

Puisqu'il existe une grande variété de transitions de phase, il est important de pouvoir les regrouper par leurs différentes caractéristiques. Les deux grandes catégories de transitions de phase sont celles résultant en une discontinuité du volume ou de l'entropie du matériau et celles provoquant un changement de capacité thermique ou de compressibilité [2]. Notons

qu'un changement externe (variation de pression ou de température, ajout d'impuretés, etc.) provoque les transitions de phase dans un matériau.

2.1.2 Équations thermodynamiques décrivant une transition de phase

Les équations thermodynamiques sont habituellement décrites par deux types de variables d'état : les variables intensives et extensives. Les variables intensives, telles que la température, la pression et la densité sont indépendantes de la taille ou de la quantité de matériau. Elles représentent des propriétés physiques intrinsèques du matériau. Par ailleurs, les variables extensives, comme la masse, le volume et l'entropie dépendent de la taille ou de la quantité de matériau. Ces deux types de variables opèrent en paires (température et entropie, volume et pression, etc.) et peuvent être utilisées afin de représenter des potentiels thermodynamiques, qui eux définissent l'état du système thermodynamique. L'énergie libre (U), l'enthalpie (H), l'énergie libre de Helmholtz (F) et l'énergie de Gibbs (G) sont toutes des énergies constituant des potentiels thermodynamiques.

En combinant les première et seconde lois de la thermodynamique, soit $Q = \Delta U + P\Delta V$ et $Q \leq T\Delta S$, où Q est la chaleur, P est la pression, V le volume, T la température et S l'entropie, dans un contexte de transformation réversible, nous obtenons le critère de stabilité de Gibbs-Duhem [3]:

$$\Delta U + P\Delta V - T\Delta S \leq 0 \quad (1)$$

Cette équation définit la tendance naturelle et spontanée que suivent les processus de nature thermodynamique, telles les transitions de phase. Sachant que le potentiel de Gibbs est représenté par l'équation suivante :

$$G(T, P) = U + PV - TS \quad (2)$$

et que, en prenant la différentielle tout en gardant P et T constants, nous obtenons

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S, \quad (3)$$

ce qui, d'après le critère de stabilité de Gibbs-Duhem, doit être égal ou inférieur à zéro de telle sorte que

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S \leq 0. \quad (4)$$

Les processus thermodynamiques obéissent à cette loi et les transitions de phase ne font pas exceptions. Les transitions de phase font donc passer le matériau d'une phase à plus haute énergie de Gibbs vers une phase à plus basse énergie de Gibbs. Nous verrons, plus en détail, comment cela est réalisé. Reprenons l'équation de Gibbs (4) en ne tenant pas pour acquis que P et T sont constants lors de la différentiation. Nous obtenons alors

$$dG = dU + VdP + PdV - TdS - SdT \quad (5)$$

et, comme $dU = TdS - PdV$, on obtient

$$dG = VdP - SdT. \quad (6)$$

Cette dernière équation nous permet d'obtenir les deux suivantes, en prenant maintenant successivement P et T constants :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \text{et} \quad -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = S \quad (7)$$

Ainsi la variation de l'énergie de Gibbs en fonction de la pression, à température constante, donne le volume alors que la variation de l'énergie de Gibbs en fonction de la température, à pression constante, représente l'entropie. À partir des équations (7), nous pouvons définir une transition de phase du premier ordre (premier ordre puisque nous avons

une dérivée du premier ordre de l'énergie de Gibbs) comme étant une transition où la variation de G en fonction de P à T constante est discontinue pour le volume. Les Figure 2.1 et Figure 2.2 illustrent schématiquement les concepts présentés. À la Figure 2.1, à partir de la pression indiquée par la ligne pointillée, l'énergie de Gibbs est plus faible pour la structure b , correspondant à la courbe noire. Conséquemment, le matériau hypothétique passe de la phase 1, possédant la structure a , à la phase 2, de structure b . Les structures a et b n'ont pas le même volume, puisque la pente définie par la variation de G en fonction de P n'est pas la même. À la pression de transition, indiquée par la ligne pointillée, le volume passe brusquement de V_a à V_b , résultant en une discontinuité, tel qu'illustré à la Figure 2.2. Un analogue peut être décrit avec la seconde équation en (7), qui permet de reconnaître une transition de phase à une discontinuité de l'entropie.

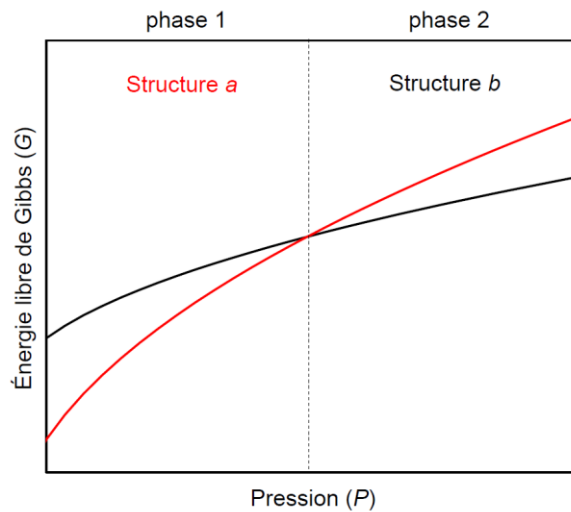


Figure 2.1 : Graphique illustrant la variation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la pression, et ce, pour les phases 1 et 2. À la ligne pointillée, la structure b de la phase 2 devient plus favorable énergétiquement. Il y a donc passage de la phase 1 à la phase 2, de structure a et b , respectivement. Figure inspirée de réf. [3].

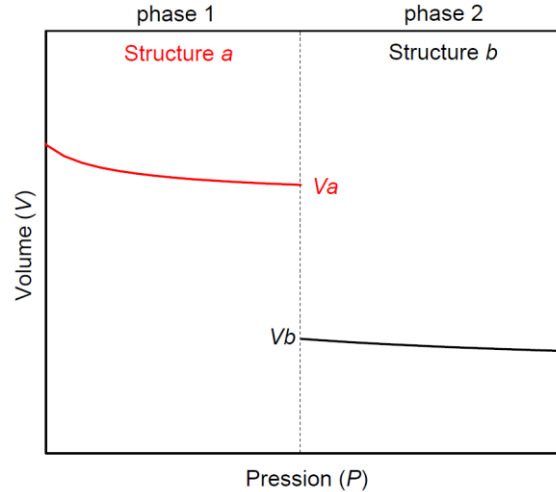


Figure 2.2 : Graphique illustrant la variation du volume en fonction de la pression. À la pression de transition de phase, définie par la ligne pointillée, le volume chute de façon discontinue de V_a à V_b . Ceci est représentatif d'une transition de phase du premier ordre. Figure inspirée de réf. [3].

Comme il n'est pas facile de mesurer l'entropie d'un système, les transitions du premier ordre sont habituellement identifiées par une discontinuité du volume. C'est ainsi que, dans le cadre des travaux faits pour cette thèse, les transitions de phase du premier ordre sont reconnues.

Afin de dépeindre une image complète des transitions de phase, mentionnons qu'il existe des transitions de phase du second ordre, celles-ci étant caractérisées par une discontinuité (ou divergence) de la dérivée seconde de l'énergie de Gibbs. Ces transitions de phase sont distinguées par une discontinuité (ou divergence) de la capacité thermique (à pression constante) et de la compressibilité (à température constante). Nous avons alors :

$$\frac{C_p}{T} = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \text{ et } \kappa_T V = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \quad (8)$$

où C_p et κ_T sont la capacité thermique à pression constante et la compressibilité à température constante, respectivement.

Notons que l'enthalpie a la forme

$$H = U + PV. \quad (9)$$

Il est donc possible de représenter l'énergie de Gibbs en fonction de l'enthalpie soit

$$G = H - TS. \quad (10)$$

Une minimisation de potentiel peut se faire en considérant H au lieu de G , puisque la variation de l'entropie peut être posée à zéro dans ces systèmes idéalisés [4].

2.1.3 Métastabilité des phases

Dans la section précédente, nous avons mentionné que la transition de phase du premier ordre, repérée par une discontinuité du volume, menait vers une phase stable qui représentait un minimum de l'énergie libre de Gibbs. Est-ce que ce minimum d'énergie est nécessairement un minimum absolu ? De plus, est-ce que, nécessairement, dès qu'une phase est énergétiquement favorable, un composé est assuré de subir cette transition ? La réponse à ces deux questions est non. Il peut exister, pour un ensemble fixe de paramètres thermodynamiques, plusieurs minima (locaux) énergétiques, dont un minimum global. Le matériau, afin de passer d'une phase à l'autre, doit se voir accorder une certaine quantité d'énergie, dite énergie d'activation, pour quitter un minimum local afin d'aboutir à une phase de plus basse énergie, par exemple un minimum global [5]. Cette énergie peut être fournie par l'augmentation de la température ou de la pression.

Par des simulations numériques visant à évaluer si, par exemple, une phase synthétisée à haute pression pourrait être métastable jusqu'à pression ambiante, il est possible de calculer l'énergie d'activation nécessaire lorsque sous l'influence de différents paramètres

thermodynamiques. Plus l'énergie d'activation requise est grande, plus cette phase sera stable. Il existe aussi d'autres moyens d'estimer la stabilité d'une phase. Il est possible de se baser sur la force des liens interatomiques et particulièrement sur les liens intermoléculaires afin de déterminer la stabilité d'une phase [4,6].

2.1.4 Équations d'état

Les équations d'état sont des équations qui relient deux variables thermodynamiques ou plus, notamment le volume, la pression, la température ou l'énergie interne. L'équation d'état la plus connue est l'équation caractérisant les gaz parfaits, c'est-à-dire $PV = nRT$, où n est le nombre de mole et R est la constante universelle des gaz parfaits. Dans le domaine de la physique des hautes pressions, une équation d'état souvent utilisée est celle dite de Birch-Murnaghan. Elle relie la pression et le volume au module d'élasticité du matériau (B_0) ainsi que sa dérivée par rapport à la pression ($(dB_0/dP)_T$ ou B_0'), extrapolée à la pression de référence. Grâce à cette équation, il est possible, en ayant plusieurs mesures du volume d'un solide en fonction de la pression, d'obtenir les paramètres B_0 et B_0' . L'équation d'état de Birch-Murnaghan s'écrit comme [7]

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B_0' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\}, \quad (11)$$

où V_0 est le volume à la pression de référence (habituellement la pression ambiante). Cette équation illustre qu'à des pressions suffisamment élevées (de l'ordre d'une centaine de Pa), plus un solide est comprimé, plus ce dernier sera difficile à être davantage comprimé [8]. À des

pressions plus faibles, le volume varie de façon linéaire avec la pression et la formule appropriée pour obtenir le module d'élasticité et sa dérivée est simplement [3]:

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{P=0} \text{ et } B'_0 = \left(\frac{\partial B_0}{\partial P} \right)_{P=0}. \quad (12)$$

Le module d'élasticité et sa dérivée sont des propriétés intrinsèques d'un matériau. Il est utile de connaître ceux des matériaux énergétiques, notamment lors de la conception d'explosifs [9].

2.2 Prédiction de structures par simulations numériques

Les travaux expérimentaux présentés dans cette thèse sont souvent guidés par des simulations numériques faites à partir de premiers principes (*ab initio*). Cette section donne un très bref aperçu des méthodes, approximations et techniques de simulations numériques fréquemment utilisées afin de prédire la structure la plus énergétiquement favorable de matériaux soumis à des conditions extrêmes.

Les simulations numériques ont pour but de palier à la grande complexité liée à la résolution de l'équation de Schrödinger pour le cas d'un système à N particules. Ces simulations ont pour base un ensemble d'approximations permettant de trouver une solution à l'équation de Schrödinger. Le premier théorème de Hohenberg-Kohn affirme que la densité électronique, dépendant uniquement de trois coordonnées spatiales, détermine toutes les propriétés d'un système dans son état stationnaire (stable). Dans cette optique, il est nécessaire de trouver une théorie permettant d'approximer la densité électronique d'un système. À ce titre, la théorie de la fonctionnelle de la densité (« Density functional theory » ou DFT, en anglais), où une fonctionnelle est une fonction d'une fonction, constitue la base de toutes les simulations

numériques rapportées dans cette thèse (sections 2.3.1 [6,10], 2.4 [11], 2.4.1 [4] et 2.4.3 [4]); elle permet l'approximation d'une densité électronique. Par ailleurs, le second théorème de Hohenburg-Kohn définit une fonctionnelle d'énergie qui est minimisée lorsqu'une densité électronique appropriée est approximée. Le lecteur plus curieux peut se référer à l'article original de Hohenburg et Kohn [12] pour en apprendre davantage sur le sujet.

La fonctionnelle d'énergie contenait initialement trois fonctionnelles, soit une pour l'énergie cinétique, une autre pour l'interaction avec un potentiel externe et une dernière pour l'interaction électron-électron. Chacune de ces fonctionnelles peut être calculée au moyen de la densité électronique approximée. Plus récemment, un quatrième terme a été ajouté, soit celui représentant la fonctionnelle d'échange-corrélation. Ce dernier terme est une correction faite aux fonctionnelles d'énergie cinétique et de l'interaction électron-électron. La fonctionnelle d'échange-corrélation peut elle-même être approximée par diverses fonctionnelles. La plus populaire des approximations est celle de la densité locale, qui est fondée sur le modèle d'un gaz d'électrons homogène [13].

Des ensembles de logiciels, tel SIESTA [14], permettent la modélisation de molécules et de solides cristallins grâce à ces multiples approximations et fonctionnelles. Il est alors possible de déterminer, spécifiant les conditions de départ (nombre et type d'atomes, pression, température, etc.) quelle structure sera énergétiquement la plus favorable. Un lecteur plus curieux peut se référer aux multiples livres qui existent sur ce type de simulations numériques [15–17]. Évidemment, ces simulations supposent des conditions idéalisées qui ne sont pas nécessairement représentatives des conditions expérimentales.

Dans la suite de ce chapitre, il deviendra évident que les simulations numériques sont très importantes dans le contexte de la prédiction et de la détermination de structures obtenues sous conditions extrêmes.

2.3 Les matériaux énergétiques

Les matériaux énergétiques sont des matériaux caractérisés par une très grande quantité d'énergie chimique; énergie stockée dans les liens chimiques. Celle-ci peut être relâchée suite à un stimulus [10]. Sous certaines conditions, les matériaux énergétiques réagissent rapidement afin de libérer leur énergie sous forme de chaleur, lumière ou même en projetant des projectiles à très haute vitesse [19]. Suivant un bref historique sur le développement de ces matériaux, nous verrons les distinctions entre les quatre classes principales de matériaux énergétiques, les facteurs pris en considération lors de leur conception ainsi que le grand potentiel des matériaux énergétiques à forte concentration d'azote.

2.3.1 Bref historique

Suivant le feu grec (360 ans avant J.-C.) et la poudre noire (200 ans avant J.-C.), les Chinois mirent au point les premiers matériaux énergétiques à des fins non militaires, soit les artifices. Des minéraux étaient utilisés afin de colorer ou augmenter la luminosité des artifices. Samuel Bacon, en 1249, fit la première étude sérieuse sur les matériaux énergétiques, en examinant la poudre noire [18]. Ce mélange a dominé le domaine des matériaux énergétiques pendant plusieurs centaines. Ce n'est qu'en 1799 que la poudre noire a commencé à être laissée de côté pour alors être remplacée par le fulminate de mercure.

La première véritable révolution dans le domaine des matériaux énergétiques fut celle faisant suite à la découverte de la nitrocellulose et de la nitroglycérine, en 1846 et 1847, respectivement. La nitrocellulose était utilisée comme agent propulsif et la nitroglycérine comme explosif. En 1863 fut développé un matériau maintenant bien connu, le trinitrotoluène (TNT), qui ne fut pas utilisé régulièrement avant le début des années 1900, étant très instable. Le TNT a été utilisé abondamment lors de la Première Guerre mondiale et reste, même à ce jour, le matériau énergétique militaire et industriel le plus important. La Deuxième Guerre mondiale provoqua à nouveau beaucoup de recherche dans le domaine des matériaux énergétiques. Les travaux de recherche ont permis l'utilisation pratique du cyclotriméthylènetrinitramine (RDX), cyclotétraméthylène-tétranitramine (HMX) et du tétranitrate de pentaérythritol (PETN). Depuis cette époque, la majorité des études portent sur l'amélioration et une meilleure compréhension de ces composés [18].

2.3.2 Les quatre classes de matériaux énergétiques

Quatre grandes catégories de matériaux énergétiques peuvent être définies en fonction de l'utilisation que l'on en fait. Ces catégories sont les matériaux pyrotechniques, les explosifs les agents propulseurs (solide ou en poudre) et les combustibles [19]. Les matériaux pyrotechniques, incluant les feux d'artifice, sont conçus pour produire beaucoup de lumière, de gaz et même de fumée [20]. Les explosifs, eux, requièrent une très grande densité énergétique, puisque celle-ci est directement corrélée avec une forte vitesse de détonation ainsi qu'une pression maximale de détonation élevée [21]. D'autres considérations d'importance pour les explosifs sont la quantité de gaz générée ainsi que la chaleur produite [19]. Dans le même

esprit, le critère le plus important pour les agents propulseurs solides, utilisés dans les fusées, est l'impulsion spécifique qu'ils procurent. Afin d'avoir une impulsion spécifique importante, les propriétés de ces matériaux à optimiser sont la chaleur de réaction, une haute température de flamme et un poids moléculaire faible (retrouvé habituellement avec les gaz) pour les produits de réaction. Par ailleurs, pour les agents propulsifs poudreux, utilisés dans les armes à feu, l'énergie spécifique est particulièrement importante, celle-ci dépendant du nombre de moles de gaz et de la température de la flamme produite [21]. Les combustibles, eux, servent à stocker une grande quantité d'énergie qui peut ensuite être convertie en énergie mécanique. De façon générale, il est plus pratique que l'énergie chimique soit relâchée sous forme de chaleur, qui peut être aisément transformée en énergie mécanique.

2.3.3 Facteurs de considération pour la conception de nouveaux matériaux énergétiques

Bien que la performance des matériaux énergétiques soit un facteur très important, d'autres paramètres sont prioritaires. L'aspect le plus important est la stabilité du matériau face à un stimulus, c'est-à-dire la facilité avec laquelle il peut libérer son énergie chimique lorsque soumis à des stimuli. Il est évident qu'un matériau extrêmement énergétique, mais aussi extrêmement instable ne peut pas être utilisé de façon sécuritaire. Le second paramètre d'importance est la stabilité chimique du matériau, soit son altération chimique en fonction du temps, sous conditions particulières (haute ou basse température, haut ou bas taux d'humidité) et conditions normales. Une altération chimique du matériau peut complètement changer ses propriétés, de façon à le rendre imprévisible, et donc dangereux, ou simplement

inutilisable [18]. D'autres facteurs importants sont la compatibilité avec d'autres composés chimiques, l'abondance, la facilité de production et bien sûr la performance [21].

Malheureusement, bien peu de matériaux énergétiques ont été conçus en ayant en tête des préoccupations environnementales. Un composé polynitro-organique particulier, soit le C-NO₂, retrouvé dans plusieurs matériaux énergétiques communs, tels que le HMX, le RDX, le TNT et le hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) a été démontré comme étant toxique, même en faible concentration [22,23]. Des explosifs à base de métaux, tel l'azoture de plomb (Pb(N₃)₂), ne se décomposent pas facilement dans la nature, et sont donc eux aussi dangereux pour l'environnement, tel que démontré dans plusieurs articles [24–26].

Trouver une alternative propre ou verte, tout en remplissant les autres facteurs nécessaires à un bon matériau énergétique, devient impératif. Tel que nous le verrons, les composés à forte concentration d'azote, mais sans groupement polynitro-organique, en plus d'être très énergétiques, semblent être d'excellents choix d'un point de vue environnemental, entre autres pour les applications industriels.

2.3.4 Matériaux énergétiques à forte concentration d'azote

Les matériaux énergétiques à forte concentration d'azote sont des composés sur lesquels ont porté beaucoup de recherche dans les dernières années. Ces matériaux ont une très grande densité d'énergie chimique. Cette énergie est contenue dans les liens simples (160 kJ/mol¹) et doubles (418 kJ/mol) reliant les atomes d'azote. Sous conditions ambiantes, le diazote (N₂), état triplement lié (954 kJ/mol), est le plus stable. Comme il existe une grande

¹ 1 kJ/mol = 6.24 * 10²¹ eV/mol

différence d'énergie entre l'état triplement lié et les états simplement et doublement liés [26], l'énergie qui pourrait être libérée lors d'une transition vers N_2 serait énorme. Le produit final de la réaction étant gazeux (N_2), cela est très favorable pour la conception d'explosifs, de pyrotechniques et d'agents propulseurs. Le diazote, composant déjà environ 78% de l'air, est bien sûr nullement nocif pour l'environnement [27].

Vu l'attrait des matériaux à forte concentration d'azote, plusieurs dizaines de composés ont été synthétisés sous conditions normales [28–32]. Certains de ces composés ont des propriétés particulièrement intéressantes. Le bis-tetrazolylaminotetrazine (BTATz) est un composé insensible à l'impact, non explosif, non pyrotechnique et non inflammable, mais qui peut se décomposer très rapidement et générer une très grande quantité de gaz. Ce gaz relâché peut rapidement déplacer un grand volume d'oxygène, de façon à éteindre d'éventuels feux [33,34]. D'autres composés ont démontré une grande insensibilité, particulièrement face aux décharges électrostatiques, au frottement et aux impacts [26]. Par contre, ces composés ne sont pas de bons candidats pour supplanter les matériaux énergétiques présentement utilisés. Dans la section suivante, nous verrons comment la physique sous conditions extrêmes peut permettre la synthèse de composés fortement azotés très propres, très énergétiques et donc très prometteurs.

2.4 Azote polymérique

L'azote polymérique est un réseau d'atomes d'azote simplement liés ayant une densité énergétique énorme et qui peut être synthétisé moyennant de très hautes température et

pression. Dans les sections suivantes, nous présenterons les propriétés de ce remarquable matériau, ainsi que ses limites.

2.4.1 Premières prédictions et propriétés

Le premier travail sur la synthèse de l'azote polymérique, une étude numérique réalisée en 1985, a permis de démontrer que ce composé pourrait être obtenu à partir de l'azote pur à des pressions inférieures à 100 GPa [35]. D'après ces simulations, à une pression élevée, le cristal d'azote moléculaire n'est plus la conformation la plus énergétiquement favorable et le lien triple existant entre les paires d'atomes d'azote se défait pour laisser place à un réseau d'atomes d'azote simplement liés, c'est-à-dire l'azote polymérique. La transition à la phase prédite implique une diminution du volume atomique de 22% [36]. Tel qu'expliqué à la section 2.2.4, vu l'énorme différence énergétique entre l'état simplement et triplement lié, soit une différence d'environ 794 kJ/mol, l'azote polymérique est cinq fois plus énergétique que le plus puissant des matériaux énergétiques non nucléaires [27]! Pour être utilisable comme matériau énergétique, il est nécessaire de démontrer, d'abord numériquement, que la phase polymérique prédite puisse être récupérée aux conditions ambiantes. Une fois ces études faites, les études expérimentales vaudront la peine d'être faites.

La possibilité de préserver l'azote polymérique aux conditions ambiantes, fut prédite ultérieurement. Dans cette même étude numérique, une structure cubique gauche [10] fut prédite pour l'azote polymérique, structure peu commune n'ayant jamais été observée expérimentalement [37]. Le terme "cubique gauche" fait référence à un angle de torsion entre deux plans d'atomes superposés (angle dièdre) dans une structure cubique. Dans le cas de

l'azote polymérique, cet angle est de -106.8° [10]. La structure cubique gauche (cubique corps centré) de l'azote polymérique fait partie du groupe d'espace $I2_13$, contenant quatre atomes par cellule unité [38]. La Figure 2.3 représente la structure de l'azote polymérique.

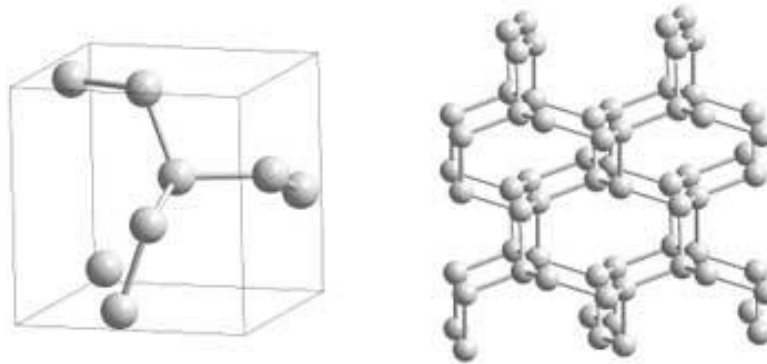


Figure 2.3 : Structure de l'azote polymérique. La cellule unitaire cubique corps centré $I2_13$ et le réseau polymérique [39]. Adaptées avec permission de Macmillan Publishers Ltd : Nature Materials **3**, 560 (2004), tous droits réservés (2004).

Quatre modes de vibration sont prédits pour l'azote polymérique, dont un doublement dégénéré et deux triplements dégénérés. Tous ces modes devraient être visibles par spectroscopie Raman et les deux modes triplement dégénérés seraient aussi détectables par spectroscopie infrarouge [6]. La Figure 2.4 montre les modes de vibration prédits jusqu'à 400 GPa.

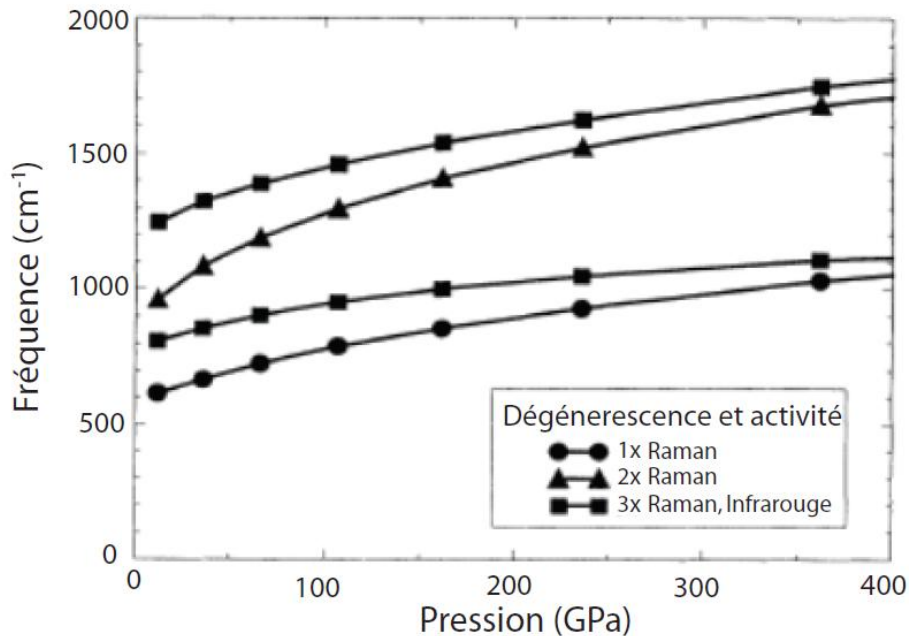


Figure 2.4 : Fréquences (exprimées en cm^{-1}) des modes de vibration de l'azote polymérique prédites par simulations en fonction de la pression. Ce ne sont que les modes triplement dégénérés qui sont observables par spectroscopie infrarouge. Tous les modes de vibration sont observables par spectroscopie Raman. Figure adaptée avec permission de T. W. Barbee III, *Physical Review B* **48**, 13 (1993), droits d'auteur (1993) du American Physical Society.

Vu ces résultats, une forte indication de la synthèse de l'azote polymérique à partir de l'azote moléculaire serait la disparition des raies caractéristiques de N_2 (vers 2320 cm^{-1} aux conditions ambiantes), correspondant au mode d'étirement symétrique de la molécule [40], pour laisser place aux quatre modes de vibration de l'azote polymérique. Il est aussi prédit que ce cristal d'azote polymérique soit diélectrique et transparent [39].

2.4.2 Études à haute pression de l'azote pur

À partir de la prédiction théorique, la course fut lancée. L'azote polymérique doit être synthétisé! Les résultats théoriques [6,10,35] ont généré suffisamment d'intérêt pour que de nombreux expérimentateurs tentent d'obtenir la fameuse phase polymérique [39–44]. Les

recherches ont tôt fait de démontrer que des pressions au-dessous de 100 GPa ne permettent pas de produire l'azote polymérique, contrairement à ce qui avait été prédit. Ces études ont couvert une grande partie du diagramme de phase de l'azote, allant de 10 à 2500 K et de 101.3 kPa à 270 GPa. Le premier composé d'azote non moléculaire n'exhibant plus la raie Raman caractéristique de N_2 a été obtenu à 180 GPa et 80 K [41]. Ce composé, une poudre noire, a une très grande hystérésis et a pu être récupéré à pression ambiante et à basse température. Contrairement aux prédictions faites pour l'azote polymérique, la poudre noire obtenue était amorphe, semi-conductrice et n'avait pas les quatre modes de vibration prédit.

En 2004, l'azote polymérique fut pour la toute première fois synthétisé de façon définitive [39]. En utilisant l'azote pur comme composé de départ, l'azote polymérique a été obtenu à une pression excédant 110 GPa et à une température au-dessus de 2000 K. Ces conditions extrêmes de synthèse ont nécessité l'élaboration de méthodes expérimentales avancées, telles que décrites par les auteurs [39]. La phase nouvellement synthétisée a été caractérisée par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X. Les études en spectroscopie Raman ont révélé la disparition de la raie Raman correspondant au caractère moléculaire du N_2 , à environ 2400 cm^{-1} , et l'apparition d'une autre raie très étroite à 840 cm^{-1} . Cette nouvelle raie correspond bien au mode de vibration le plus faible qui a été prédit pour l'azote polymérique dans réf. [6]. On suppose que les trois autres raies prédites sont d'intensité trop faible pour être observées, notamment en raison de l'intense et large mode de vibration des enclumes de diamant de la CED, centré à $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$. La Figure 2.5 montre bien les résultats obtenus par la spectroscopie Raman.

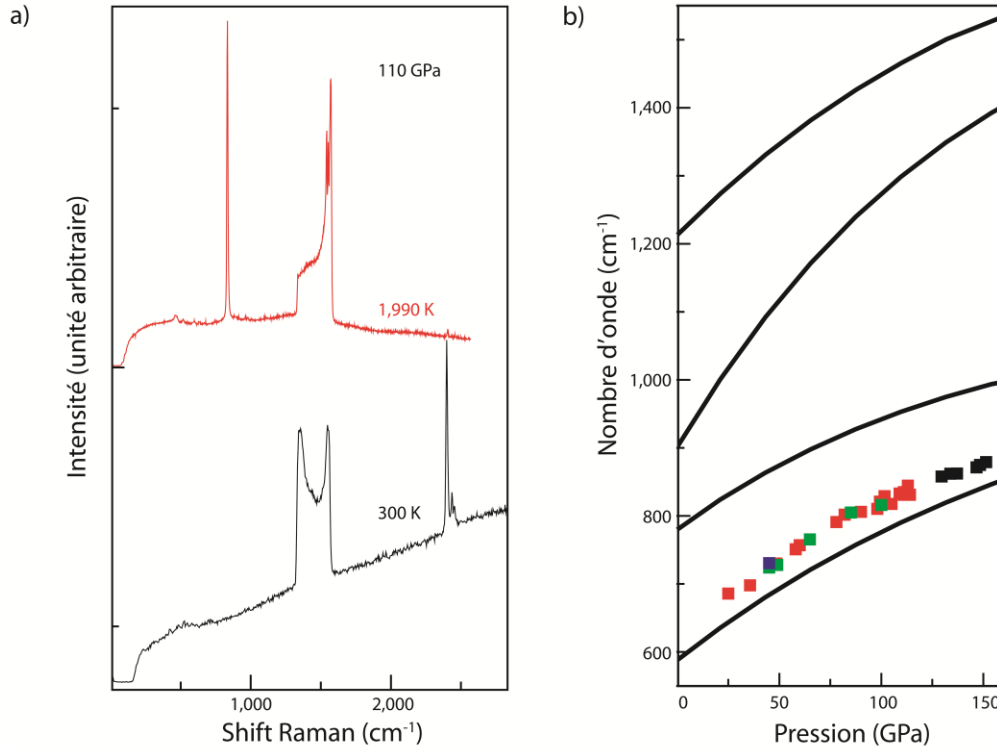


Figure 2.5 : a) En noir, le spectre Raman de l'azote pur à 140 GPa à 300 K et, en rouge, le spectre observé à 1990 K et 110 GPa, conditions obtenues suite au chauffage laser. Ce chauffage cause la disparition de la raie Raman, ou du vibron, N_2 et l'apparition de la raie Raman de l'azote polymérique. Les très intenses raies centrées vers 1400 cm^{-1} sont dues aux diamants de la CED. b) Les traits en noir correspondent aux fréquences prédites pour les modes de vibration [6]; les points de différentes couleurs correspondent aux fréquences de la raie observée pour la phase polymérique en fonction de la pression [39]. Adaptées avec permission de Macmillan Publishers Ltd : Nature Materials **3**, 561 (2004), tous droits réservés (2004).

Bien que contestée par certains [27,45], l'analyse des images de diffraction des rayons X semble bien indiquer que la structure observée est celle prédite, soit structure cubique gauche. Des études plus poussées par le même groupe démontrèrent hors de tout doute, en faisant croître des monocristaux d'azote polymérique, que la phase obtenue est de structure cubique gauche [46]. De plus, les études de diffraction des rayons X ont permis d'estimer un changement de volume de 22% associé au passage de la phase moléculaire à la phase

polymérique [47], correspondant très bien au changement prédit. Finalement, l'azote polymérique observé était bel et bien transparent et possiblement diélectrique.

Malheureusement, les prédictions numériques s'avèrent fausses sur un aspect crucial : l'azote polymérique n'est pas métastable aux conditions ambiantes; il n'existe plus lors de la décompression en dessous de 42 GPa, alors qu'une faible illumination laser provoque un retour à la phase moléculaire. Des tentatives pour récupérer l'échantillon à basse température ont aussi été vouées à l'échec. Suite à la première publication en 2004 [39], différentes équipes de recherche ont obtenu, par la même méthode que celle décrite dans l'article initial, l'azote polymérique, sans toutefois réussir à récupérer cette phase aux conditions ambiantes [39,46–48]. La synthèse d'une phase d'azote polymérique devra alors être obtenue par des moyens autres, tel que l'incorporation d'impuretés au réseau d'atomes d'azote, permettant une plus grande métastabilité de cette phase dense.

2.5 Nitrure de carbone polymérique

La course afin de synthétiser l'azote polymérique et réussir à le récupérer sous conditions ambiantes est loin d'être terminée. Il a été démontré par des simulations qu'il est possible de synthétiser l'azote polymérique sous conditions extrêmes à partir de précurseurs autres que de l'azote pur [11]. Par exemple, le NaN_3 , un azoture métallique, c'est-à-dire un composé formé d'une chaîne de trois atomes d'azote et d'un métal, a déjà été utilisé comme précurseur afin de synthétiser de l'azote polymérique [49]. L'échantillon n'a pas pu être récupéré aux conditions ambiantes, à la suite de sa compression et du traitement à haute température.

Dans cette section, nous verrons que les nitrures de carbone à haute teneur d'azote sont des précurseurs prometteurs qui permettraient peut-être de synthétiser un réseau polymérique simplement lié et métastable aux conditions ambiantes. L'étude aux conditions extrêmes de ces précurseurs est justement l'objet des travaux de recherche présentés dans cette thèse. Nous résumerons certaines recherches faites sur des nitrures de carbone, puis nous introduirons les deux composés étudiés pour le présent projet de thèse, soit le triazoture cyanurique (CTA) et le 5,5'-bis(1*H*-tétrazolylo)amine (BTA).

2.5.1 Nouvelles simulations numériques

Des simulations numériques ont démontré que la présence d'atomes de carbone dans un réseau polymérique d'atomes d'azote pouvait aider à stabiliser davantage la phase polymérique [4]. D'après ces simulations, l'ajout d'atomes de carbone liés aux atomes d'azote permettrait la métastabilité de la phase polymérique jusqu'aux conditions ambiantes. Par contre, il est d'abord pertinent de questionner la densité énergétique des nitrures de carbone à haute densité d'azote. Tel que nous l'avons souligné, la forte majorité de l'énergie chimique de ces composés est stockée dans les liens reliant les atomes d'azote. L'ajout d'atomes de carbone diminue bel et bien la densité énergétique de ces composés, mais à quel point ? Bien que la réponse à cette question varie nécessairement pour chaque composé, il est possible de fixer un ordre de grandeur pour fin de comparaison. Par exemple, un réseau polymérique d'atomes de carbone et d'azote simplement liés, fait à partir du CTA, a un rapport de quatre azotes pour un carbone, la formule moléculaire étant C_3N_{12} . D'après des simulations numériques, un polymère formé de C_3N_{12} aurait une densité énergétique trois fois supérieure à celle d'un explosif très

utilisé, soit le TNT [4]. Les nitrures de carbone polymérique restent donc d'un grand potentiel dans le domaine des matériaux énergétiques.

2.5.2 Autres études portant sur les nitrures de carbone fortement azotés

Quelques nitrures de carbone à forte teneur d'azote ont été étudiés sous haute pression [50–53]. Parmi ces études figurent une série d'expériences faites sur le triaminoguanidium 1-méthyl-5-nitriminotétrazolate (TAG-MNT), illustré à la Figure 2.6 [50].

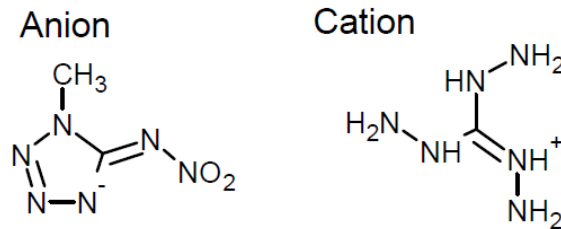


Figure 2.6 : Triaminoguanidium 1-méthyl-5-nitriminotétrazolate (TAG-MNT), sel fortement azoté, avec la formule chimique de $C_3H_{12}N_{12}O_2$.

Ce nitrure de carbone, un sel ayant une formule chimique de $C_3H_{12}N_{12}O_2$, a une haute teneur d'azote et d'hydrogène. Il a été démontré que les atomes d'hydrogène peuvent permettre une très faible sensibilité aux chocs et une grande pression de détonation [11,51], caractéristiques recherchées pour un explosif. Ce dernier a été étudié jusqu'à des pressions au-dessus de 60 GPa au moyen de la diffraction des rayons X et de la spectroscopie Raman et infrarouge.

Ayant au départ une structure triclinique, l'analyse des images de diffraction montre que le TAG-MNT passe par compression vers une autre structure triclinique (avec des valeurs

de paramètres de réseau différents), aux environs de 13 GPa. Par ailleurs, les analyses spectroscopiques ne montrent aucun changement des modes de vibration, indiquant que les mêmes liens interatomiques et intermoléculaires subsistent malgré le fait que la structure cristalline soit légèrement modifiée. Au-dessus de 20 GPa, le TAG-MNT devient progressivement amorphe (perte de la périodicité du réseau cristallin) et à pression encore plus élevée, une décomposition partielle du cristal a été observée, et ce jusqu'à 60 GPa. À cette pression, les modes de vibration du solide initial sont complètement disparus et remplacés par de larges bandes. La décomposition de l'échantillon est confirmée lors de la décompression, puisque les modes de vibration initialement observés ne réapparaissent pas et ce, même à pression ambiante. Un état amorphe et la décomposition de l'échantillon ne sont pas nécessairement à éviter, comme nous le montrerons dans le cas du composé suivant [50].

Le tétracyanoéthylène (TCNE), illustré à la Figure 2.7, n'est pas en soit un composé à très haute concentration atomique d'azote, soit 40%, ayant une formule chimique de C_6N_4 . Il permet tout de même d'observer des résultats forts intéressants. Au-dessus de 14 GPa, le TCNE se décompose et devient amorphe formant ainsi un polymère bidimensionnel composé de C=N. Le spectre Raman de ce polymère amorphe est caractérisé par une large bande centrée autour de 1640 cm^{-1} à 22.8 GPa [54]. Lorsque chauffé (à une température non spécifiée dans l'article) au-dessus de 25 GPa, le TCNE passe à un nitrure de carbone polymérique simplement lié. Cela est déduit à partir de la transparence de l'échantillon, et de la raie Raman visible vers 1377 cm^{-1} , toutes deux caractéristiques du réseau polymérique simplement lié de carbone et d'azote [55]. Ceci démontre que la structure minimisant l'énergie totale est la structure

polymérique simplement liée et qu'une importante barrière d'énergie doit être surmontée afin de pouvoir y accéder. Malheureusement, ce réseau polymérique simplement lié est seulement métastable jusqu'à 10 GPa à température ambiante.

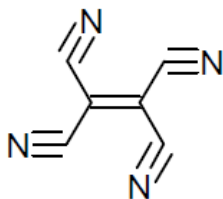


Figure 2.7 : Molécule de tétracyanoéthylène (TCNE), C_6N_4

2.5.3 Triazoture cyanurique (CTA)

Le premier article dans la littérature portant sur le CTA remonte à bien longtemps, soit en 1933, alors que T. C. Sutton rapporta sa structure cristalline [56]. Une structure hexagonale respectant les règles de symétrie du groupe d'espace de $P\bar{3}$ fut obtenue. La Figure 2.8 représente la cellule unité hexagonale du CTA, telle que décrite par les résultats plus récemment publiés [57]. Celle-ci est définie par des paramètres de réseau $a = 8.7456(2)$ Å et $c = 5.8945(3)$ Å et un volume de $V = 390.44(3)$ Å³ aux conditions ambiantes, où chaque cellule unité hexagonale $P\bar{3}$ contient deux molécules de CTA.

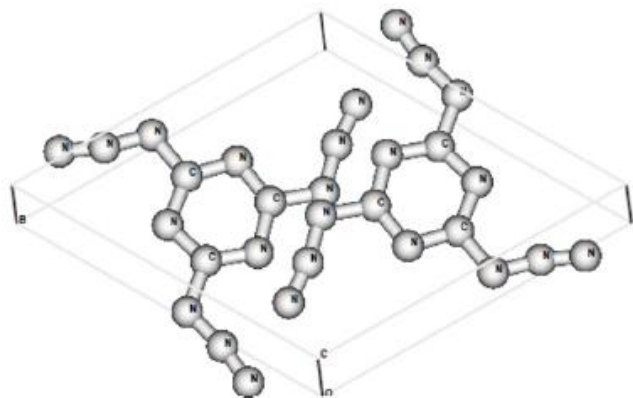


Figure 2.8 : Cellule unité hexagonale du CTA. La cellule unité contient deux molécules de CTA [4]. doi:10.1088/0953-8984/22/50/505402. © IOP Publishing. Reproduite avec permission de IOP Publishing. Tous droits réservés.

Une récente étude numérique approfondie sur le CTA donne lieu à des résultats forts intéressants [4]. Cette étude prédit deux transformations de phase possibles dans le CTA en fonction de la pression. La première transition de phase ferme les « bras » (azotures, N_3) du CTA pour former un tri-tétrazole, tandis que la seconde transition mènerait à un réseau polymérique de carbone et d'azote simplement liés. La Figure 2.9 montre bien cette série de transformations [4].

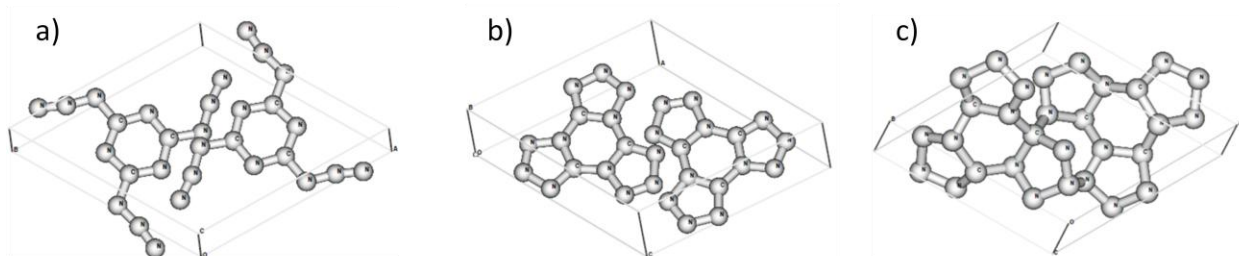


Figure 2.9 : Cellule unité des trois phases possibles du C_3N_{12} obtenue par simulations numériques. a) le CTA b) le tri-tétrazole et c) le CTA polymérique [4]. doi:10.1088/0953-8984/22/50/505402. © IOP Publishing. Reproduite avec permission de IOP Publishing. Tous droits réservés.

Les phases prédites sont déduites à partir de calculs de minimisation d'énergie, brièvement expliqués à la section 2.1. La Figure 2.10 illustre justement la valeur énergétique (enthalpie) de chacune des conformations envisagées du CTA sous pression. Vers 8 GPa, les molécules de tri-tétrazole forme la structure la plus favorable énergétiquement, puis à 30 GPa, le réseau polymérique d'atomes simplement liés le devient. Une transition vers le réseau polymérique implique un changement de volume de 23.1% par rapport au volume initial. Tel que vu à la Figure 2.11, une transition directe (ne nécessitant pas d'énergie d'activation) est prévue vers 100 GPa, entre la phase formée par les molécules de tri-tétrazole et celle polymérique.

La structure prédite du solide moléculaire de tri-tétrazole est hexagonale et respecte les relations de symétrie du groupe d'espace $P\bar{6}$. La structure polymérique, quant à elle, est monoclinique et du groupe d'espace $P2_1$, avec les paramètres de réseau suivants : $a = 6.972 \text{ \AA}$, $b = 4.082 \text{ \AA}$, $c = 6.866 \text{ \AA}$ et $\beta = 117.36^\circ$, et ce, à 80 GPa.

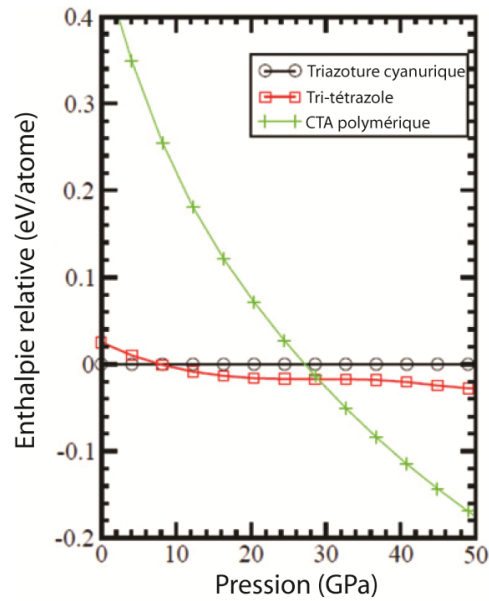


Figure 2.10 : Enthalpie relative au CTA (phase sous conditions ambiantes) en fonction de la pression [4]. Vers 8 GPa, le solide formé de molécules de tri-tétrazole devient énergétiquement plus favorable que celui du CTA, et à 30 GPa, un réseau polymérique d'atomes simplement liés devient la plus énergétiquement favorable [4]. doi:10.1088/0953-8984/22/50/505402. © IOP Publishing. Reproduite avec permission de IOP Publishing. Tous droits réservés.

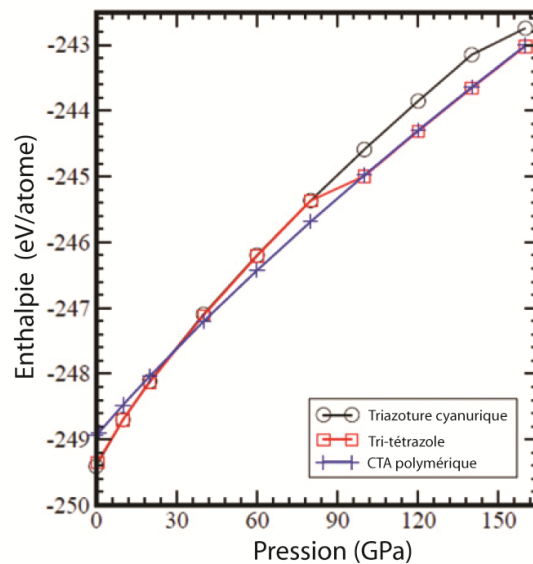


Figure 2.11 : Enthalpie des différentes structures en fonction de la pression [4]. Cette fois, on peut noter qu'à plus haute pression, vers 100 GPa, il y a une transition directe de la structure du tri-tétrazole à la structure polymérique [4]. doi:10.1088/0953-8984/22/50/505402. © IOP Publishing. Reproduite avec permission de IOP Publishing. Tous droits réservés.

Il est aussi prédit que le CTA polymérique soit métastable aux conditions ambiantes et qu'il ait une densité énergétique trois fois plus grande que celle du TNT. Ce sont ces simulations extrêmement prometteuses quant à la synthèse du CTA polymérique qui ont motivé l'étude de ce composé dans le cadre de cette thèse.

2.5.4 5,5'-bis(1*H*-tétrazolyle)amine (BTA)

Le BTA ($C_2H_2N_9$) est un autre composé à forte densité d'azote, avec un rapport azote/carbone de neuf pour deux. Les azotes sont concentrés dans les deux tétrazoles (un tétrazole étant CHN_4), de part et d'autre de l'atome d'azote central, tel que représenté à la Figure 2.12.a). Les composés à base de tétrazoles, et particulièrement les sels [58], sont étudiés sous conditions ambiantes par plusieurs groupes pour leur potentiel comme matériaux énergétiques. Aussi, ceux-ci sont envisagés pour faire des composés pyrotechniques produisant peu de fumée, des générateurs de gaz, des agents propulseurs ainsi que des explosifs [59–62]. Le BTA est un composé qui a déjà été caractérisé (résonance magnétique nucléaire, spectroscopie Raman et infrarouge, diffraction des rayons X) sous conditions ambiantes. Le BTA a une structure orthorhombique du groupe d'espace *Pbca*, avec des paramètres de réseau de $a = 11.109 \text{ \AA}$, $b = 9.227 \text{ \AA}$ et $c = 21.327 \text{ \AA}$. Ses paramètres de détonation sont aussi connus et présentés de façon concise dans un tableau dans la réf. [62]. Le BTA démontre une excellente stabilité à haute température, une haute densité énergétique, une basse sensibilité par rapport aux impacts, aux frottements et aux décharges électriques [62].

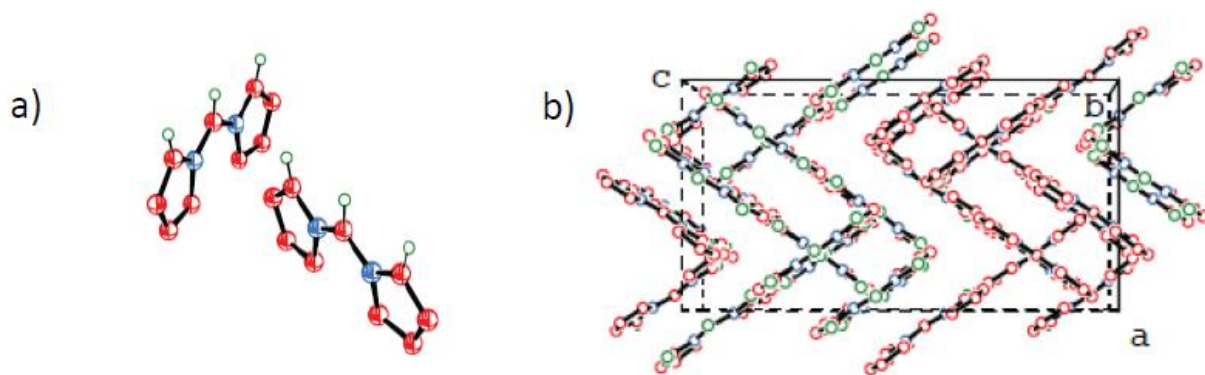


Figure 2.12 : Le BTA de structure orthorhombique et du groupe d'espace $Pbc1$, a) cellule asymétrique du BTA et b) la cellule unité étendue du BTA.

Bien peu de composés à base de tétrazoles ont été étudiés sous haute pression [52,53].

Les propriétés intéressantes du BTA sous conditions ambiantes et le potentiel des nitrures de carbone à forte teneur d'azote à haute pression motivent l'étude de ce composé.

Les résultats obtenus lors de l'étude sous conditions extrêmes du CTA et du BTA seront présentés au Chapitre 4 de cette thèse.

Références

- [1] H. Wilson, M. Wong et B. Militzer, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 151102 (2013).
- [2] P. Papon et P. H. E. Meijer, *The Physics of Phase Transitions* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2006), pp. 1–36.
- [3] A. H. Carter, *Classical and Statistical Thermodynamics* (Prentice Hall, 2001), pp. 136–137.
- [4] A. Hu et F. Zhang, *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 505402 (2010).
- [5] J. K. Johnson, *Fundamentals of Thermodynamics* (University of Pittsburgh, 2013), pp. 1–15.
- [6] T. W. Barbee III, *Phys. Rev. B* **48**, 9327 (1993).
- [7] F. Birch, *J. Geophys. Res.* **57**, 227 (1952).

- [8] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **30**, 244 (1944).
- [9] M. Li, W.-J. Tan, B. Kang, R.-J. Xu et W. Tang, *Propellants, Explos. Pyrotech.* **35**, 379 (2010).
- [10] C. Mailhot, L. Yang et A. McMahan, *Phys. Rev. B. Condens. Matter* **46**, 14419 (1992).
- [11] T. M. Klapötke, *High Energy Density Materials* (Springer, 2007), pp. 85–121.
- [12] P. Hohenburg et W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [13] E. Engel et R. M. Dreizler, *Density Functional Theory* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011), pp. 1–9.
- [14] M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garc, J. Junquera, P. Ordej et S. Daniel, *J. Physics. Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
- [15] J. Keller et J. L. Gázquez (eds.), *Density Functional Theory* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1983), 301 pp.
- [16] D. S. Sholl et J. A. Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction* (Wiley-VCH Verlag, 2009), 223 pp.
- [17] E. Engel et R. M. Dreizler, *Density Functional Theory* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011), 531 pp.
- [18] P. Redner, *Energetic Materials* (Taylor and Francis Group, LLC, 2011), pp. 7–35.
- [19] J. C. Oxley, *Energetic Materials* (New Orleans, 2003), pp. 5–6.
- [20] T. Brink, *Green Energetic Materials* (John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, United Kingdom, 2014), p. 1.
- [21] H. H. Krause, *Energetic Materials* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005), pp. 1–23.
- [22] P. Y. Robidoux, P. Gong, M. Sarrazin, G. Bardai, L. Paquet, J. Hawari, C. Dubois et G. I. Sunahara, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **58**, 300 (2004).
- [23] P. Y. Robidoux, G. I. Sunahara, K. Savard, Y. Berthelot, S. Dodard, M. Martel, P. Gong et J. Hawari, *Environ. Toxicol. Chem.* **23**, 1026 (2004).
- [24] G. Geisberger, T. M. Klapötke et J. Stierstorfer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4743 (2007).

- [25] M. H. V. Huynh, M. A. Hiskey, T. J. Meyer et M. Wetzler, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **103**, 5409 (2006).
- [26] M. B. Talawar, R. Sivabalan, T. Mukundan, H. Muthurajan, A. K. Sikder, B. R. Gandhe et A. S. Rao, *J. Hazard. Mater.* **161**, 589 (2009).
- [27] J. Ciezak et B. M. Rice, *POLYMERIC NITROGEN: THE ULTIMATE, GREEN HIGH PERFORMING ENERGETIC MATERIAL*, U.S. Army Research Laboratory (2006), pp. 1–6.
- [28] D. L. Boger, R. P. Schaum et R. M. Garbaccio, *J. Org. Chem.* **63**, 6329 (1998).
- [29] V. P. Sinditskii, V. Y. Egorshv, G. F. Rudakov, A. V. Burzhava, S. A. Filatov et L. D. Sang, *Thermochim. Acta* **535**, 48 (2012).
- [30] D. E. Chavez, M. A. Hiskey et R. D. Gilardi, *Angew. Chem.* **112**, 1861 (2000).
- [31] A. Hammerl, T. M. Klapötke, H. Nöth, M. Warchhold, G. Holl, M. Kaiser et U. Ticmanis, *Inorg. Chem.* **40**, 3570 (2001).
- [32] D. E. Chavez, M. A. Hiskey et R. D. Gilardi, *Org. Lett.* **6**, 2889 (2004).
- [33] B. Wang, W. Lai, Q. Liu, P. Lian et Y. Xue, *Front. Chem. China* **4**, 69 (2009).
- [34] S. Fallis, R. Reed, J. L. McCormick, K. A. Wilson et G. F. Holland, dans *Halon Options Tech. Work. Conf.* (2001), pp. 364–372.
- [35] A. McMahan et R. LeSar, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1929 (1985).
- [36] M. I. Eremets, I. A. Trojan et A. G. Gavriliuk, *Static Compression of Energetic Materials* (Springer, 2008), pp. 75–97.
- [37] X.-Q. Chen, C. Fu et R. Podlucky, *Phys. Rev. B* **77**, 064103 (2008).
- [38] T. Zhang, S. Zhang, Q. Chen et L.-M. Peng, *Phys. Rev. B* **73**, 094105 (2006).
- [39] M. I. Eremets, A. G. Gavriliuk, I. A. Trojan, D. A. Dzivenko et R. Boehler, *Nat. Mater.* **3**, 558 (2004).
- [40] R. Bini, L. Ulivi, J. Kreutz et H. J. Jodl, *J. Chem. Phys.* **112**, 8522 (2000).
- [41] M. I. Eremets, R. J. Hemley, H. Mao et E. Gregoryanz, *Nature* **411**, 170 (2001).

- [42] A. Goncharov, E. Gregoryanz, H. Mao, Z. Liu et R. Hemley, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1262 (2000).
- [43] E. Gregoryanz, A. Goncharov, R. Hemley, H. Mao, M. Somayazulu et G. Shen, *Phys. Rev. B* **66**, 224108 (2002).
- [44] E. Gregoryanz, A. Goncharov, R. Hemley et H. Mao, *Phys. Rev. B* **64**, 052103 (2001).
- [45] M. Popov, *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* **334**, 317 (2005).
- [46] M. I. Eremets, A. G. Gavriliuk et I. A. Trojan, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 171904 (2007).
- [47] M. I. Eremets, A. G. Gavriliuk, N. R. Serebryanaya, I. A. Trojan, D. A. Dzivenko, R. Boehler, H. K. Mao et R. J. Hemley, *J. Chem. Phys.* **121**, 11296 (2004).
- [48] I. A. Trojan, M. I. Eremets, S. A. Medvedev, A. G. Gavriliuk et V. B. Prakapenka, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 091907 (2008).
- [49] M. I. Eremets, M. Y. Popov, I. A. Trojan, V. N. Denisov, R. Boehler et R. J. Hemley, *J. Chem. Phys.* **120**, 10618 (2004).
- [50] R. S. McWilliams, Y. Kadry, M. F. Mahmood, A. F. Goncharov et J. Ciezak-Jenkins, *J. Chem. Phys.* **137**, 054501 (2012).
- [51] J. A. Ciezak, *Propellants, Explos. Pyrotech.* **35**, 373 (2010).
- [52] J. A. Ciezak, *Propellants, Explos. Pyrotech.* **35**, 550 (2010).
- [53] J. A. Ciezak, *Propellants, Explos. Pyrotech.* **36**, 446 (2011).
- [54] J.-Y. Chen et C.-S. Yoo, *J. Chem. Phys.* **131**, 144507 (2009).
- [55] D. Tomasino, J.-Y. Chen, M. Kim et C.-S. Yoo, *J. Chem. Phys.* **138**, 094506 (2013).
- [56] T. C. Sutton, *Philos. Mag.* **15**, 1001 (1933).
- [57] E. Keßenich, T. M. Klapötke, J. Knizek, H. Nöth et A. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2013 (1998).
- [58] R. P. Singh, R. D. Verma, D. T. Meshri et J. M. Shreeve, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **45**, 3584 (2006).
- [59] N. Fischer, T. M. Klapötke et J. Stierstorfer, *J. Energ. Mater.* **29**, 61 (2011).

- [60] T. M. Klapötke, P. Mayer, J. Stierstorfer et J. J. Weigand, *J. Mater. Chem.* **18**, 5248 (2008).
- [61] T. Klapötke, P. Mayer, A. Schulz et J. Weigand, *Propellants, Explos. Pyrotech.* **29**, 325 (2004).
- [62] T. M. Klapötke et J. Stierstorfer, *HIGH-NITROGEN COMPOUNDS FOR USE IN LOW-EROSIVITY GUN PROPELLANTS*, Report from Ludwig-Maximilian University (2008), pp. 1–6.

CHAPITRE 3 : Méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, nous décrivons la théorie et les différents outils et méthodes expérimentaux que nous avons utilisés lors de la caractérisation à haute pression et haute température des échantillons de nitrure de carbone. Notamment, nous verrons les concepts importants à la synthèse des échantillons de nitrure de carbone, aux cellules à enclumes de diamant, à la diffraction des rayons X, à la spectroscopie Raman et infrarouge et au chauffage laser.

3.1 Préparation des échantillons de nitrure de carbone

Les nitrures de carbone étudiés dans le cadre cette thèse ont tous été préparés par une collègue, Elena Sebastiao, étudiante (M. Sc.) au département de chimie de l'Université d'Ottawa. Ce qui suit est la procédure de préparation des échantillons.

3.1.1 Triazoture cyanurique (CTA)

Le CTA est synthétisé à partir de deux produits de départ, soit le chlorure cyanurique ($\text{N}_3\text{C}_3\text{Cl}_3$) et l'azoture de sodium (NaN_3). Ceux-ci sont achetés de Acros Organics, et ont tous deux un pourcentage de pureté de 99%. La Figure 3.1 est un résumé des étapes de préparations du CTA.

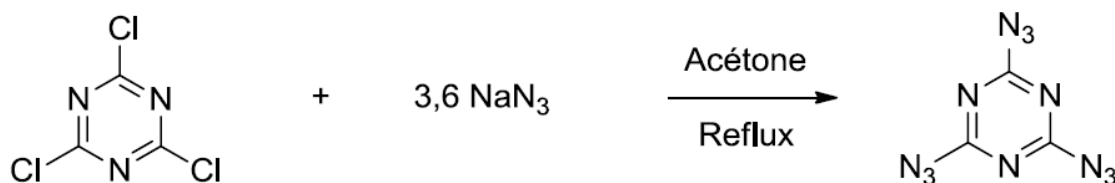


Figure 3.1 : Résumé des étapes menant à la synthèse du CTA.

Pour commencer, il faut mélanger les deux produits de départ avec de l'acétone dans un ballon et faire un chauffage à reflux pendant deux jours. Cette méthode permet d'obtenir un bon taux de réaction entre les deux composés. Ensuite, il faut laisser refroidir le mélange à température ambiante. Une solution claire ainsi qu'un solide blanc sont obtenus. Le solide blanc est en fait du chlorure cyanurique et de l'azoture de sodium n'ayant pas réagi, tandis que la solution claire est du CTA dissout dans l'acétone. Avec un filtre, il est possible de séparer le CTA en solution du solide blanc. Puisque le CTA est un composé très énergétique, on le dilue davantage en ajoutant de l'acétone. La spectroscopie infrarouge permet de s'assurer de la qualité du CTA.

3.1.2 5,5'-bis(1*H*-tétrazolyle)amine (BTA)

La synthèse du BTA débute en dissolvant du dicyandiamide de sodium ($\text{N}_3\text{C}_2\text{Na}$, Acros Organics, pureté de 97%) avec de l'éthanol et de l'eau dans un ballon. On y ajoute ensuite de l'azoture de sodium (NaN_3). Dans le ballon, on amorce un chauffage par reflux. Durant un temps minimal de 15 min, on ajoute, une goutte à la fois, un total de 15 mL d'acide hydrochlorique (HCl) au mélange dans le ballon. On continue ensuite le chauffage par reflux durant deux jours. Une fois ce délai écoulé, on laisse la solution refroidir à température ambiante. On obtient une solution claire et incolore. À nouveau, on ajoute, goutte par goutte, 4 mL d'acide hydrochlorique; un précipité blanc se forme. En filtrant, on récupère le précipité blanc et on le rince avec de grandes quantités d'eau. Ce précipité est en fait le BTA monohydraté. Afin de se débarrasser de l'eau, le BTA monohydraté est desséché sous vide à 150°C dans un ballon relié à du P_2O_5 , qui absorbera l'eau évaporée, et ce, pendant 48 heures. La Figure 3.2 résume la

procédure utilisée pour obtenir du BTA. Les cristaux de BTA sont entreposés sur une lame de verre qui est mise sous vide, afin de minimiser la réabsorption de l'eau par le BTA.

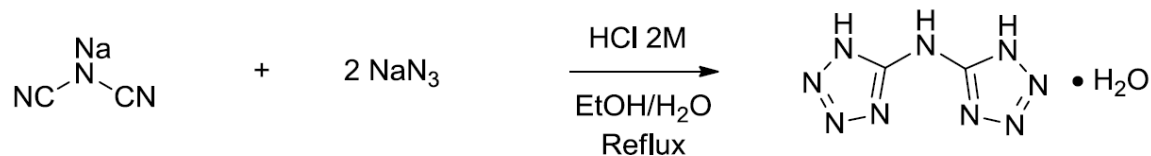


Figure 3.2 : Sommaire de la synthèse du BTA monohydraté. Une fois ce composé obtenu, il est nécessaire de dessécher le BTA.

3.2 Cellule à enclumes de diamant

La cellule à enclumes de diamant est l'outil de base dans le domaine de la physique des hautes pressions. Dans cette section, nous verrons un bref historique des cellules à enclumes de diamant, les pressions qu'elles permettent d'atteindre, leur fonctionnement, ainsi que les éléments qui s'y rattachent. Ces éléments incluent les feuillets métalliques, les média de transmission de pression, ainsi que la mesure de pression par la photoluminescence d'une microbille de rubis.

3.2.1 Bref historique des cellules à enclumes de diamant

La première cellule à enclumes a été réalisée par Percy Williams Bridgman au début des années 1930. À cette époque, les enclumes n'étaient non pas faites de diamant, mais de carbure de tungstène, un matériau très dur [1]. Les deux enclumes d'une cellule, soutenues par une structure en acier, pouvaient être rapprochées et ainsi appliquer une grande pression (un maximum de ~ 10 GPa) sur l'échantillon placé entre celles-ci [2]. Ce type de cellule permettait de mesurer la compressibilité et les propriétés électriques de l'échantillon. La cellule Bridgman a dominé le domaine des hautes pressions jusqu'aux années cinquante, alors que deux groupes

ont quasi simultanément inventé la première génération de cellules à enclumes de diamant (CED). Les deux groupes (Weir *et al.* [3] et Jamieson *et al.* [4]) ont développé des CED permettant d'atteindre des pressions de l'ordre de 10 GPa [5]. En raison des propriétés optiques et mécaniques du diamant, des enclumes faites de ce matériau sont grandement avantageuses, tel qu'expliqué à la section 3.3.

Par la suite, plusieurs avancées techniques ont permis de grandement améliorer la performance de la CED. Ces avancées sont : 1) l'utilisation d'un feillard métallique pour contenir un échantillon solide ou liquide entre les enclumes, 2) l'utilisation de la photoluminescence d'une microbille de rubis comme jauge de pression dans la CED, 3) le développement de médium de transmission de pression et, 4) des enclumes de diamant biseautées permettant d'atteindre des pressions bien au-delà de 100 GPa [5]. Nous verrons, dans les sections suivantes l'importance de ces améliorations.

3.2.2 Échelle de pression

Nous avons mentionné à quelques reprises différentes valeurs de pression qui peuvent être atteintes avec les CED. Nous allons maintenant donner au lecteur une idée quantitative, au moyen de comparaisons, des très grandes pressions qui peuvent être obtenues. La pression générée par le poids de notre atmosphère est d'environ 101.3 kPa. Un homme de 75 kg sur un patin avec une lame de surface de 3 mm par 200 mm génère une pression de 1.23 MPa. Le poids total de 437 éléphants de 7000 kg chacun sur la même lame de patin de 3 mm par 200 mm génère une pression d'environ 50 GPa! Les CED, avec une surface de travail typique allant

de 0.0314 mm^2 (diamètre de $200 \text{ }\mu\text{m}$) à 0.196 mm^2 (diamètre de $500 \text{ }\mu\text{m}$) peuvent générer des pressions allant jusqu'à plusieurs centaines de GPa!

Un des buts premiers du développement des CED était de permettre l'étude des propriétés de matériaux présents sous Terre, et notamment près de son centre. Tel qu'illustré à la Figure 3.3, la pression (et température) près du centre de la Terre, soit à 6378 km sous nos pieds, est de l'ordre de 364 GPa (5500°C).

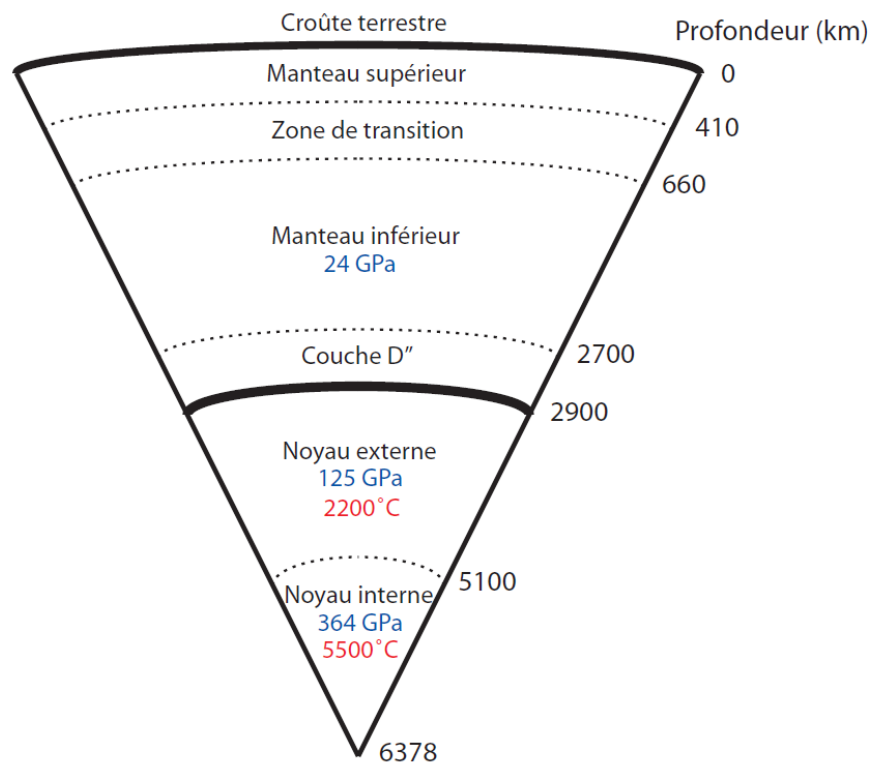


Figure 3.3 : Les différentes couches de la Terre, avec les pressions et températures correspondantes.

Les cellules à enclumes biseautées permettent d'atteindre ce genre de pression [6]. La pression maximale obtenue jusqu'à ce jour avec des cellules de types CED modifiées, soit avec

une double enclume de diamant, est de 640 GPa [7]. On peut facilement comprendre que ce domaine de la physique porte le nom de physique des conditions extrêmes!

3.2.3 Description et principe de base de la CED

Bien qu'il existe différents types de CED, le principe de base reste le même. La Figure 3.4 schématise bien ces principes. Un feuillard métallique avec une cavité microscopique, dans laquelle se trouve l'échantillon, est posé entre les deux enclumes. Lorsqu'une force (F) est appliquée sur la table (la plus grande des surfaces planes (A) de l'enclume) cela se traduit, vu $P = F/A$, par une grande pression (P) au niveau de la culasse (plus petite surface plane de l'enclume), et donc sur l'échantillon.

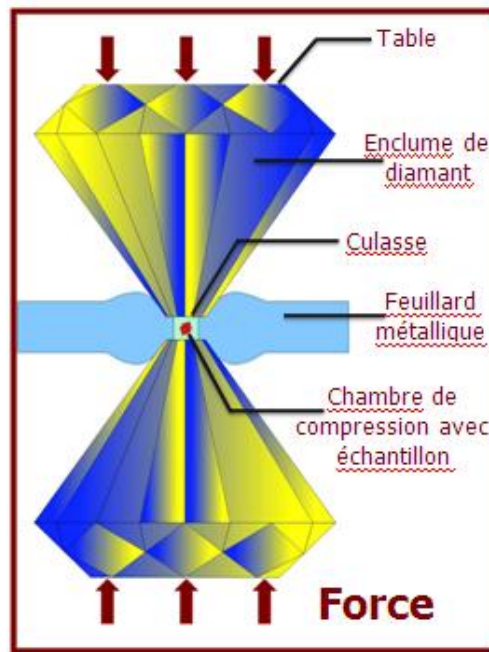


Figure 3.4 : Représentation d'une CED typique avec les parties importantes identifiées.

Les cellules que nous avons utilisées sont constituées de deux composantes principales, soit le cylindre et le piston, illustrées aux Figure 3.5 et 3Figure 3.6. Une des enclumes est

montée sur le piston, et l'autre sur le cylindre. Les quatre vis extérieures du cylindre (Figure 3.6 b)) entrent par l'extérieur de celui-ci pour aller se visser dans le piston. Le piston coulisse précisément dans le cylindre de façon à ce que les culasses des enclumes, une fois bien alignées, demeurent nécessairement parallèles l'une par rapport à l'autre. En tournant les vis de pression, le piston glisse suffisamment dans le cylindre pour toucher puis comprimer le feuillard métallique, installé sur l'enclume du cylindre. L'échantillon qui est placé dans la cavité du feuillard, elle-même centrée sur la culasse du cylindre, est ainsi comprimé.

La table des diamants est fixée à un siège. Le siège sur le cylindre et sur le piston permet, grâce à un système de vis, une translation de l'enclume ainsi qu'un jeu au niveau de son inclinaison. Cela rend possible un parallélisme parfait des culasses des deux enclumes, l'une par rapport à l'autre. Ceci est important puisqu'afin de ne pas endommager les enclumes de diamant et appliquer une pression aussi uniforme que possible sur l'échantillon, les deux enclumes se doivent d'être bien parallèles l'une à l'autre.

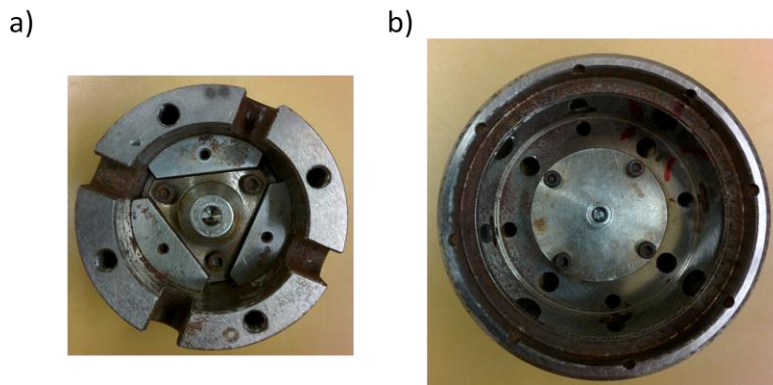


Figure 3.5 : Photos d'une cellule à enclume de diamant ouverte. a) le piston, l'enclume au centre montée sur un siège de carbure de tungstène, avec trois vis d'alignement et b) le cylindre, avec l'enclume au centre montée sur un siège de béryllium et les quatre vis d'alignement. On voit aussi les quatre trous extérieurs, dans lesquels passent les vis de pression.

Il est important de comprendre que les cellules utilisées sont optimisées afin de permettre des expériences de spectroscopie (absorption, Raman et infrarouge) et de diffraction des rayons X. Ceci explique certains choix dans le design de ces cellules. Par exemple, le piston a une ouverture d'environ 45° donnant accès à l'échantillon, permettant ainsi de faire une rotation de la cellule, et donc de l'échantillon, selon un axe perpendiculaire au faisceau d'entrée. Cette rotation est très utile lors d'expériences de diffraction des rayons X, puisqu'elle permet de minimiser une éventuelle orientation préférentielle des cristaux de l'échantillon. Du côté cylindre, nous avons un siège fait de béryllium, minimisant ainsi l'absorption des rayons X suite à la diffraction par l'échantillon.

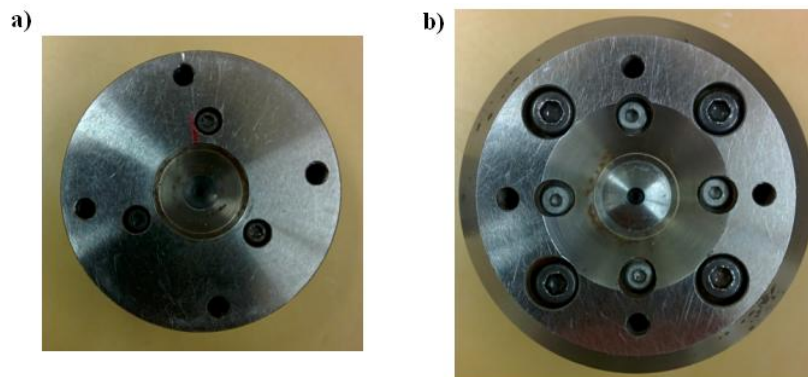


Figure 3.6 : L'extérieur d'une cellule à enclumes de diamant ouverte. a) le piston, soit l'entrée des faisceaux lumineux (rayons X, lumière visible et infrarouge) avec une large ouverture de 44.8° permettant ainsi la rotation de la cellule. b) le cylindre, avec un siège en béryllium, minimisant ainsi l'absorption à la sortie du faisceau rayons X. On y voit aussi les quatre vis de pression (les quatre extérieures) en place.

La Figure 3.7 montre l'allure de la cellule une fois le piston partiellement entré dans le cylindre.



Figure 3.7 : La CED avec le piston partiellement entré dans le cylindre.

3.3 Enclumes de diamant

Ce n'est pas un hasard que le diamant soit utilisé à titre d'enclumes dans les CED. Le diamant possède plusieurs propriétés qui le rendent idéal. Deux de ces propriétés sont particulièrement importantes, soit que le diamant est le matériau le plus dur que nous connaissons [8] et qu'il est transparent sur une large plage de longueurs d'onde [5]. La première propriété est essentielle puisque pour atteindre de très hautes pressions, le diamant doit nécessairement être beaucoup plus dur que les matériaux qu'il comprime. Le second point est tout aussi important, puisqu'afin de caractériser nos échantillons, il est nécessaire de pouvoir faire passer de la lumière au travers des fenêtres de haute pression (enclumes de diamant), et donc au travers de la cellule.

3.3.1 Spectre d'absorption

Il existe différents types de diamant, classés en fonction de la quantité et des impuretés qu'il contient. Ces impuretés, en faible concentration, changent peu les propriétés mécaniques du diamant (dureté), mais elles affectent de façon beaucoup plus importante les propriétés optiques [5]. Nous pouvons diviser les diamants naturels en deux grandes catégories, soit les diamants de type I et les diamants de type II. Les diamants de type I sont ceux qui absorbent la

lumière ultra-violette au-dessus de 330 nm et qui ont des bandes d'absorption importantes dans l'infrarouge entre 4 et 6 μm ainsi qu'entre 7 et 10 μm . Ces diamants contiennent des impuretés, particulièrement des atomes d'azote et parfois même des atomes d'aluminium. La sous-classification des diamants de type I est faite à partir du type de défauts présents. Par exemple : des défauts de substitutions d'atome de carbone par des atomes d'azote (type Ib) ou une paire d'atomes d'azote ou même quatre atomes d'azote autour d'un site atomique vacant (respectivement, types Ia et IaB) [5].

Par ailleurs, les diamants qui n'absorbent pas dans l'ultra-violet avant 220 nm, qui ont des bandes d'absorption beaucoup plus faibles entre 4 et 6 μm et presque aucune absorption au-dessus de 7 μm sont définis comme des diamants de type II [2]. Il existe que deux sous-classifications pour ce type de diamant, soient le type IIa, identifiant les diamants purs, ou bien le type IIb, pour des diamants contenant des impuretés de bore [5]. La Figure 3.8 illustre la différence d'absorption entre des diamants de type I et II dans les longueurs d'onde correspondant à l'infrarouge.

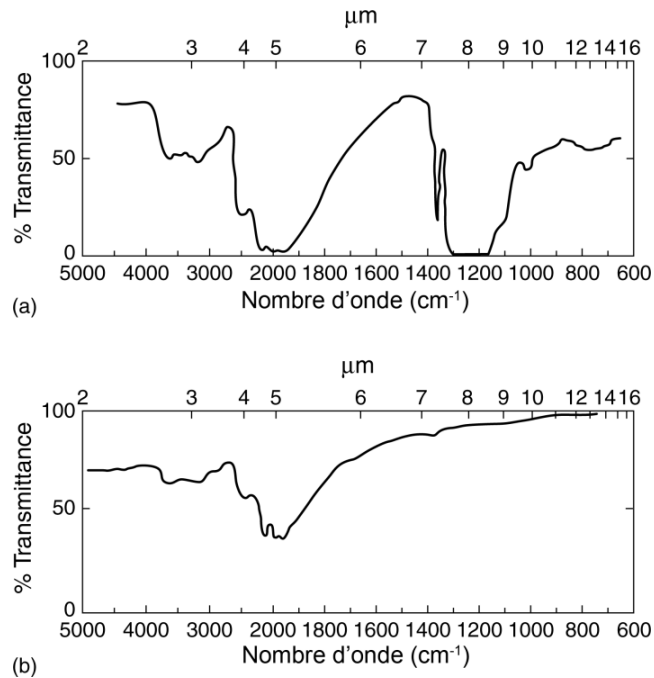


Figure 3.8 : Graphiques de la transmittance dans l'infrarouge des diamants en fonction du nombre d'onde. a) Pour un diamant typique de type I et b) pour un diamant typique de type II. Figure modifiée de la réf. [2]. © 2006 John Wiley & Sons, Ltd.

Les deux types de diamants, I et II, ont des propriétés optiques très semblables dans le domaine du visible et des rayons X. Ils sont tous deux transparents aux photons d'énergie au-dessus de 10 keV ($< 1.24 \text{ \AA}$), et pratiquement transparents dans le visible [5]. Conséquemment, les diamants de type I, souvent moins coûteux, sont habituellement utilisés pour des expériences de spectroscopie Raman et de diffraction des rayons X. Les diamants de type II, typiquement synthétiques et plus coûteux, sont utilisés pour les expériences de spectroscopie infrarouge. Dans les deux cas, les diamants n'ont, au premier ordre, qu'un mode de vibration actif en Raman, causant un pic étroit, à pression ambiante, vers 1332 cm^{-1} . Ils ont aussi une bande centrée vers 2550 cm^{-1} , correspondant au processus de diffusion Raman du deuxième ordre.

3.3.2 Géométrie des diamants

Les diamants utilisés comme enclumes dans les CED sont taillés selon différentes géométries, chacune ayant ses avantages et inconvénients. Les formes les plus communes ont huit ou seize facettes, une culasse plate et une épaisseur totale (de la table à la culasse) d'environ 2 mm. La Figure 3.9 illustre justement un diamant à culasse plate de 500 μm de diamètre, avec 16 facettes.

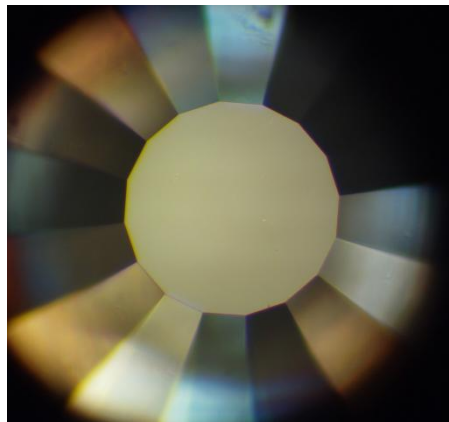


Figure 3.9 : Enclume de diamant présentant une culasse plate de 500 μm de diamètre et taillée en 16 facettes.

Tout dépendant de la taille de la culasse, ce type d'enclume peut atteindre des pressions au-dessus de 100 GPa. Une enclume avec une culasse plus grande atteindra des pressions plus faibles qu'une enclume avec une culasse plus petite. Une enclume avec une petite culasse (< 300 μm de diamètre) peut habituellement survivre à maintes reprises à des cycles de compression et de décompression atteignant 130 GPa [9]. Cependant, un des inconvénients de ce type d'enclume est qu'elle accumule beaucoup de tension aux arêtes reliant les facettes à la culasse. Ces régions présentent en fait un risque élevé de fracture lors de l'augmentation de la pression.

Les cellules à enclumes de diamant biseautées pallient justement à ce défaut et peuvent atteindre des pressions nettement plus élevées. Une enclume de diamant biseautée a une seconde série de facettes, à un angle θ , qui relie les facettes principales du diamant à sa culasse, tel qu'illustré à la Figure 3.10. Les paramètres optimaux pour le biseau sont un rapport de $A / B > 3$, $A < 0.6$ mm et un angle de $\theta \approx 7-8^\circ$ [5]. En combinaison avec une petite taille de culasse (25 ou 50 μm), ce type d'enclume permet d'atteindre des pressions supérieures à 400 GPa [6]! Comme pour tous types de cellules permettant des pressions au-dessus de 120 GPa, il n'est pas rare que des fractures circulaires se forment sur la culasse lors de la décompression. Ces fractures de surface peuvent être enlevées en repolissant la culasse. Il existe aussi des enclumes doublement biseautées, permettant d'atteindre des pressions encore plus grandes que 400 GPa [10].

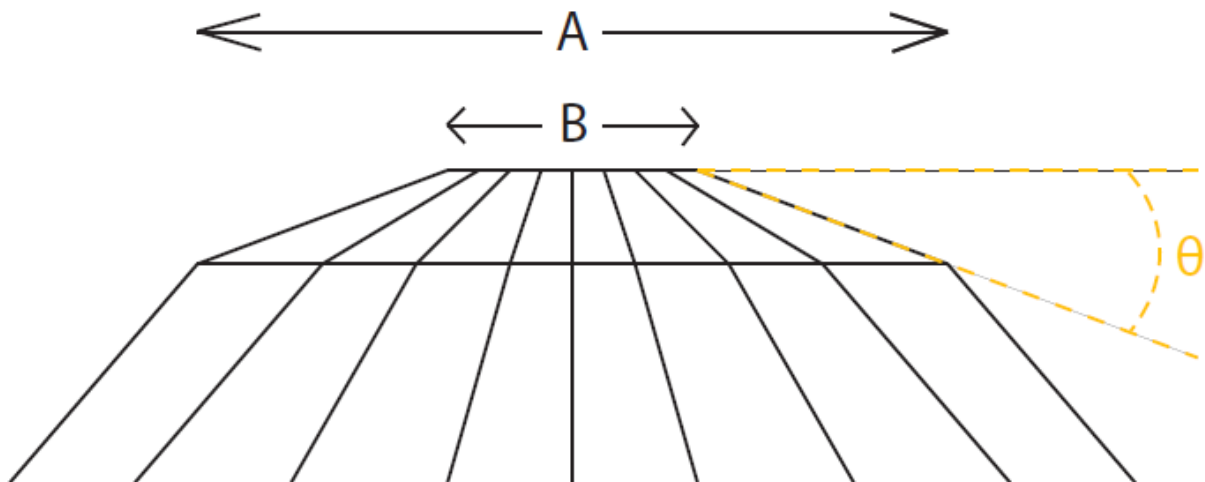


Figure 3.10 : Vue de côté d'une enclume de diamant biseautée avec $A / B > 3$ et $A < 0.6$ mm. L'angle de biseau, θ , est habituellement de $7-8^\circ$. Ce type d'enclume permet d'atteindre des pressions beaucoup plus élevées que les enclumes à culasse plate, soit au-dessus de 400 GPa.

3.4 Feuillard métallique

Tel qu'illustré à la Figure 3.11, un feuillard métallique est le morceau de métal dur, d'environ 250 μm d'épaisseur initiale, habituellement en rhénium ou en acier inoxydable. Ce dernier est percé afin de former une cavité dans laquelle repose l'échantillon, la microbille de rubis et le médium de transmission de pression.

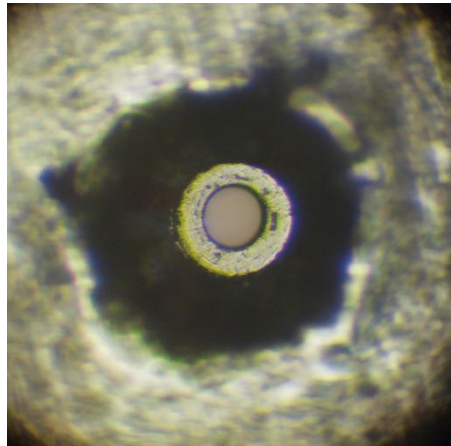


Figure 3.11 : Feuillard métallique de rhénium d'une épaisseur de 103 μm , avec une cavité de 98 μm de diamètre percé (ou plus exactement, trépané) au laser pulsé.

L'utilisation de feuillard métallique avec les CED a été développée par Van Valkenburg en 1964 et constitue une grande avancée dans le domaine de la physique des hautes pressions [2]. Dans cette section, nous expliquerons l'importance du feuillard métallique, les différents types de métaux pouvant constituer le feuillard et comment la cavité, de l'ordre de grandeur de centaine de microns, est réalisée.

3.4.1 L'importance du feuillard métallique

Un des avantages du feuillard métallique est qu'il permet de mettre dans la cavité un médium de transmission de pression liquide ou gazeux. Tel que nous le verrons plus en détail dans la section suivante, le médium de transmission de pression est très important puisqu'il

permet des pressions hydrostatiques sur l'échantillon [11]. Visible à la Figure 3.11 et schématisé à la Figure 3.4, lorsque contrainte par les enclumes de diamant, la section du feuillard métallique tend à se déformer de façon élastique, mais surtout de façon plastique. La déformation plastique du feuillard a des conséquences bien importantes : 1) l'extrusion du métal, causant les épaules autour des facettes de l'enclume (voir Figure 3.4), agit comme ceinture de support en diminuant largement la tension sur celles-ci et en réduisant ainsi la possibilité de fracture [5] et 2) le feuillard écrasé, vu la déformation plastique, exerce aussi une contrainte radiale sur l'échantillon dans la cavité. Cette contrainte radiale sur l'échantillon, très similaire en magnitude à la contrainte axiale exercée par les enclumes elles-mêmes directement sur l'échantillon, permet des conditions davantage hydrostatiques dans la cavité [11].

3.4.2 Matériaux utilisés

Une certaine ductilité et une grande dureté sont les caractéristiques essentielles d'un bon feuillard métallique. Des matériaux trop peu ductiles, telles les céramiques, sont souvent très durs et se fracturent aisément. Par ailleurs, des matériaux très ductiles et peu durs se comprimeront beaucoup trop sous la pression générée par les enclumes de diamant et diminueraient de beaucoup la taille de la cavité [5]. Quelques matériaux ont un bon équilibre entre ces deux paramètres et font de bons feuillards métalliques. Parmi ceux-ci, on retrouve l'acier inoxydable trempé, le rhénium et des alliages de nickel et de chrome (INCONEL X-750 et Waspaloy, respectivement) [11]. Les expériences pour le présent travail ont été réalisées avec des feuillards d'acier inoxydable trempé (ANSI T301) ou des feuillards de rhénium. Le rhénium,

plus dispendieux, est utilisé lors d'expériences nécessitant des pressions plus élevées (> 25 GPa) tandis que l'acier inoxydable est utilisé lorsque des pressions plus faibles doivent être atteintes.

Notons que différents feuillards peuvent être utilisés dans le cas d'expérience aux conditions particulières. Par exemple, lors de l'étude de l'azote polymérique par Eremets *et al.* [12], un feuillard composé de nitrure de bore cubique mélangé à de la résine d'époxy a été utilisé, ce dernier permettant d'atteindre de hautes température et pression sans risquer d'endommager les enclumes de diamant.

3.4.3 Perçage des feuillards métalliques

Lors du processus de chargement d'une CED, l'impression du feuillard avec les diamants précède le perçage de la cavité. L'impression, faisant passer l'épaisseur du feuillard de 250 μm à environ 100-120 μm , est importante afin d'augmenter par écrouissage la dureté du métal formant le feuillard. Cette impression permet à la section du feuillard métallique qui constituera la cavité d'être beaucoup plus stable de par son épaisseur et sa taille une fois la rampe en pression amorcée [5].

Les feuillards étant justement choisis parce qu'ils sont très solides, percer un trou, même au travers d'une épaisseur aussi faible que 100 μm , n'est pas une mince tâche. La technique de perçage doit aussi permettre une excellente précision, puisque nous cherchons à obtenir une cavité cylindrique variant entre 100 et 150 μm de diamètre en plein centre d'une impression laissée par une culasse de 200 à 500 μm (Figure 3.11). S'il s'avère que le trou percé n'est pas suffisamment bien centré, il est fort probable que, lors de la rampe de pression, la cavité se déplace vers l'extrémité de la culasse. Atteindre l'extrémité de la culasse cause une

perte d'étanchéité, permettant alors à l'échantillon et au médium de transmission de pression de s'échapper. Conséquemment, le perçage doit être centré à plus ou moins 10 μm . La marge d'erreur permise n'est ainsi pas très grande!

Trois différentes techniques de perçage sont utilisées dans notre laboratoire. La première est un perçage mécanique, réalisé avec des forets en carbure de tungstène. Ces forets peuvent être achetés de différents diamètres, allant de 25 μm et plus. Le carbure de tungstène est plus dur que l'acier inoxydable trempé et permet de percer ce type de matériau. Par contre, le rhénium est plus dur que le carbure de tungstène et ne peut pas être percé par ce dernier.

Une cavité dans un feuillard de rhénium peut être obtenue avec deux autres techniques de perçage. La première technique, soit un perçage par micro-étincelage, utilise des décharges électriques pour usiner le feuillard. Bien qu'efficace, la seconde technique, soit le perçage au laser pulsé, est plus rapide et permet une plus grande flexibilité quant à la taille du trou. Cette dernière technique fut utilisée pour percer la grande majorité des feuillards nécessaires pour la recherche présentée dans cette thèse. Le mode de fonctionnement est simple : un laser pulsé apporte une très grande quantité d'énergie dans un espace de temps assez bref pour ne pas permettre la diffusion thermique complète dans le métal. Conséquemment, les atomes au point d'impact se voient transférés suffisamment d'énergie pour être éjectés du feuillard, provoquant alors son ablation.

Le montage de perçage au laser pulsé est illustré à la Figure 3.12.

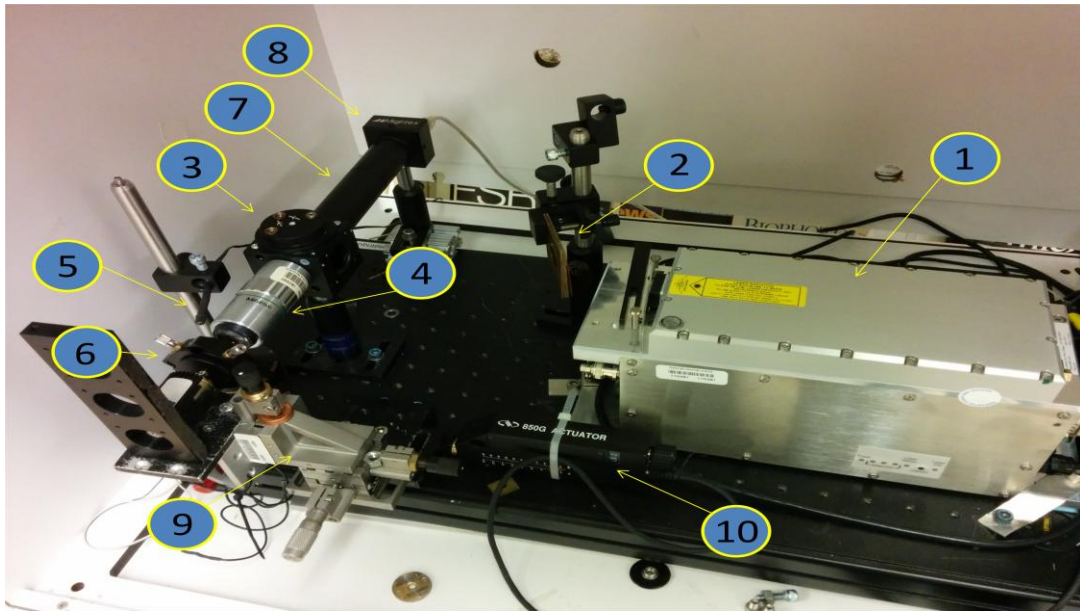


Figure 3.12 : Montage de perçage au laser pulsé. Les différentes composantes du montage sont annotées : 1) un laser pulsé (300 ps) émettant à 532 nm, 2) un filtre de densité neutre pouvant atténuer le faisceau laser, 3) un miroir dichroïque agissant comme diviseur, permettant à la fois d'envoyer la lumière visible à la caméra et le faisceau laser à la pièce à couper, 4) un objectif 20x à grande distance frontale, focalisant le faisceau laser sur le feuillard, 5) une diode électroluminescente qui illumine le feuillard, 6) un porte-pièce rotateur, avec deux vis d'ajustement de translation, sur lequel est monté le feuillard, 7) un tube contenant des lentilles focalisant la lumière sur l'entrée de la caméra 8) une caméra permettant la visualisation du feuillard lors du perçage, 9) des translateurs x, y, z, sur lesquels sont montées le porte-pièce rotateur et 10) un translateur motorisé, permettant de déplacer les translateurs x, y et z avec une précision de 0.1 μm .

Dans la description qui suit, les nombres entre parenthèses font référence aux nombres indiqués à la Figure 3.12. Le faisceau produit par le laser pulsé (PowerChip, TEEM Photonics) à 500 Hz, avec des pulses d'une durée de 300 picosecondes (chacun d'en moyenne 45 μJ), émettant à 532 nm (1) est dirigé vers un objectif 20x (4) qui le focalise sur le feuillard métallique, lui-même monté sur le porte-pièce rotateur (6). Une diode électroluminescente (DEL) illumine le feuillard et la lumière réfléchiée est récoltée par une caméra (8), permettant ainsi la visualisation du feuillard. Cette visualisation est essentielle lors des étapes de centrages qui suivent. Les translateurs (9) permettent de déplacer le centre de rotation du porte-pièce

rotateur sur le faisceau laser. Ensuite, les vis de translation du porte-pièce rotateur permettent de centrer le faisceau laser au milieu de l'impression faite par les enclumes, tout en gardant le faisceau au centre de rotation du porte-pièce. Une fois ces étapes de centrage terminées, le laser est allumé, le feuillard mis en rotation et un translateur motorisé (10) le déplace de façon perpendiculaire au faisceau laser. Ce déplacement est ce qui détermine le rayon du trou percé, tandis que la rotation assure qu'un trou circulaire sera produit. Grâce à ce montage, les cavités percées dans les feuillards sont très bien centrées et leur rayon peut être choisi avec une précision de quelques microns.

3.5 Luminescence d'une microbille de rubis : jauge de pression

Une microbille de rubis, soit du Al_2O_3 dopé au chrome (Cr^{3+}) à $\sim 0.5\%$ (de masse) est utilisée comme jauge de pression. Une microbille de taille de $\sim 10 \mu\text{m}$ est chargée avec l'échantillon dans la cavité du feuillard métallique. La Figure 3.13 montre une photo d'une microbille de rubis sur une culasse.

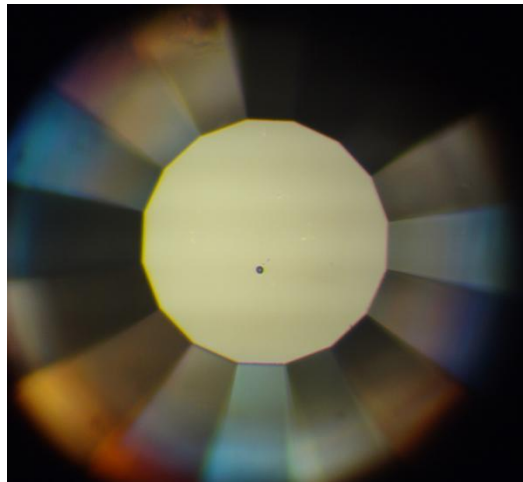


Figure 3.13 : Photo d'une microbille de rubis d'environ $10 \mu\text{m}$ sur une culasse de $300 \mu\text{m}$.

Avec un laser (532 nm, émission continue), il est possible d'exciter les électrons des atomes de chrome de la microbille, ceux-ci produisant une fluorescence (soit un type de luminescence) présentant deux raies bien définies, soient les raies R_1 (694.30 nm) et R_2 (692.88 nm), illustrées à la Figure 3.14.

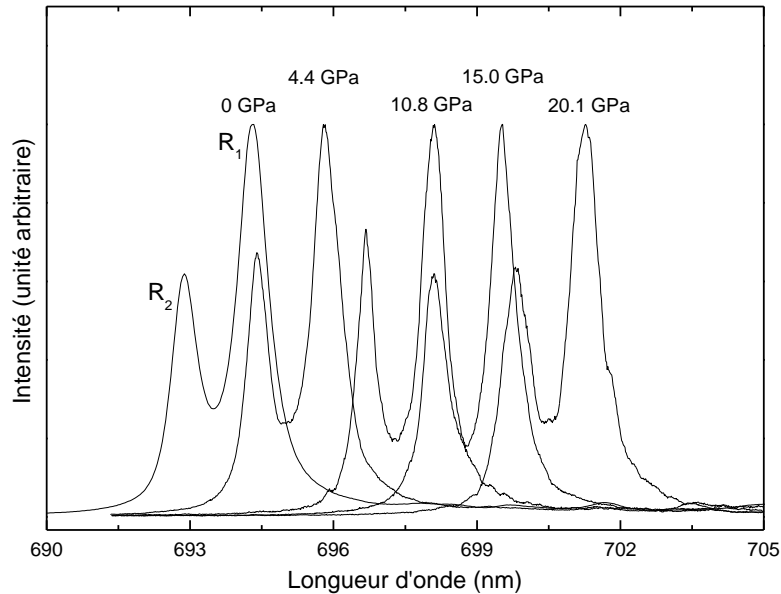


Figure 3.14 : Fluorescence du rubis en fonction de la pression, avec les raies R_1 et R_2 indiquées pour le spectre à pression ambiante (0 GPa). Ces spectres proviennent d'un rubis dans du néon (comme médium de transmission de pression), ce qui permet de bonnes conditions quasi-hydrostatiques. La fluorescence du rubis à 20.1 GPa est légèrement plus large, spectralement, que les autres à sa mi-hauteur.

Cette fluorescence est provoquée par l'excitation des électrons aux niveaux électroniques 4T_2 qui, suite à de rapides processus non radiatifs se rendent aux niveaux d'énergie 2E qui permettent le rayonnement correspondant aux raies R_1 et R_2 . Le diagramme d'énergie du rubis est schématisé à la Figure 3.15.

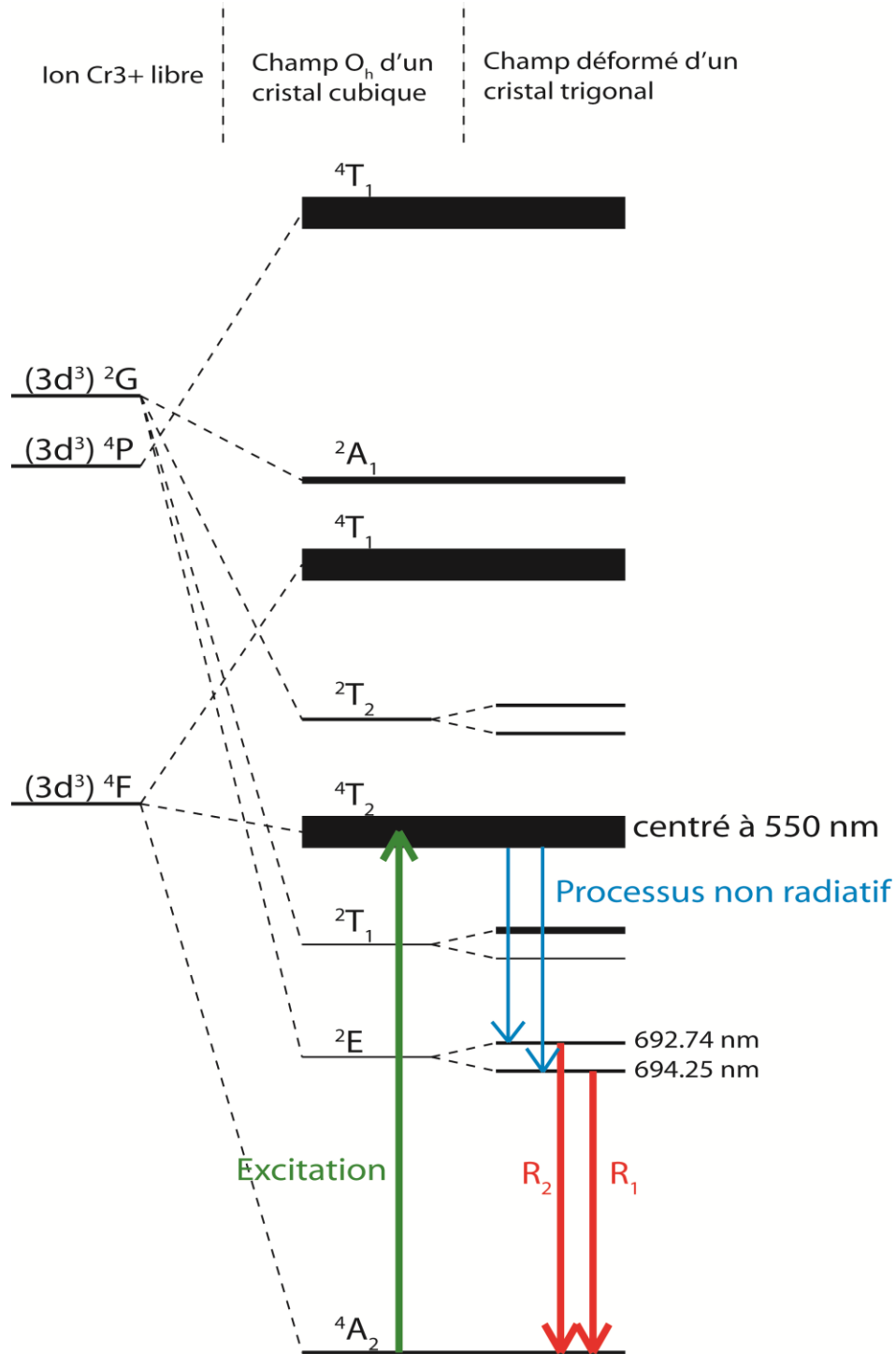


Figure 3.15 : Schématisation du diagramme d'énergie du rubis. Les électrons sont excités du niveau fondamental aux niveaux 4T_2 , et suite à des pertes d'énergie dues à des processus non radiatifs, les électrons tombent aux niveaux d'énergie 2E . De ces niveaux, les photons correspondants aux raies R_1 et R_2 sont émis lorsque les électrons retournent au niveau d'énergie fondamentale. Image inspirée de la réf. [13].

La longueur d'onde des raies R_1 et R_2 varie en fonction de la pression, puisque les niveaux d'énergies du rubis changent en fonction de la contrainte appliquée et de la compression du réseau cristallin qui en résulte. La longueur d'onde de la raie R_1 permet de déterminer la pression dans la cavité, donc celle sur l'échantillon, supposant une pression quasi-hydrostatique, grâce à la formule empirique suivante [14]:

$$P_H = \frac{1920}{9.61} \left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^{9.61} - 1 \right], \quad (1)$$

où P_H est la pression quasi-hydrostatique (en GPa), λ la longueur d'onde (en nm) de la raie R_1 à pression P_H et λ_0 la longueur d'onde (en nm) de la raie R_1 à pression ambiante. Notons que les niveaux d'énergie 4T_2 sont centrés à 550 nm. Cela veut dire qu'un laser d'une longueur d'onde plus courte que 550 nm va permettre l'excitation des électrons. Le laser Nd : YAG (grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme, $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) doublé, émettant à 532 nm, est approprié à cette fin. Par contre, tel qu'on le voit à la Figure 3.14, les raies, en raison de la pression, se déplacent vers des énergies plus faibles. Causé par la contrainte dans le rubis, cela coïncide avec un déplacement des bandes d'absorption vers des énergies plus élevées. Conséquemment, à des pressions d'environ 100 GPa, les bandes d'absorption sont à des énergies suffisamment élevées pour qu'une autre longueur d'onde plus courte, par exemple 488 nm, soit nécessaire pour observer la fluorescence désirée [15].

La relation pour déterminer la pression hydrostatique fut obtenue de manière expérimentale en mesurant d'abord le volume de certains matériaux (NaCl, Cu et W), par analyse d'images de diffraction, lorsque comprimés. Ensuite, utilisant le volume de ces matériaux comprimés et leur équation d'état, il fut possible de déterminer la pression agissant

sur ceux-ci [15]. La fluorescence du rubis était mesurée de façon simultanée à la diffraction des rayons X, permettant ainsi le calibrage de cette jauge optique en fonction de la pression.

Non seulement la fluorescence du rubis permet de déterminer la pression dans la cavité, mais elle permet aussi, de façon qualitative, de déterminer les conditions d'hydrostaticité dans la cavité. Tel qu'on peut le voir à la Figure 3.16, la largeur à mi-hauteur de la raie R_1 tend à augmenter avec la pression, de manière proportionnelle à la dégradation des conditions hydrostatiques dans la cavité. Il a été démontré que la longueur d'onde des raies R_1 et R_2 est aussi affectée par des conditions non-hydrostatiques. Une formule plus appropriée pour déterminer la pression lors de ces conditions est [16]:

$$P_{NH} = \frac{1904}{5} \left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^5 - 1 \right], \quad (2)$$

où P_{NH} est la pression lors de conditions non-hydrostatiques.

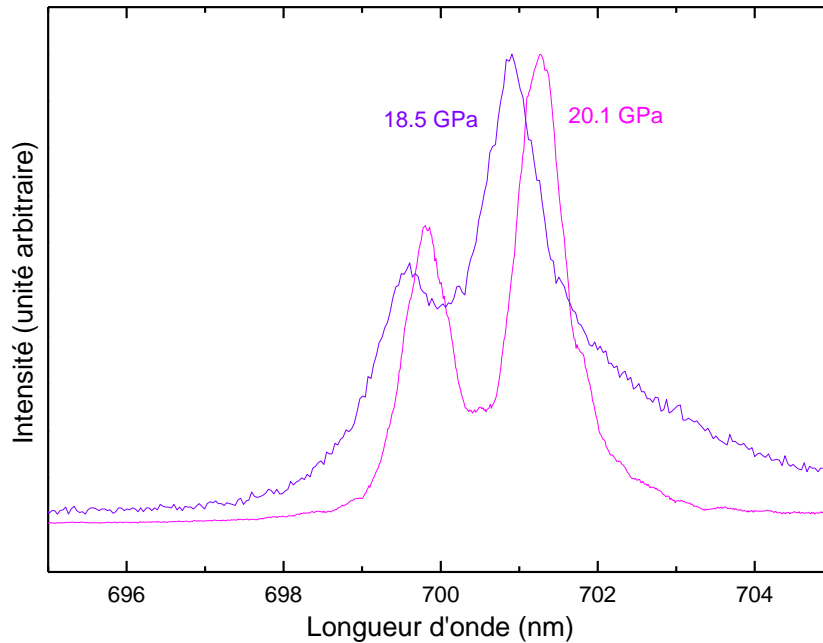


Figure 3.16 : Fluorescence du rubis dans le cas non hydrostatique (courbe mauve, obtenue sans médium de transmission de pression) et dans le cas quasi-hydrostatique (courbe rose, obtenue avec le néon comme médium de transmission de pression), à des pressions semblables. Il est évident que la largeur à mi-hauteur de la courbe mauve est plus grande et les raies R_1 et R_2 moins bien séparées.

La fluorescence de la microbille de rubis permet une mesure de la pression d'une précision de ~ 0.03 GPa [5]. Cette jauge est idéale, permettant une mesure *in situ* de la pression par des moyens optiques. De plus, la microbille de rubis est suffisamment petite pour être évitée avec un faisceau fin lors de mesure en spectroscopie Raman, infrarouge et diffraction des rayons X.

3.6 Média de transmission de pression

Les média de transmission de pression, chargés dans la cavité avec l'échantillon, permettent une pression quasi-hydrostatique. Les média doivent être suffisamment compressibles (avec un faible module d'élasticité) jusqu'à haute pression. Un médium idéal, une fois solide, a une structure cubique, assurant ainsi sa compression isotropique face à une

pression quasi-hydrostatique [2]. Une autre caractéristique cruciale d'un médium de transmission de pression est qu'il ne réagisse pas chimiquement avec l'échantillon dans la cavité, malgré une très forte pression et/ou haute température. Pour des expériences de diffraction des rayons X, choisir un médium ayant un faible nombre d'électrons (ou nombre atomique Z) est suggéré, puisque l'intensité de la diffusion des rayons X est proportionnelle à Z^2 [17]. Dans le même ordre d'idée, pour des expériences en spectroscopie Raman et infrarouge, il est idéal d'avoir un médium n'ayant pas de modes de vibration actifs. Dans les sections suivantes, nous verrons les composés qui répondent à la majorité de ces critères et qui sont utilisés comme médium de transmission de pression. De plus, nous verrons brièvement les méthodes de chargement de ces substances.

3.6.1 La famille des gaz nobles et autres composés

Il existe quelques média de transmission de pression qui répondent à tous les critères mentionnés plus haut. Les gaz nobles condensés, soit l'hélium, le néon et l'argon, sont d'excellents choix compte tenu de leur nombre atomique faible ou peu élevé. L'hélium est solide (structure hexagonale) à partir de 15.6 GPa à 300K [18]. Il a été démontré que l'hélium permet de préserver des conditions quasi-hydrostatiques jusqu'au-dessus de 60 GPa [11]. De plus, ayant très peu d'électrons ($Z = 2$) et aucune activité Raman ou infrarouge, l'hélium est idéal pour des expériences de diffraction des rayons X, de spectroscopie Raman et infrarouge. Le désavantage principal de l'hélium est que ce dernier, étant un atome très petit, peut diffuser dans le diamant et dans les métaux et finir par provoquer des fissures, voire des fractures. Le néon, quant à lui, est solide (structure cubique) à compter de 4.7 GPa [19] et permet une quasi-hydrostaticité jusqu'à 16 GPa [11]. Le néon, ayant dix électrons et aucun mode de vibration

Raman ou infrarouge en phase solide, est lui aussi bien approprié comme médium de transmission de pression. De plus, un atome de néon étant plus gros qu'un atome d'hélium, il diffuse peu dans le diamant. Par contre, le néon est nettement plus coûteux que l'hélium. Enfin, l'argon est solide (structure cubique) à partir de 1.3 GPa [18] [20], possède 18 électrons, est peu coûteux et n'a pas de mode de vibration actif en Raman ou en infrarouge en phase solide. Il permet d'obtenir des conditions quasi-hydrostatiques jusqu'à 9 GPa [11]. Ces gaz nobles sont évidemment inertes, et ne réagissent pas avec les nitrures de carbone étudiés. En prenant en compte tous ces facteurs, l'hélium est, strictement parlant, le meilleur médium de transmission de pression. Ensuite vient le néon, puis l'argon. Par contre, puisque l'hélium est augmenté le risque de fracture des enclumes, le néon est le médium de transmission de pression qui a été utilisé pour la majorité des travaux faits dans le cadre de cette thèse. Notons que les autres gaz nobles ne sont pas utilisés comme média puisqu'ils sont coûteux, quasi-hydrostatiques seulement jusqu'à de basses pressions et ont un Z élevé.

D'autres média de transmission de pression sont communément utilisés, particulièrement pour atteindre des pressions plus basses. Par exemple, un mélange de méthanol-éthanol (4 : 1, en volume) et une huile de silicone (polydiméthylsiloxane, $(C_2H_6OSi)_n$) permettent des conditions quasi-hydrostatiques jusqu'à 20 GPa et 15 GPa, respectivement [11,21]. Ceux-ci ont des modes de vibrations Raman et infrarouge et un signal considérable en diffraction des rayons X. Il y a aussi un risque que ces composés réagissent chimiquement avec l'échantillon, lorsque placés sous conditions extrêmes. L'avantage de ces derniers est qu'ils sont extrêmement faciles à charger dans une CED et qu'ils sont très peu coûteux. Enfin, le bromure de potassium (KBr), un solide sous conditions ambiantes, est un médium de transmission de

pression communément utilisé lors d'expériences de spectroscopie infrarouge. Il est idéal pour ce type d'expérience puisqu'il est transparent au rayonnement infrarouge. Par contre, les solides ioniques de type KBr ne permettent pas des conditions aussi hydrostatiques, soit que jusqu'à 0.7 GPa, que les média de transmission de pression mentionnés ci-haut [22,23].

3.6.2 Chargement d'un médium de transmission de pression dans une CED

Les média de transmission de pression sont ajoutés dans la cavité du feuillard métallique suite à l'introduction de l'échantillon ainsi que de la microbille de rubis. À ce moment-là, le piston n'est pas encore dans le cylindre. L'huile silicone est le médium le plus simple à charger dans la cavité. Celle-ci est liquide sous conditions ambiantes et peut être mise grâce à une seringue à aiguille très fine. Il suffit d'en mettre une goutte dans la cavité, de façon à la remplir complètement. La solution de méthanol-éthanol peut aussi être mise à l'aide d'une seringue, mais s'évapore rapidement lorsqu'ajoutée dans la cavité. Il faut donc sceller la cavité rapidement, en insérant le piston dans le cylindre, avant que la solution ne s'évapore. Refroidir les deux pièces de la CED, avec de la glace sèche par exemple (-75°C), augmente le temps de vie d'un liquide autrement volatile, et ainsi facilite le chargement.

Le KBr, chargé comme solide poudreux, est mis dans la cavité du feuillard avec une fine pointe. Après avoir compacté le KBr en refermant la cellule, celle-ci est à nouveau ouverte puis l'échantillon est ajouté, par-dessus le KBr. La cellule peut ensuite être refermée. Il est aussi possible de préparer un mélange de KBr et d'échantillon pour un chargement direct dans la cavité de la cellule.

Les techniques de chargement des gaz nobles sont plus complexes, nécessitant soit un appareillage cryogénique élaboré ou une chargeuse à gaz. Une description complète de l'appareillage cryogénique, permettant des chargements à l'hélium (4.2 K), peut être retrouvée aux réfs. [24–26]. Dans notre cas, les média gazeux sont chargés à l'aide de la chargeuse à gaz. Une CED entrouverte est placée dans l'enceinte de haute pression de la chargeuse. Le gaz voulu comme médium de transmission de pression est graduellement comprimé dans l'enceinte. Le gaz pénètre dans la cavité du feillard dans la CED entrouverte. Lorsque le gaz est suffisamment comprimé, soit environ à 0.18 GPa, un moteur permet de fermer la CED, scellant ainsi la cavité en y trappant le gaz comprimé. Il suffit d'un déplacement de quelques centaines de microns afin de sceller la cavité de la CED entrouverte. Une fois la CED fermée et la cavité scellée, le gaz comprimé est évacué de l'enceinte et la cellule récupérée. Elle est maintenant remplie de l'échantillon, d'une microbille de rubis et du médium de transmission de pression. Les détails d'un tel appareillage peuvent être trouvés dans la littérature [27].

Notons qu'il est important de précomprimer le gaz qui sera chargé dans la cavité. La compression de ce gaz assure qu'une quantité suffisante de matière sera présente dans la cavité pour assurer des conditions quasi-hydrostatiques. De plus, le gaz prépressurisé a un module de compressibilité suffisamment élevée pour que la déformation plastique du feillard rétrécisse peu la taille de la cavité lors de l'augmentation de la pression.

3.7 Chargement d'une cellule à enclumes de diamant

Toutes les étapes du chargement d'un échantillon dans une CED ont été expliquées, avec beaucoup de détails, dans les sections précédentes. Nous expliciterons maintenant,

brièvement, l'ordre dans lequel les différentes étapes sont faites. La première étape est la préparation du feuillard métallique. En utilisant la CED qui doit être chargée d'un échantillon, le feuillard est écrasé entre les enclumes de la CED jusqu'à une épaisseur d'environ 100 μm . Le feuillard est ensuite percé en utilisant le montage de perçage laser afin d'avoir une cavité d'environ 100 μm de diamètre. En ayant préalablement bien nettoyé les culasses des enclumes, le feuillard est remis en place sur une des culasses de la CED. Il est important que le feuillard soit mis sur la culasse de la même façon qu'il y était lors de son impression. Afin de bien asseoir et d'assurer l'étanchéité du feuillard sur la culasse, la CED est refermée et le feuillard à nouveau écrasé, cette fois faiblement. Nous pouvons ensuite rouvrir la cellule, où le feuillard est bien assis sur une des culasses. Il suffit maintenant de déposer un rubis, idéalement d'une taille de moins de 10 μm , dans la cavité, ainsi que l'échantillon à étudier.

Afin de charger les cristaux de CTA dans la CED, quelques gouttes de la solution de CTA sont placées sur une lame de verre à l'aide d'une pipette. Après quelques minutes, l'acétone s'est évaporée, laissant des cristaux de CTA plus ou moins bien formés sur la lame. Avec une fine pointe, un cristal est déposé dans la cavité du feuillard métallique. En ce qui concerne le BTA, un cristal pris d'une lame de verre est déposé par une fine pointe métallique dans la cavité d'un feuillard métallique.

Pour compléter le chargement, le médium de transmission de pression, grâce à la chargeuse à gaz ou une seringue, est ajouté afin de remplir l'espace restant dans la cavité. La cellule est refermée et l'échantillon prêt à être étudié.

3.8 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion élastique et cohérente de la lumière qui est extrêmement utile pour la caractérisation d'échantillons sous conditions extrêmes. Dans cette section, nous verrons d'abord les principes théoriques derrière la diffraction des rayons X. Ensuite, nous décrirons l'importance de l'utilisation du rayonnement synchrotron, son mode de fonctionnement et le montage utilisé à la ligne 06ID1, « Hard X-ray Micro-Analysis » (HXMA) du Centre canadien de rayonnement synchrotron (CCRS) pour réaliser les expériences de diffraction des rayons X à haute pression. Enfin, nous expliquerons brièvement la procédure d'analyse des images de diffraction afin d'obtenir un diffractogramme, et verrons comment il nous renseigne sur la structure cristalline de l'échantillon étudié.

3.8.1 Diffraction des rayons X : principes théoriques

La diffraction des rayons X est un outil très puissant pour la caractérisation des matériaux. Elle donne suffisamment d'information pour déterminer la structure cristalline complète (cellule unité et groupe d'espace) de l'échantillon, ce qui permet ensuite d'identifier un changement de phase. Ce qui suit explique les principes de base de cette technique essentielle en physique des conditions extrêmes.

3.8.1.1 La loi de Bragg

La diffraction des rayons X par une structure périodique, tel un cristal, permet d'obtenir un patron de diffraction, ou image de diffraction, résultant de la diffusion des rayons X par les atomes du cristal. La diffraction provient de la différence de parcours optique entre deux ondes de même fréquence, lorsque diffusées par les atomes disposés sur les différents plans d'un cristal, tel qu'illustré à la Figure 3.17. Le duo père-fils Bragg a développé, en 1913, une équation

simple décrivant les conditions nécessaires permettant d'obtenir de l'interférence constructive entre les photons diffusés par un matériau. Cette équation, la loi de Bragg, est :

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (3)$$

où d est la distance interréticulaire (distance entre deux plans atomiques parallèles), λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incidents sur le cristal, θ est l'angle entre le faisceau incident et le plan atomique diffuseur (ou simplement angle de diffraction) et n est un entier positif. La loi de Bragg illustre qu'afin d'avoir de l'interférence constructive, la différence de chemin optique entre les photons doit être un multiple de λ . Notons que des longueurs d'onde de l'ordre de grandeur de distance interatomique sont nécessaires afin de satisfaire les conditions pour la diffraction [28].

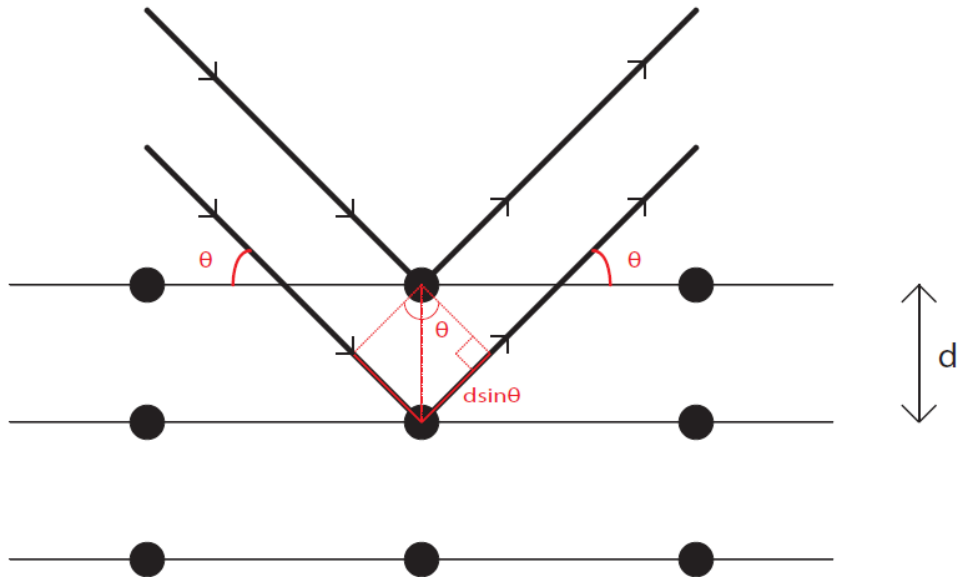


Figure 3.17 : Schéma représentant la différence de chemin optique parcouru par deux ondes de même longueur d'onde, λ . La loi de Bragg indique la relation nécessaire entre la distance interréticulaire d , l'angle entre le faisceau incident et le plan atomique diffuseur θ et la longueur d'onde afin d'avoir de l'interférence constructive.

Lors d'une expérience de diffraction, la longueur d'onde est connue et les angles de diffraction sont mesurés. La loi de Bragg permet alors de déterminer les distances interréticulaires de l'échantillon.

3.8.1.2 Calcul des paramètres de réseau et du volume de la cellule unité

Lors d'une rampe en pression, la structure complète sous conditions ambiantes de l'échantillon est habituellement connue. La compression de l'échantillon dans la CED change ses paramètres de réseau, ceux-ci devenant typiquement de plus en plus petits. Un graphique de l'intensité de diffraction en fonction de 2θ , c'est-à-dire un diffractogramme, permet de trouver les paramètres de réseau et le volume de la cellule unité de l'échantillon comprimé. Ceci est fait en assignant les indices de Miller, ou hkl , aux raies du diffractogramme. Les raies du diffractogramme correspondent aux distances interréticulaires du cristal qui satisfont à la loi de Bragg. Chaque raie contribue à trouver la relation entre les hkl , la distance interréticulaire d et les paramètres de réseau de la structure. La formule reliant ces variables, applicable à toutes les structures, est la suivante :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl), \quad (4)$$

où $S_{11} = b^2c^2\sin^2\alpha$, $S_{22} = a^2c^2\sin^2\beta$, $S_{33} = a^2b^2\sin^2\gamma$, $S_{12} = abc^2(\cos\alpha \cdot \cos\beta - \cos\gamma)$, $S_{23} = a^2bc(\cos\beta \cdot \cos\gamma - \cos\alpha)$ et $S_{13} = ab^2c(\cos\gamma \cdot \cos\alpha - \cos\beta)$ [29].

Remarquons que lorsque $a = b = c$ et que $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, nous obtenons la formule simple du cas cubique, soit

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}. \quad (5)$$

Une fois les paramètres de réseau obtenus, il est possible de calculer le volume de la cellule unité par:

$$V = abc\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha \cdot \cos\beta \cdot \cos\gamma}, \quad (6)$$

qui se réduit à $V = a^3$ dans le cas cubique [29].

Trouver les paramètres de réseau et le volume de la cellule unité ne requiert que les distances interréticulaires ainsi que les hkl correspondants et ne dépend nullement de l'intensité relative des raies. Par contre, afin de trouver la position de chacun des atomes dans notre cellule unité, les intensités relatives exactes des raies sont nécessaires.

3.8.1.3 Intensité des raies de diffraction

L'intensité des raies de diffraction dépend de plusieurs facteurs. Particulièrement, celle-ci dépend du volume et de la symétrie de la cellule unité, de la longueur d'onde (λ) du faisceau incident, de la position relative des atomes ainsi que la nature de ceux-ci. La formule complète pour l'intensité d'un ensemble de hkl , I_{hkl} est :

$$I_{hkl} = \frac{I_p K \lambda^3 m_{hkl} P L F_{hkl}^2 v}{V^2} \quad (7)$$

où I_p est l'intensité du faisceau initial, K est un facteur de correction relatif aux rayons X, m_{hkl} est la multiplicité d'une raie, v est le volume de l'échantillon diffractant, L est un facteur de correction relatif à la diffraction de poudre ou de monocristal, P est la polarisation du faisceau utilisé et F_{hkl} est le facteur de structure. Celui-ci prend en compte la symétrie, la nature et la position des atomes dans la cellule unité, ainsi que leur agitation thermique autour de leurs points d'équilibre [30]. Il a la forme suivante :

$$F_{hkl} = \sum_i N_i f_i \exp [2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)] \exp (-B_i), \quad (8)$$

où x_i , y_i et z_i sont les coordonnées du $i^{\text{ème}}$ atome dans la cellule unité, h , k et l sont les indices de Miller, N_i est la fraction d'occupation d'un atome sur un site, B_i est le facteur de température (corrigeant pour les fluctuations des positions atomiques dues à la température) et f_i est le facteur de forme atomique. Le facteur de forme atomique est directement proportionnel au nombre d'électron de l'atome, Z [28]. Le facteur de structure explique les absences systématiques de raies pour certaines symétries cristallines. Ainsi, un cristal cubique face centrée ayant des atomes identiques aux positions relatives $(0\ 0\ 0)$, $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$ a un F_{hkl} non nul pour des hkl tous pairs ou tous impairs, et donc ne peut qu'avoir des raies de diffraction correspondant aux plans avec ces valeurs de hkl . Par exemple, la raie (111) serait présente, tandis que la raie (110) ne le serait pas.

Afin de bien comprendre les sections suivantes, il est important de mettre l'emphase sur le fait que l'intensité de diffraction, tel que donnée par la formule ci-haut, est dépendante de la position des atomes dans la cellule unité, à travers le facteur de structure. Lors d'expériences, nous obtenons l'intensité pour les différents hkl . Lorsque le groupe d'espace est connu, le rapport des intensités, dans un cas idéal, permet de trouver la position des atomes dans la cellule unité. Pour des raisons expliquées dans la section suivante, un cas idéal correspond à une poudre parfaite (sans orientation préférentielle des microcristaux) ou à un monocristal qui peut être orienté selon toutes les directions.

3.8.1.4 Diffraction de poudre et de monocristal

Tous les concepts que nous venons de voir s'appliquent à la fois à la diffraction par un monocristal ou par une poudre microcristalline. Lorsque la diffraction est faite par un monocristal, la condition de Bragg, satisfaite par deux plans atomiques, permet d'obtenir une

tache, dite tache de Bragg. Dans ces cas, il est important de pouvoir faire la rotation du cristal par rapport au faisceau incident de rayons X, et ce, pour *toutes* les orientations possibles. Cela permettra de satisfaire à la condition de Bragg pour tous les plans de la structure cristalline. Ayant toutes les raies de diffraction possibles, le réseau de Bravais correspondant à la structure pourra être déterminé. En plus, étant capable de trouver l'orientation du cristal par rapport au faisceau, il sera possible d'obtenir l'intensité maximale de diffraction pour chacune des raies. Ceci permet une intensité relative extrêmement fiable entre les différentes raies, donnée nécessaire pour résoudre les positions atomiques dans la cellule unité. Cela correspond à un des cas idéaux mentionnés plus haut. Malheureusement, il n'est pas toujours possible de faire croître un monocristal aux conditions ambiantes et encore moins aux conditions extrêmes; il est souvent plus facile d'obtenir une poudre microcristalline. Les résultats de diffraction des rayons X dans cette thèse ont été obtenus grâce à des échantillons poudreux.

Dans le cas de la diffraction des rayons X par une poudre, on suppose que les microcristaux sont orientés de manière aléatoire, de façon à en avoir une proportion égale dans toutes les orientations possibles. Dans ce cas idéalisé, une rotation du cristal n'est pas nécessaire afin de satisfaire la condition de Bragg pour toutes les distances interréticulaires permises par la longueur d'onde choisie. De plus, ce n'est plus qu'une tache de Bragg qui est observée, mais bien des anneaux de Debye, ou anneaux de diffraction. Malheureusement, il est bien rare d'obtenir une poudre où les microcristaux sont disposés également selon toutes les orientations. Les cristaux d'une poudre ont souvent une orientation préférentielle, ce qui veut dire qu'une plus grande fraction des microcristaux est orientée en une direction plutôt qu'une autre. Conséquemment, les anneaux de diffraction obtenus peuvent être incomplets ou plus

intenses en certains points qu'en d'autres; le rapport d'intensités de différents anneaux n'est alors pas représentatif des positions atomiques dans la cellule unité. Il est difficile avec une telle poudre d'arriver à résoudre adéquatement la position des atomes dans une structure donnée. Un autre désavantage de la diffraction par poudre est qu'il est possible d'avoir le recouvrement d'un anneau par un autre, si deux distances interréticulaires sont très semblables. Il faut alors recourir à des méthodes comme l'affinement de Rietveld afin de distinguer la contribution de chacun des anneaux. Malheureusement, il est seulement possible d'utiliser ce type de méthode d'affinement efficacement si le diffractogramme provient d'une poudre parfaite ou si l'orientation préférentielle peut être modélisée convenablement.

3.8.2 Source de rayons X : le rayonnement synchrotron

Le premier synchrotron a vu le jour en 1945. Ce type d'accélérateur de particules accélère des électrons à des vitesses très près de celle de la lumière. Cela permet de générer des faisceaux de lumière très intenses couvrant une grande partie du spectre électromagnétique, soit de l'infrarouge lointain ($\lambda \approx 1 \text{ mm}$) aux rayons X durs ($\lambda \approx 0.03 \text{ \AA}$). Les sources de rayonnement synchrotron sont utilisées dans plusieurs domaines de la science. Dans cette section, nous verrons les avantages de la source de rayonnement synchrotron pour le présent travail et son mode de fonctionnement.

3.8.2.1 Avantages du rayonnement synchrotron

Il existe deux sources principales de rayons X utilisées à des fins expérimentales, soit la source de laboratoire et la source synchrotron. Ces sources utilisent des méthodes bien différentes pour générer des rayons X, ce qui donne lieu à d'énormes différences en ce qui a

trait à la brillance du faisceau obtenu. La brillance associée au rayonnement a les unités suivantes :

$$Brilliance = \frac{Photons/seconde}{(mrad)^2(mm^2 \text{ de surface d'émission})(0.1\% BW)} \quad (9)$$

Il n'est pas surprenant de retrouver le nombre de photons par seconde, soit le flux, dans la définition de la brillance. Notons que c'est le nombre de photons ayant une longueur d'onde à 0.1% de la longueur d'onde centrale, d'où le 0.1% *BW* (*BW* est pour bande passante, « bandwidth » en anglais). On y retrouve aussi des milliradians (mrad), qui représentent la divergence du faisceau, à la fois à l'horizontale et à la verticale, d'où le carré. La surface d'émission du faisceau, en mm², est importante puisqu'elle dicte ensuite la taille minimale d'un faisceau focalisé.

La brillance maximale atteinte par une source de rayonnement synchrotron peut être de *dix ordres de grandeur* plus élevée que celle obtenue par une source de laboratoire [31]! Il est pertinent de se demander si cette brillance est réellement utile dans le cas des expériences à haute pression. Souvenons-nous que l'intensité de la diffraction est proportionnelle au carré du nombre d'électrons, soit Z^2 . Les matériaux énergétiques sur lesquels porte cette thèse sont faits de trois éléments, le carbone ($Z = 6$), l'azote ($Z = 7$) et l'hydrogène ($Z = 1$). De plus, avec une taille de cavité de $\sim 100 \mu\text{m}$ de diamètre et $\sim 100 \mu\text{m}$ de profondeur, le volume de diffraction est très faible. Cela justifie le très grand nombre de photons nécessaires. Par ailleurs, l'importance d'une faible taille de faisceau ne peut être sous-estimée. La taille du faisceau, souvenons-nous en, est limitée par la surface d'émission du faisceau. Il est bien important que les photons soient diffusés par l'échantillon, et non pas par le feuillard métallique.

Conséquemment, une taille de faisceau bien inférieure à 100 μm est essentielle. Ces facteurs justifient une haute brillance afin de pouvoir obtenir de bonnes images de diffraction de notre échantillon en un temps raisonnable.

3.8.2.2 Fonctionnement d'une source de rayonnement synchrotron : accélération des électrons

Comme les travaux pour cette thèse ont nécessité l'utilisation du CCRS, nous décrivons sommairement la méthode qui y est utilisée pour accélérer les électrons. Les électrons passent par trois importantes étapes avant d'avoir une vitesse suffisante pour générer des rayons X. La toute première étape est d'obtenir des électrons libres. Ceux-ci proviennent d'un canon à électrons. Le principe est simple : par chauffage résistif, une cathode est chauffée à une température suffisante pour permettre à des électrons d'en être émis. Ils sont ensuite accélérés grâce à l'énorme potentiel (environ 200000 V) entre la cathode et une anode [32]. Les électrons accélérés arrivent à la seconde étape de leur parcours, l'accélérateur linéaire. L'accélérateur linéaire est constitué d'une série de tubes sous vide qui produisent des micro-ondes d'une fréquence de 2.856 GHz. Ces micro-ondes permettent aux électrons d'atteindre une vitesse de 99.9998% de c , c étant la vitesse de la lumière, ou simplement $1-v/c = 2 \cdot 10^{-6}$ (où v est la vitesse des électrons), et ils ont alors une énergie de 250 MeV. La troisième étape de l'accélération des électrons est l'élanneur (« booster ring »). Dans cet anneau de 103 m de circonférence, les électrons sont à nouveau accélérés par des cavités micro-ondes, et atteignent l'énergie maximale totale de 2.9 GeV, correspondant à une vitesse de 99.999998% c , avec $1-v/c = 2 \cdot 10^{-8}$. Une fois ces conditions atteintes, les électrons passent dans l'anneau de stockage, le synchrotron, où une fraction de leur énergie sera perdue au profit de l'émission de rayonnement synchrotron.

3.8.2.3 Fonctionnement d'une source de rayonnement synchrotron : rayonnement synchrotron

L'anneau de stockage du CCRS fait 171 m de circonférence, et un courant d'électrons de 250 mA y circule à son maximum. Les électrons très énergétiques (2.9 GeV) doivent convertir une fraction de leur énergie pour générer des photons. Ces photons sont obtenus grâce à un processus nommé rayonnement synchrotron. Cette émission d'ondes électromagnétiques est produite lorsqu'une particule chargée accélère. La puissance irradiée par un rayonnement synchrotron est donnée par la généralisation de Liénard, dans un cas où l'accélération et la vitesse des particules sont perpendiculaires [33]:

$$P = \frac{q^2 a^2}{6\pi\epsilon_0 c^3 \gamma^4} \quad (10)$$

où ϵ_0 est la constante de permittivité du vide, q est la charge de la particule accélérée, γ est le facteur de Lorentz, soit $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$, a est l'accélération de la particule et v sa vitesse. De par la formule (10), il est évident que sans accélération, aucune puissance n'est irradiée. Par ailleurs, on voit que plus l'accélération et la vitesse de la particule chargée sont importantes, plus l'émission de photons sera grande. Le rayonnement généré est de forme conique vers l'avant, avec l'ouverture du cône faisant un angle de $1/\gamma = mc^2/\epsilon$ radians, où mc^2 est l'énergie de la masse au repos de l'électron, et ϵ est l'énergie cinétique des électrons. Typiquement, $1/\gamma$ est de l'ordre de quelques millièmes de radians. De plus, le rayonnement est émis dans la même direction que la vitesse instantanée des électrons [34].

3.8.2.4 Fonctionnement d'une source de rayonnement synchrotron : anneau de stockage

Cette section ainsi que la suivante sont basées sur la théorie présentée dans la réf. [34].

Les anneaux de stockages sont circulaires à l'exception de sections linéaires où se retrouvent des dispositifs d'insertion, comme les wigglers et les onduleurs. Dans les sections courbées de l'anneau de stockage, des aimants de courbure exercent une force $\vec{F} = -e\vec{v} \times \vec{B}$ sur les électrons, et les font accélérer dans une orbite circulaire perpendiculaire à \vec{B} . Conséquemment, dans toutes les régions courbes de l'anneau de stockage, les électrons émettent un rayonnement d'une puissance de :

$$P[kW] = 1.266\varepsilon^2[GeV]B^2[T]L[m]I[A], \quad (11)$$

où ε est l'énergie cinétique des électrons, L est la distance dans l'anneau où il y a des aimants de courbure et I est le courant produit par les électrons tournant dans l'anneau. Le rayonnement a une énergie critique E_c de

$$E_c[keV] = 0.665\varepsilon^2[GeV]B[T], \quad (12)$$

où l'énergie critique est la valeur d'énergie pour laquelle 50% de la puissance irradiée est d'énergie plus élevée. L'émission due aux aimants de courbure n'est, à quelques exceptions près, pas utilisée à des fins expérimentales. Cette énergie gaspillée est un faible coût à payer pour arriver à trapper des électrons relativistes dans un anneau. Afin de renouveler l'énergie perdue par rayonnement, des cavités micro-ondes sont installées dans l'anneau de stockage.

3.8.2.5 Fonctionnement d'une source de rayonnement synchrotron : dispositifs d'insertion

Les dispositifs d'insertion, soient les wigglers et les onduleurs, produisent un rayonnement utilisé par les usagers de la source. Ils sont conçus pour produire un faisceau de

photons d'une grande brillance et souvent à haute énergie. Ces deux dispositifs d'insertion fonctionnent sur le même principe de base, soient en utilisant une série d'aimants (souvent appelés pôles) nord et sud, placés de façon alternante (voir Figure 3.18 a)). Grâce aux champs magnétiques produits par ces aimants, les électrons subissent une force de Lorentz $\vec{F} = -e\vec{v} \times \vec{B}$ qui, en raison des pôles alternants, les font osciller dans le plan horizontal de l'orbite, tel qu'illustré à la Figure 3.18 b)). À chaque oscillation est associée une accélération, ce qui entraîne la production d'un rayonnement intense qui peut être utilisé lors des expériences de diffraction, par exemple.

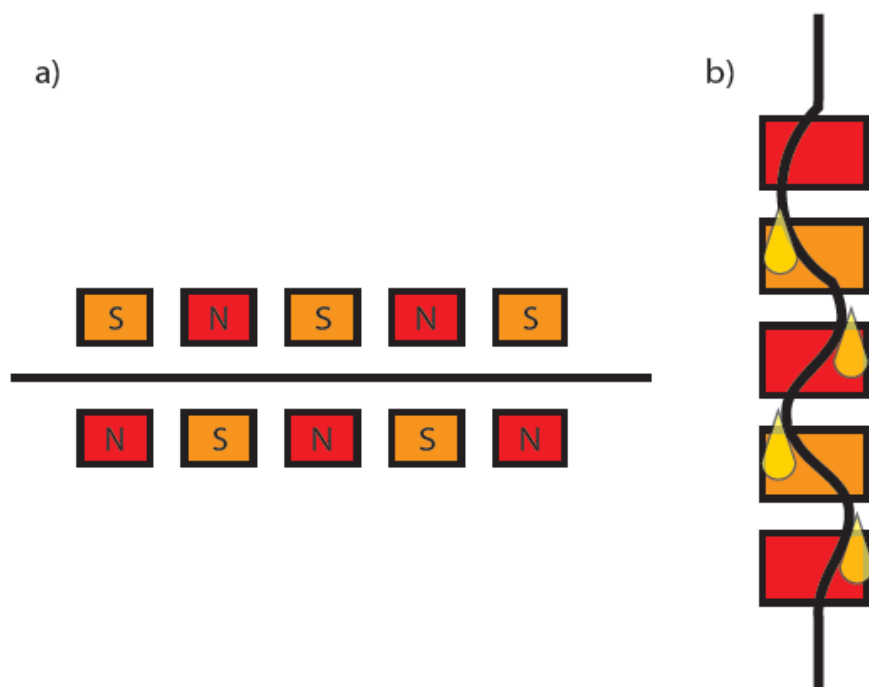


Figure 3.18 : Illustrations d'un dispositif d'insertion vues du a) côté b) haut. À chaque déviation du faisceau, des photons sont produits. Notons que le déplacement horizontal du faisceau est beaucoup plus prononcé qu'il l'est en réalité. Cette figure est inspirée de la réf. [34].

La différence fondamentale entre un wiggler et un onduleur est l'amplitude maximale, ou déplacement maximal, dans le plan horizontal, des oscillations et la cohérence partielle de la

lumière émise. Cette amplitude est contrôlée à la fois par l'intensité du champ magnétique B_0 et par la période d'oscillation (ou longueur d'onde d'oscillation, λ) du faisceau [34], de sorte que l'angle d'oscillation maximal φ_{max} est égal à :

$$\varphi_{max} = \frac{K}{\gamma}, \text{ où } K = \frac{eB_0\lambda}{2\pi mc}, \quad (13)$$

où e est la charge d'un électron, et m sa masse.

Dans le cas des wigglers, l'angle d'oscillation maximal est plus grand que γ^{-1} . Cela veut dire que la largeur du faisceau, à l'horizontale, est supérieure à γ^{-1} . De plus, à chaque oscillation, le faisceau d'électrons produit deux fois de la radiation parfaitement parallèle avec l'axe du wiggler. Cela se produit lorsque le faisceau d'électrons est à sa distance maximale de l'axe du wiggler. Cette radiation amplifie en intensité à chaque oscillation, et ce, selon $2N$ (où N est le nombre d'oscillations). L'angle d'oscillation est suffisamment grand pour que, spatialement, les photons émis n'interfèrent pas les uns avec les autres. La puissance produite par les électrons dans un wiggler est donnée par la formule suivante :

$$P[kW] = 0.633\varepsilon^2[GeV]B^2[T]L[m]I[A]. \quad (14)$$

L'énergie critique du faisceau produit par le wiggler est, à un facteur multiplicatif près, le même que celui donné par les aimants de courbure.

Par ailleurs, les onduleurs ont un angle d'oscillation maximal plus petit que γ^{-1} . Pour cette raison, les photons interfèrent entre eux de façons constructives et destructives. À cause de cette interférence, on obtient un rayonnement contenant une fréquence fondamentale et plusieurs séries d'harmoniques plus élevées. L'énergie émise par l'onduleur est de

$$E_n [keV] = 0.95 \frac{n\varepsilon^2 [GeV]}{(1+\frac{\kappa^2}{2})\lambda_u [cm]} \quad (15)$$

où le n un entier représentant les différentes harmoniques produites, $n = 1$ étant la fondamentale. La bande d'énergie autour de E est donnée par

$$\Delta E = \frac{2hc\gamma^2}{\lambda_u(1+\frac{\kappa^2}{2})}. \quad (16)$$

Dans le cas des onduleurs, la taille angulaire du faisceau est inversement proportionnelle à n , soit

$$\varphi_{max} \approx 1/\sqrt{nN}\gamma. \quad (17)$$

Bref, les wigglers et les onduleurs produisent tous deux un faisceau de lumière d'une très grande brillance avec des caractéristiques différentes. Le rayonnement provenant du wiggler a une plus grande divergence horizontale (dans le plan des oscillations), est intense et continu sur une large bande spectrale. Par ailleurs, l'onduleur produit un faisceau plus étroit et plus intense pour une bande spectrale plus petite.

3.8.3 La ligne de lumière 06ID1 ou « Hard X-ray Micro-Analysis » (HXMA) du CCRS

Le faisceau de rayons X utilisé à la ligne HXMA au CCRS provient d'un wiggler supraconducteur constitué de 63 pôles. La plage d'énergie disponible et accordable est de 5 à 40 keV. Pour les expériences de diffraction des rayons X, nous utilisons un rayonnement de 24.350 keV (50.9176 pm). L'optique suivant le wiggler et menant vers l'aire expérimentale est constituée d'un miroir collimateur en silicium long de 1.2 m, d'un monochromateur formé de deux cristaux de silicium (111) parallèles et d'un miroir toroïdal focalisant en silicium de 1.15 m de long. Il y a aussi une série de fentes et de filtres permettant de réduire la taille du faisceau et d'éliminer le rayonnement non désiré. Le monochromateur à double cristal de Si exploite la loi

de Bragg afin de sélectionner la longueur d'onde qui passera à l'aire expérimentale. Le plan de croissance des cristaux de Si est fixe et les distances interréticulaires d de ces cristaux sont connues. Il est alors possible de varier l'angle θ de ceux-ci par rapport au faisceau afin d'obtenir une longueur d'onde λ bien précise, correspondant à une énergie fixée à ± 1 eV.

Une fois dans l'aire expérimentale, le faisceau de rayons X passe au travers de longs tubes remplis d'hélium, minimisant de cette façon la diffusion Compton et l'atténuation du faisceau. Le faisceau est ainsi acheminé au montage de diffraction des rayons X. Les éléments importants du montage sont indiqués et numérotés à la Figure 3.19.

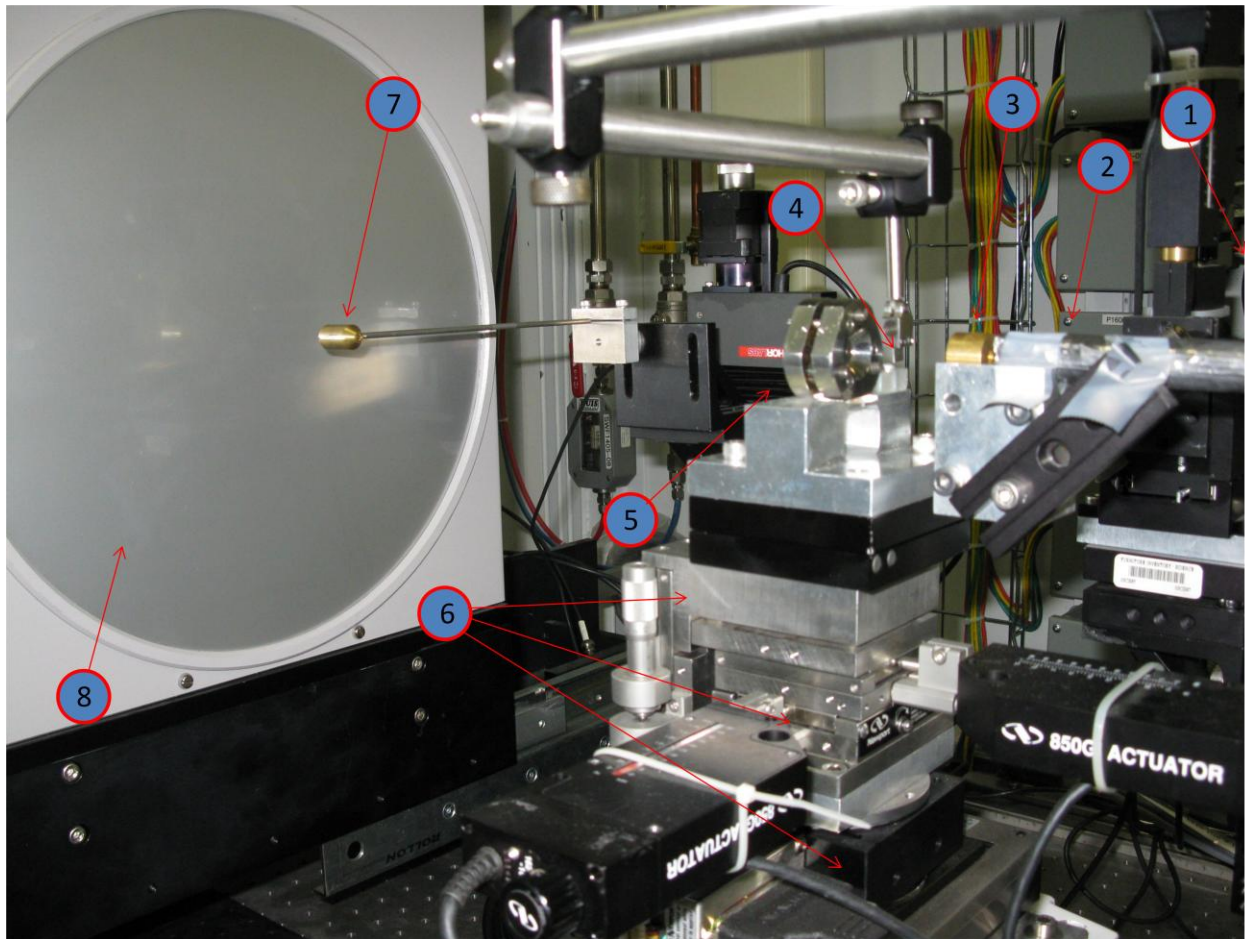


Figure 3.19 : Montage de diffraction des rayons X à la ligne HXMA du CCRS. En 1) la fin du tuyau rempli d'hélium (pas présent sur la photo), 2) un tuyau de plomb bloquant la diffusion Compton due au faisceau traversant l'air, 3) un collimateur de 30 μm , 4) un feuillard de rhénium percé d'une micro-ouverture permettant de bloquer tout faisceau secondaire et une fraction de la diffusion Compton, tout en laissant passer le faisceau principal, 5) une CED montée sur un support en aluminium, 6) cinq translateurs et un rotateur, permettant l'alignement et le centrage de la CED, 7) un arrêt de plomb ayant en son centre une diode en silicium et 8) un détecteur planaire MAR3450.

Il y a d'abord la fin du tuyau rempli d'hélium (1), suivit d'un tuyau de plomb (2) bloquant la diffusion Compton due au passage du faisceau dans l'air. Ensuite, un collimateur (3) de 30 μm s'assure de la colinéarité du faisceau et un feuillard métallique de rhénium (4) bloque à nouveau la diffusion Compton ainsi que d'éventuels faisceaux secondaires. Cela est suivi d'une CED (5) contenant un échantillon, qui est montée sur un support en aluminium. La CED est sur

une tour composée de cinq translateurs et d'un rotateur (6). Ceux-ci permettent d'aligner et de centrer la CED par rapport au faisceau de rayons X. L'arrêt de plomb (7) absorbe le faisceau principal non diffusé par l'échantillon et la diode en Si en mesure l'intensité. Cela protège le détecteur planaire MAR3450 (8), écran photo-stimulable de 3450 pixels par 3450 pixels, qui est utilisé afin de détecter et d'enregistrer les photons diffusés par l'échantillon.

3.8.4 Analyse des images de diffraction

La Figure 3.20 montre une image de diffraction d'une excellente poudre, soit celle de l'hexaborure de lanthane (LaB_6), utilisée comme étalon. Les axes horizontal et vertical de cette image sont divisés en pixels de taille de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, qui donnent la distribution spatiale des intensités de diffusion. Les anneaux de diffraction de Debye sont clairement visibles.

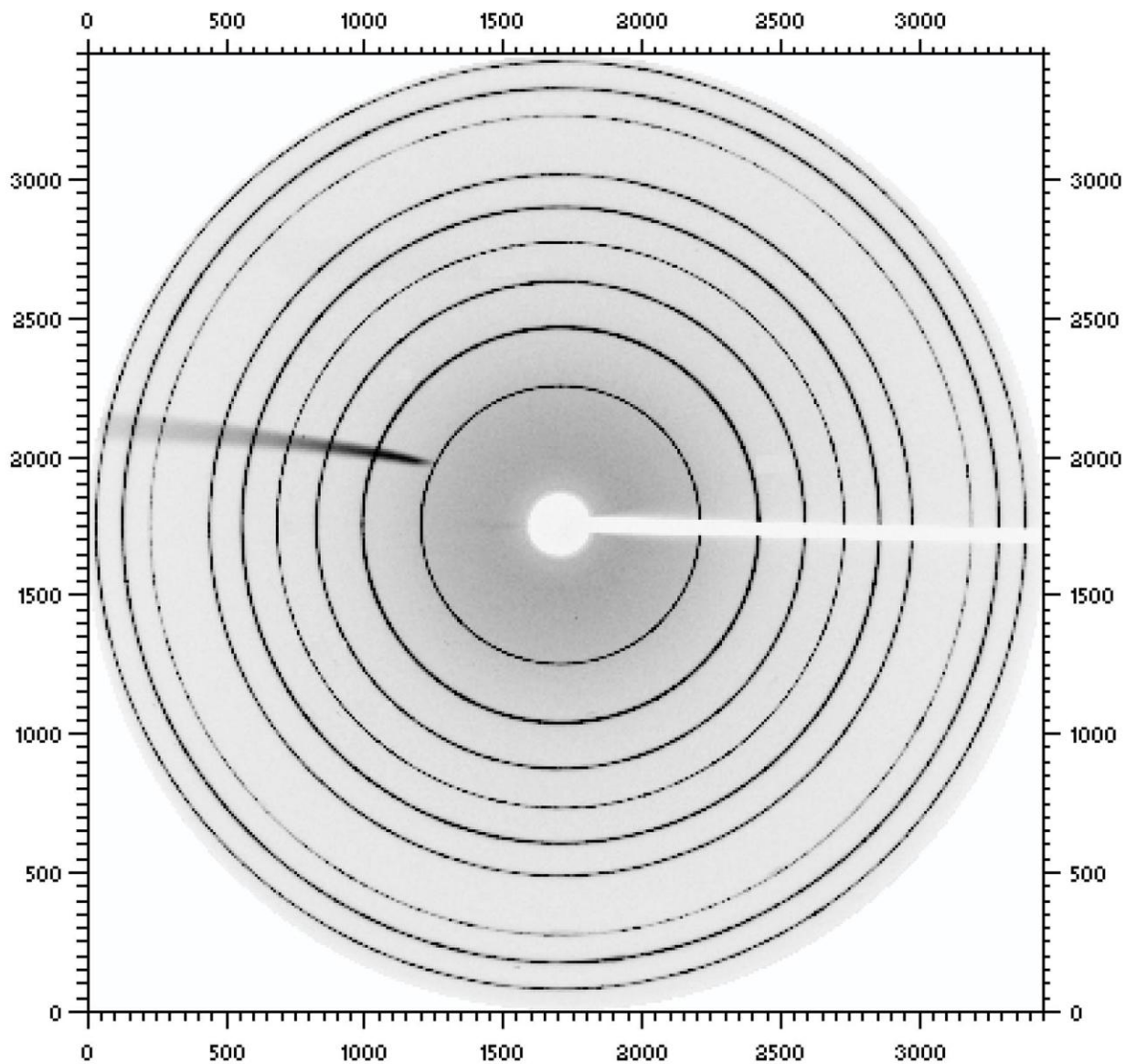


Figure 3.20 : Image de diffraction des rayons X du LaB_6 obtenue par le détecteur MAR3450. Les axes horizontal et vertical représentent les pixels. Les anneaux de Debye sont très bien visibles et uniformes, indiquant une excellente poudre. L'ombre de l'arrêt de plomb et de son support est visible.

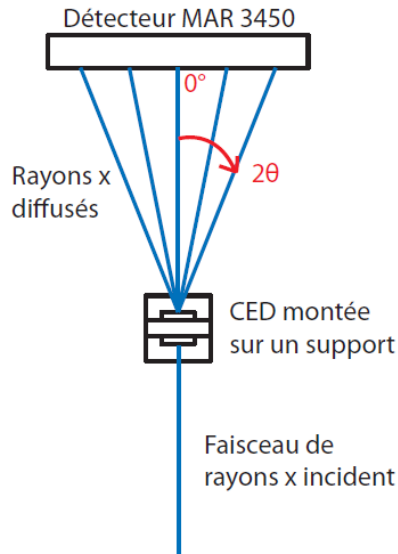


Figure 3.21 : Schéma illustrant la diffraction provenant d'un échantillon dans une CED. On voit que le faisceau non diffusé est à un angle 2θ de zéro, tandis que les photons diffusés arrivent sur le détecteur à un angle 2θ non nul, augmentant à partir du centre.

Grâce à la diffraction d'un étalon (LaB_6), ayant des distances interréticulaires bien connues, il est possible de déterminer la position et l'orientation du détecteur (distance et angles) par rapport à l'échantillon. Puis, à partir de simples principes géométriques, nous pouvons convertir les pixels du détecteur en angles, soit 2θ . Cet angle, tel qu'illustré à la Figure 3.21, est nul pour la position du faisceau direct et non diffracté et augmente jusqu'à environ 23 degrés (pour une distance échantillon-détecteur d'environ 40 cm) aux extrémités du détecteur. En intégrant l'image avec le logiciel FIT2D [35], c'est-à-dire en faisant la somme des intensités pour des anneaux d'une largeur angulaire fixe (par exemple 0.01 degré) en fonction de l'angle 2θ , un diffractogramme, comme illustré à la Figure 3.22, est obtenu. Cette intégration de l'image de diffraction permet de faire la moyenne des intensités, en prenant en compte la majeure partie de signal de diffraction disponible, de façon à améliorer la statistique de comptage. Il est bien facile, en utilisant la loi de Bragg, de transformer l'axe horizontal du diffractogramme de 2θ à la distance interréticulaire, d .

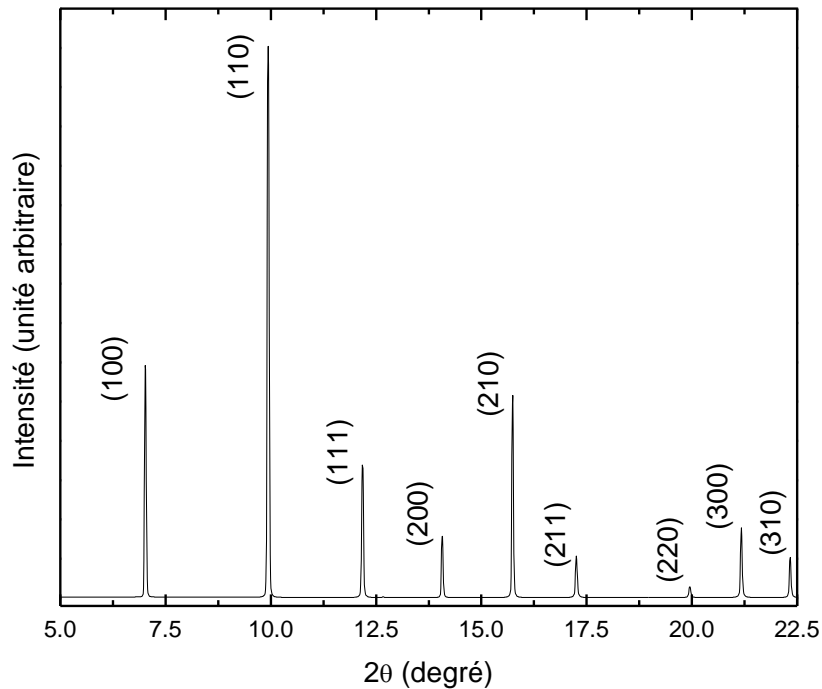


Figure 3.22 : Diffractogramme provenant de l'intégration de l'image à la Figure 3.20. Connaissant la structure (cubique, $Pm-3m$), il est possible d'assigner à chaque raie les hkl correspondants. Les nombres entre parenthèses notés dans le diffractogramme représentent les hkl .

Connaissant la structure à pression ambiante des échantillons étudiés, il est possible d'assigner les hkl aux raies obtenues. Ceci n'est seulement valide que s'il n'y a pas eu de transition de phase. Une fois les hkl assignés, le programme XRDA [36] permet de calculer les paramètres de réseau à l'aide d'une minimisation du χ^2 pour les formules développées à la section 3.8.1. À partir des paramètres de réseau, le volume de la cellule unitaire est calculé.

Il est possible de faire un affinement des paramètres de réseau trouvés par la méthode de Le Bail [37]. Ce type d'affinement prend en considération le bruit de fond, le profil des raies de diffraction et les paramètres de réseau initiaux. En utilisant l'intensité relative des raies en

plus des paramètres nécessaires à un affinement de Le Bail, il est aussi possible de faire un affinement de Rietveld. Cet affinement permet de déterminer précisément la position des atomes présents dans la cellule unité, compte tenu de sa symétrie. Un logiciel comme MAUD [38] permet d'exécuter ces deux types d'affinement. D'amples détails sur ces techniques peuvent être trouvés dans différentes références, dont les réf. [37,39].

Une fois les paramètres de réseau et le volume obtenus à de multiples pressions, l'utilisation de l'équation d'état de Birch-Murnaghan permet de trouver le module d'élasticité (B_0), ainsi que sa dérivée par rapport à la pression (B_0'), de l'échantillon. À nouveau, une minimisation du χ^2 est utilisée afin d'obtenir les meilleures valeurs de B_0 et B_0' compte tenu des valeurs des volumes en fonction de la pression. Dans notre cas, la minimisation de cette équation d'état est faite grâce à sa programmation dans différents logiciels, tels qu'Excel, Origin et LabVIEW.

Lorsqu'une transition de phase, due à l'augmentation de la pression, a lieu, nous devons d'abord déterminer la nouvelle structure de l'échantillon. L'information nécessaire, et la seule à notre disposition pour résoudre la nouvelle structure, sont les angles (2θ) correspondant aux raies de diffraction. Il existe des logiciels d'indexation qui utilisent de multiples algorithmes spécialisés pour chercher au travers d'une large gamme de volumes et symétries de cellules unités possibles. Crysfire est un ensemble de logiciels d'indexation qui permet ce type d'analyse [40]. Un facteur de fiabilité est attribué aux cellules unités qui ont été considérées par Crysfire. Nous pouvons ensuite comparer ces cellules unités et les distances interréticulaires proposées par le logiciel à celles obtenues du diffractogramme expérimental de la structure

inconnue. De cette façon, nous pouvons déterminer la ou les structures les plus probables. Une fois la cellule unitaire obtenue, des paramètres de réseau plus exacts sont calculés en utilisant XRDA, de la manière expliquée plus tôt. En dernier lieu, il est possible de déterminer le groupe d'espace pour cette cellule unitaire. Discriminer entre différents groupes d'espace est possible sachant que ceux-ci dictent des relations de symétrie bien particulières. Tel que nous l'avons vu plus tôt, ces relations de symétries entraînent des absences systématiques de raies de diffraction. Chekcell [41] est un logiciel utile permettant de visualiser l'effet de différents groupes d'espace sur un diffractogramme et ainsi d'aider à déterminer celui qui est le plus approprié.

3.9 Spectroscopie Raman

Le phénomène de diffusion Raman fut découvert en 1928 par Sir Chandrasekhra Venkata Raman, en utilisant la lumière du soleil focalisée par un télescope et ses yeux comme détecteur [42]. La spectroscopie Raman est une technique extrêmement utile permettant la caractérisation d'un échantillon au moyen de la mesure de l'énergie de ses modes de vibration. Cette section sera divisée en deux parties, la première présentant les principes théoriques de la spectroscopie Raman et la seconde décrivant un des montages utilisés en laboratoire pour la réaliser.

3.9.1 Principes théoriques de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet l'étude des modes de vibration d'un matériau dans un état de la matière quelconque (gazeux, liquide ou solide). La diffusion Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière, sera expliquée par le point de vue classique, en se basant sur la description donnée à la réf. [42]. Révisons d'abord les modes de vibrations permis dans le

cas d'une molécule diatomique. Les deux atomes de cette molécule, de masse m_1 et m_2 , sont à une distance r_1 et r_2 du centre de masse du système. Les distances x_1 et x_2 sont le déplacement des atomes 1 et 2, respectivement, de leur position d'équilibre. La conservation du centre de gravité requiert les relations suivantes :

$$m_1 r_1 = m_2 r_2, m_1 (r_1 + x_1) = m_2 (r_2 + x_2) \quad (18)$$

et donc

$$x_1 = \left(\frac{m_2}{m_1}\right) x_2 \text{ et } x_2 = \left(\frac{m_1}{m_2}\right) x_1. \quad (19)$$

Si un lien chimique (covalent ou ionique) unit ces deux atomes, nous pouvons approximer cette attraction à un système masse-ressort. Alors, la loi de Hooke permet de trouver la force de traction ou de compression f en fonction de la constante de rappel K :

$$f = -K(x_1 + x_2) = -K\left(\frac{m_1+m_2}{m_1}\right)x_2 = -K\left(\frac{m_1+m_2}{m_2}\right)x_1. \quad (20)$$

En utilisant la seconde loi de Newton,

$$m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -K\left(\frac{m_1+m_2}{m_2}\right)x_1 \text{ et} \quad (21)$$

$$m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -K\left(\frac{m_1+m_2}{m_1}\right)x_2. \quad (22)$$

On peut alors obtenir

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \left(\frac{d^2 x_1}{dt^2} + \frac{d^2 x_2}{dt^2} \right) = -K(x_1 + x_2) \quad (23)$$

et donc, en posant $\delta = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ et $q = x_1 + x_2$,

$$\delta \frac{d^2 q}{dt^2} = -Kq. \quad (24)$$

Une solution à cette équation différentielle est $q = q_0 \cos(2\pi\nu_m t)$, où q_0 est le déplacement maximal et ν_m la fréquence de vibration donnée par

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\delta}}. \quad (25)$$

Maintenant, imaginons un laser produisant un faisceau lumineux générant un champ électrique \vec{E} de :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (26)$$

où \vec{E}_0 est l'amplitude et la direction du champ électrique, ν_0 est la fréquence d'oscillation et t est le temps. Ce faisceau est incident sur un système moléculaire quelconque. Un moment dipolaire électrique P , sera alors induit, tel que

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (27)$$

où α est la polarisabilité, constante propre à la molécule. Le champ électrique \vec{E} va provoquer un déplacement q des électrons autour des atomes, et sachant que α varie de façon linéaire avec q pour de petits déplacements, il est possible de faire un développement de Taylor de α autour de la position d'équilibre, en fonction du déplacement q :

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q + \dots, \quad (28)$$

où α_0 est la polarisabilité au point d'équilibre. En substituant ce dernier résultat dans l'équation (27) nous obtenons :

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) q_0 \cos(2\pi\nu_m t), \quad (29)$$

et utilisant l'identité trigonométrique $\cos\theta\cos\varphi = \frac{\cos(\theta-\varphi)+\cos(\theta+\varphi)}{2}$,

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 \frac{q_0 \vec{E}_0}{2} \{ \cos[2\pi t(\nu_0 - \nu_m)] + \cos[2\pi t(\nu_0 + \nu_m)] \}. \quad (30)$$

Un moment dipolaire électrique qui a la forme $\vec{P} = \vec{P}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$ émet une onde électromagnétique ayant une fréquence de ν_0 [44]. Il est facile de faire le parallèle avec l'équation (30) et de voir que celle-ci décrit le rayonnement à trois énergies différentes. Le premier terme de l'équation (30) correspond au rayonnement de fréquence ν_0 , identique à la fréquence initiale. Ce terme représente la diffusion élastique (diffusion Rayleigh). Les ondes électromagnétiques ayant subi la diffusion Raman, donc le deuxième et troisième terme de l'équation, sont celles de fréquence $\nu_0 - \nu_m$ (diffusion Raman Stokes) et $\nu_0 + \nu_m$ (diffusion Raman anti-Stokes). Cette perte (gain) d'énergie correspond à la création (annihilation) d'une vibration moléculaire causée par le faisceau de lumière incident. Notons que si la variation de la polarisabilité est nulle $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 = 0$, on dit alors que le système est inactif en Raman. De manière analogue, des phonons peuvent être créés ou annihilés dans un solide cristallin.

Rappelons-nous que $\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\delta}}$. Cela veut dire que l'énergie des vibrations créées ou absorbées dépend directement de la constante de rappel K et de la masse effective δ . K dépend de la force de l'attraction entre les atomes qui vibrent, tandis que δ dépend de la masse de ceux-ci. La spectroscopie Raman peut donc être utilisée afin d'obtenir une grande quantité d'information sur les liens moléculaires et intermoléculaires dans les solides. De façon générale, la constante de ressort augmente de manière proportionnelle à la densité, elle-même augmentée par l'application de la pression. Conséquemment, l'énergie mesurée des phonons, quasi-particule représentant un mode de vibration d'atomes ou de molécules d'une structure périodique, pour un solide augmente elle aussi avec la pression. L'évolution de l'énergie des

phonons en fonction de la pression permet de déterminer comment les liens intermoléculaires et interatomiques sont affectés par la pression. Un changement important, tel la disparition ou l'apparition de nouveaux modes de vibration sont de bons indices pour déterminer si un changement de symétrie ou si la création ou la destruction de liens s'est produit dans un cristal. En d'autres termes, le spectre de diffusion Raman renseigne sur une transition de phase (liquide-solide ou solide-solide) induite par la pression.

Pour le présent travail, la diffusion Raman Stokes (aux longueurs d'onde plus grande que celle excitatrice) fut étudiée, ce phénomène étant plus probable que la diffusion Raman anti-Stokes à température ambiante et donc permettant un signal plus intense [42]. L'abscisse de spectres Raman est habituellement exprimée en fonction du nombre d'onde, k , du mode de vibration créé, exprimé en cm^{-1} . Le calcul pour obtenir cette valeur est simple, soit :

$$\frac{(E_i - E_d)}{\hbar c} = k, \quad (31)$$

où E_i et E_d sont l'énergie des photons incidents et des photons diffusés, respectivement, \hbar est la constante de Planck réduite et c est la vitesse de la lumière. Le nombre d'onde des phonons est typiquement entre 10 à 4000 cm^{-1} , soit 1.2 à 495.9 meV ou encore de 1000 à $2.5 \mu\text{m}$.

3.9.2 Montage de spectroscopie micro-Raman

La Figure 3.23 illustre un des montages de spectroscopie micro-Raman utilisé lors des expériences faites pour cette thèse. Les nombres entre parenthèses dans cette section feront référence aux éléments numérotés à la Figure 3.23.

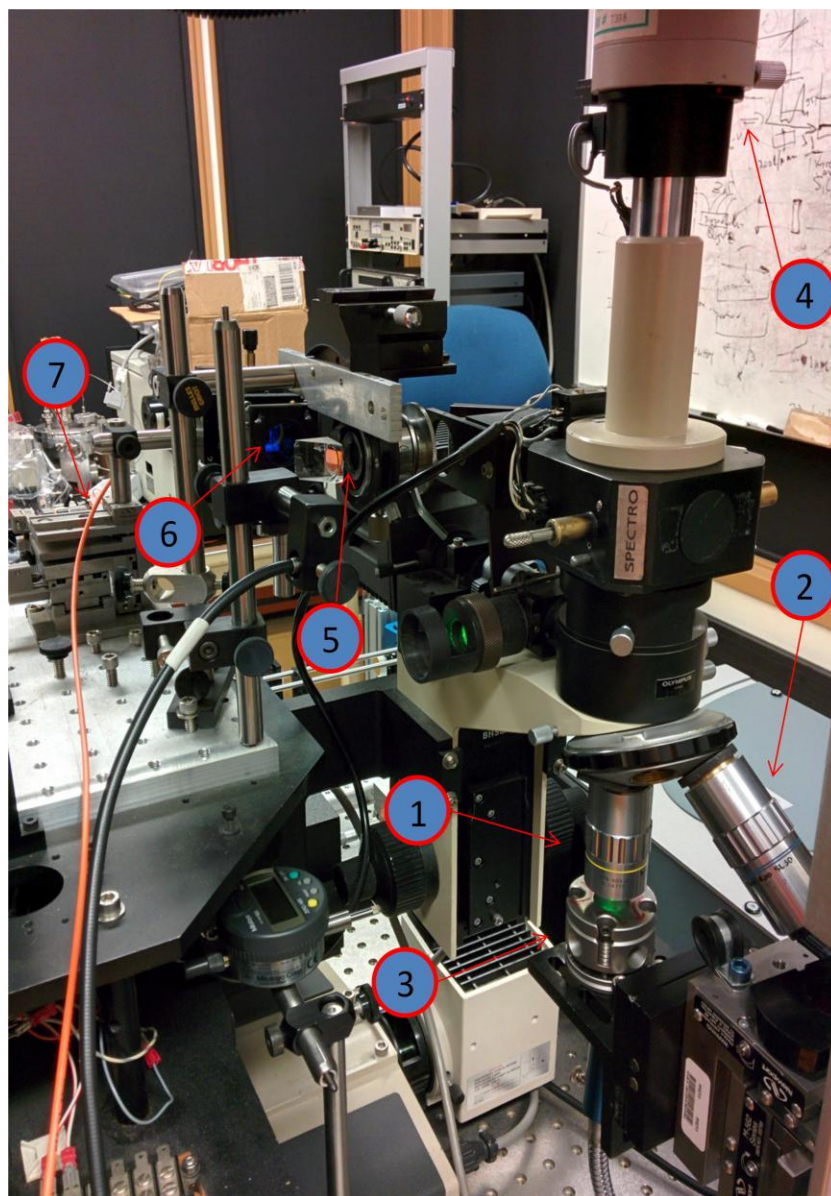


Figure 3.23 : Montage de spectroscopie micro-Raman, avec les éléments importants numérotés. 1) un objectif 10x, 2) un objectif 50x, 3) une CCD montée sur un translateur x y z, 4) la caméra permettant la visualisation de l'échantillon, 5) un diaphragme confocal, 6) un filtre passe-haut, bloquant la diffusion Rayleigh et 7) une fibre optique menant la lumière Raman au spectromètre et détecteur.

Le montage fait usage d'un laser continu Nd : YAG (grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme, $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) Centennia TD5, doublé en fréquence et émettant à 532 nm. Le faisceau laser, utilisé à une intensité maximale de 200 mW (à la source), est focalisé sur l'échantillon

dans la CED (3) grâce à un objectif Mitutoyo de grossissement 10x (1) ou 50x (2). L'objectif 50x permet un faisceau de $\sim 10 \mu\text{m}$. Une caméra vidéo CCD (4) permet de visualiser l'échantillon lorsqu'il est illuminé par rétro-éclairage et/ou par transmission en lumière blanche. La lumière diffusée par l'échantillon est récoltée par l'objectif focalisant. Un diaphragme confocal (5) permet de laisser passer uniquement la lumière provenant du point focal, permettant ainsi de minimiser le signal de luminescence des enclumes de diamant. La lumière Raman, d'énergie plus faible, est ensuite séparée de la lumière Rayleigh grâce à un filtre passe-haut (6). Le signal Raman est alors envoyé, en passant par une fibre optique (7), à un spectromètre Andor Shamrock SR-303i où la lumière est dispersée spectralement par un réseau de diffraction de 1200 lignes/mm. Cette lumière rejoint ensuite le détecteur CCD Andor iDus DU401-BRDD (1024 pixels) et est enregistrée grâce au logiciel Andor Solis. Nous obtenons, au final, un spectre Raman d'intensité par unité de seconde en fonction du nombre d'onde, en cm^{-1} .

Le calibrage du montage est réalisé au moyen d'une lampe de néon, émettant des raies intenses à des longueurs d'onde bien connues. Une résolution spectrale de 1.7 cm^{-1} est obtenue.

3.10 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique complémentaire à la spectroscopie Raman. Elle permet, elle aussi, de déterminer l'énergie (fréquence) des modes de vibration d'un cristal et des molécules qui le forment. La spectroscopie infrarouge se distingue de la spectroscopie Raman par deux aspects : 1) les photons illuminant l'échantillon sont de la région infrarouge du spectre électromagnétique et peuvent être directement absorbés (et non pas

diffusés) et 2) afin d'induire une vibration et d'être absorbé, les photons infrarouges doivent provoquer une variation du moment électrique dipolaire (et non pas de la polarisabilité). Ce qui suit explique la théorie derrière ce type de spectroscopie et décrit le montage utilisé au CCRS.

3.10.1 Principes théoriques de la spectroscopie infrarouge

L'énergie des vibrations qui sont provoquées dans un matériau est de l'ordre de dizaines de meV; ce qui correspond à l'énergie de photons infrarouges. Contrairement à la spectroscopie Raman, les photons incidents ne sont pas diffusés de façon inélastique, mais sont directement absorbés par un ensemble de molécules (vibrations intermoléculaires) ou un ensemble d'atomes (vibrations interatomiques). L'énergie absorbée permet la création de phonons dans le cristal. Ce qui suit est une brève description quantique du phénomène d'absorption de photons infrarouge menant vers une vibration dans une molécule. Une dérivation analogue peut être faite pour expliquer la création de phonons dans un cristal. D'après la mécanique quantique, une transition d'un état m à n , n étant un état vibratoire d'une molécule, est donné par

$$\mu_{mn} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n \mu \Psi_m dQ \quad (32)$$

où μ est le moment électrique dipolaire, Ψ_n et Ψ_m sont les fonctions propres de vibration d'une molécule et Q est proportionnel à une variation de distance entre deux atomes, telle que celle qui peut être provoquée par le passage d'une onde électromagnétique. En suivant la même logique que pour la diffusion Raman, les photons incidents sur l'échantillon vont provoquer un déplacement Q des atomes, et sachant que μ varie de façon linéaire avec Q pour de petits déplacements, il est possible de faire un développement de Taylor de μ autour de la position d'équilibre Q_0 :

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{\partial\mu}{\partial Q}\right)_0 Q + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial Q^2}\right)_0 Q^2 + \dots, \quad (33)$$

où μ_0 représente la magnitude du dipôle permanent de la molécule. En se rappelant que Q est proportionnel à la variation de la distance entre les atomes, ce terme devient négligeable lorsque mis au carré. En insérant le résultat obtenu dans l'équation (32) nous obtenons :

$$\mu_{mn} = \mu_0 \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n \Psi_m dQ + \left(\frac{\partial\mu}{\partial Q}\right)_0 \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n Q \Psi_m dQ. \quad (34)$$

Vu l'orthogonalité des fonctions propres, pour $m = n$ seul le premier terme de l'équation (34) survit et est égal à μ_0 . Le second terme est seulement non nul lorsqu'à la fois $\left(\frac{\partial\mu}{\partial Q}\right)_0 \neq 0$ et que $\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n Q \Psi_m dQ \neq 0$. Cela se produit lorsqu'il y a un changement du moment électrique dipolaire et que $n = m + 1$. Voilà les deux règles de sélection qui doivent être satisfaites afin d'avoir absorption de la lumière infrarouge [43,44].

Tel que vu plus tôt, l'énergie des modes de vibration d'une molécule dépend de K et de δ . L'absorption d'un photon infrarouge renseigne alors directement sur les liens interatomiques et intermoléculaires présents dans notre cristal. La spectroscopie infrarouge peut être utilisée de la même façon que la spectroscopie Raman. L'avantage d'utiliser ces deux méthodes plutôt qu'une seule est qu'elles ne dépendent pas du même principe physique. Conséquemment, une technique permet d'enregistrer des modes qui pourraient ne pas être observés par l'autre. En ce sens, la diffusion Raman et l'absorption infrarouge sont des techniques complémentaires.

3.10.2 Montage de spectroscopie infrarouge

Vu les multiples avantages d'un faisceau synchrotron, les expériences de spectroscopie infrarouge se sont déroulées à la ligne 01B1-1 Mid-IR du CCRS. Le rayonnement nécessaire

provient d'un aimant de courbure supraconducteur. Le montage, schématisé à la Figure 3.24, est constitué d'un interféromètre Bruker Vertex FTIR 70v/S et d'un microscope confocal Hyperion. Ce montage permet de faire de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier; un type particulier de spectroscopie infrarouge, basée sur un interféromètre Michelson. La Figure 3.24 illustre un schéma du montage.

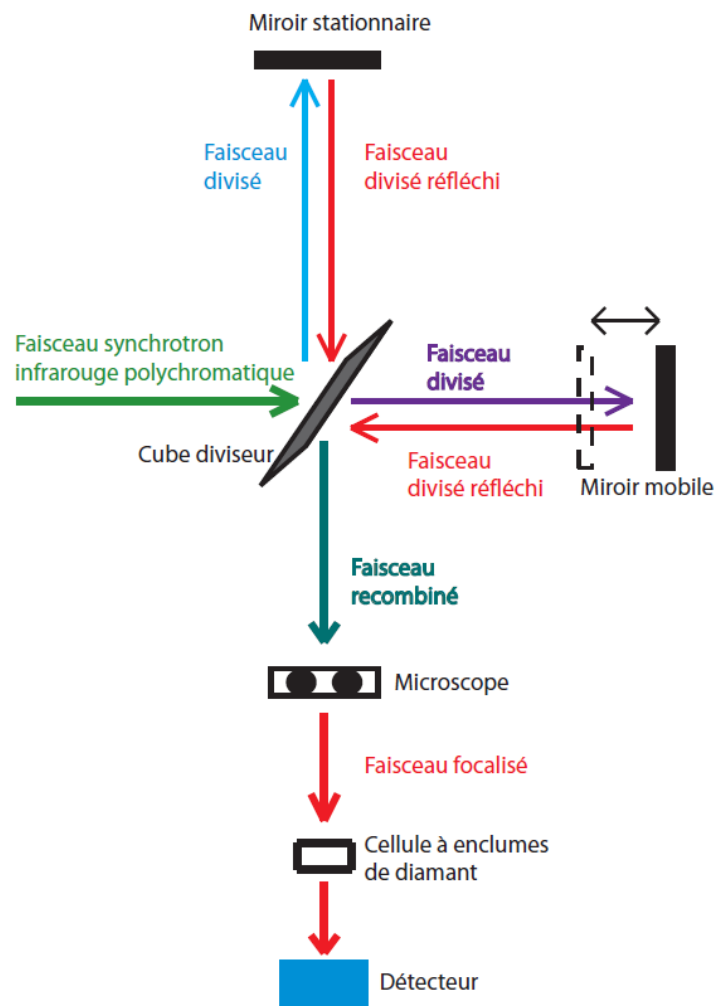


Figure 3.24 : Montage de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

La lumière en provenance du rayonnement synchrotron est polychromatique. Cette lumière passe au travers d'un cube diviseur, qui sépare le faisceau principal en deux faisceaux

d'intensité égale. Une moitié du faisceau, en bleu au schéma de la Figure 3.24, passe dans un des bras de l'interféromètre et est réfléchi par un miroir fixe. La seconde moitié du faisceau principal passe dans le second bras de l'interféromètre puis est réfléchi par un miroir amovible. Les deux moitiés de faisceau se recombinent (faisceau turquoise à la Figure 3.24) en passant à nouveau par le cube diviseur. Le faisceau recombinaison est le résultat de l'*interférence* entre les faisceaux divisés.

Le faisceau recombinaison passe ensuite dans un microscope où il est focalisé sur l'échantillon. Une platine sous le microscope nous permet de déplacer l'échantillon, de façon à pouvoir en illuminer une région bien précise. En passant au travers de l'échantillon, une partie des photons se fait absorber. Le reste des photons passent dans le détecteur. Ce dernier enregistre l'intensité du faisceau, et ce, pour chacune des positions du miroir amovible. Un interférogramme, soit l'intensité du faisceau mesurée par le détecteur en fonction de la position du miroir amovible, est ainsi obtenu. En prenant la transformée de Fourier de l'interférogramme, un spectre de l'intensité en fonction de la fréquence est acquis.

Le montage de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de la ligne Mid-IR au CCRS permet une étude de 700 à 4000 cm^{-1} , et ce, avec une résolution de moins de 1 cm^{-1} (déterminée par la taille des pas du miroir amovible). Puisqu'une plus haute résolution nécessite des temps d'acquisition plus longs, nous avons utilisé une résolution de 2 cm^{-1} . La taille du faisceau infrarouge est ajustable et est fixé par l'objectif du microscope. La taille du faisceau fut fixée à 30 μm , correspondant à un grossissement de 15X. Une petite taille de faisceau est bien importante afin de pouvoir illuminer qu'une petite région de la cavité de la

CED. Une mesure typique consiste en l'acquisition de deux spectres : le spectre de référence et le spectre de l'échantillon. Le spectre de référence est obtenu en illuminant le médium de transmission de pression (habituellement du KBr) dans la CED. Cela nous permet de déterminer l'absorption due aux diamants et au médium de transmission de pression. Cette absorption peut ensuite être utilisée pour normaliser le spectre de l'échantillon. La normalisation est faite lors du calcul de l'absorbance A_λ , et ce à chaque longueur d'onde λ . L'absorbance est définie par la formule suivante :

$$A_\lambda = -\log\left(\frac{I_1}{I_0}\right) \quad (35)$$

où I_1 et I_0 sont l'intensité mesurée du signal passé au travers de l'échantillon et l'intensité de notre spectre de référence, respectivement.

Tel que mentionné plus tôt, dans le cas de la spectroscopie infrarouge, le médium de transmission de pression est typiquement le KBr, puisqu'il est transparent à l'infrarouge et permet tout de même de bonnes conditions d'hydrostaticité dans la cavité.

Lors d'une rampe de pression, tel que pour la spectroscopie Raman, la spectroscopie infrarouge nous permet d'étudier les modes de vibration, et donc les liens interatomiques et intermoléculaires, de l'échantillon.

3.11 Chauffage laser

Le chauffage laser est une technique très pratique en physique des hautes pressions, permettant de fournir une grande quantité d'énergie thermique à un matériau. Cette énergie peut être suffisante pour surmonter une éventuelle énergie d'activation menant vers une autre phase. Le montage utilisé est constitué d'un laser fibré (SPI Lasers) émettant un faisceau à 1070

nm d'une puissance pouvant aller jusqu'à 100 W. Le faisceau focalisé a une taille d'environ 10 μm . Une CED est montée sur support cinématique, permettant une translation selon trois axes. Une caméra et un laser d'alignement, colinéaire avec le laser émettant à 1070 nm, rendent possible le chauffage d'une région bien précise de notre échantillon. La température de l'échantillon est estimée au moyen de l'analyse de la lumière incandescente produite par l'échantillon lorsqu'il est chauffé et assimilée à celle d'un corps noir.

Références

- [1] F. Gao, J. He, E. Wu, S. Liu, D. Yu, D. Li, S. Zhang et Y. Tian, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 015502 (2003).
- [2] C. H. Polsky et E. Van Valkenburg, dans *Handbook of Vibrational Spectroscopy* (John Wiley & Sons, Ltd, 2006), pp. 1352–1360.
- [3] C. E. Weir, E. R. Lippincott et N. E. Bunting, *J. Res. Natl. Bur. Stand. - A. Phys. Chem.* **63**, 55 (1959).
- [4] J. C. Jamieson, A. W. Lawson et N. D. Nachtrier, *Rev. Sci. Instrum.* **30**, 1016 (1959).
- [5] M. I. Eremets, dans *High Pressure Experimental Methods* (Oxford University Press, 1996), pp. 49–92.
- [6] A. L. Ruoff, H. Xia, H. Luo et Y. K. Vohra, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 3830 (1990).
- [7] L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, V. B. Prakapenka et A. M. Abakumov, *Nat. Commun.* **3**, 1163 (2012).
- [8] A. Y. Liu et M. L. Cohen, *Science* **245**, 841 (1989).
- [9] Q. Williams et R. Jeanloz, dans *Molten Salts Technology* (Plenum Press, New York, 1991), pp. 193–227.
- [10] Y. Akahama et H. Kawamura, *J. Phys. Conf. Ser.* **215**, 012195 (2010).
- [11] A. Jayaraman, *Rev. Mod. Phys.* **55**, 65 (1983).

- [12] M. I. Eremets, A. G. Gavriliuk, I. A. Trojan, D. A. Dzivenko et R. Boehler, *Nat. Mater.* **3**, 558 (2004).
- [13] K. Syassen, *High Press. Res.* **28**, 75 (2008).
- [14] A. Dewaele, M. Torrent, P. Loubeyre et M. Mezouar, *Phys. Rev. B* **78**, 104102 (2008).
- [15] M. I. Eremets, A. G. Gavriliuk et I. A. Trojan, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 171904 (2007).
- [16] H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner et D. J. Steinberg, *J. Appl. Phys.* **49**, 3276 (1978).
- [17] C. Kittel, *Physique de l'État Solide*, 8ième éd. (Dunod, Paris, 2007) p.42.
- [18] W. Vos, M. G. E. van Hinsberg et J. Schouten, *Phys. Rev. B. Condens. Matter* **42**, 6106 (1990).
- [19] H. Shimizu, H. Imaeda, T. Kume et S. Sasaki, *Phys. Rev. B* **71**, 014108 (2005).
- [20] H. Shimizu, H. Tashiro, T. Kume et S. Sasaki, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4568 (2001).
- [21] D. D. Ragan, D. R. Clarke et D. Schiferl, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 494 (1996).
- [22] I. Daniel, P. Gillet, P. F. Mcmillan, G. Wolf et M. A. Verhelst, *J. Geophys. Res.* **102**, 10313 (1997).
- [23] G. J. Piermarini, *J. Appl. Phys.* **44**, 5377 (1973).
- [24] H. K. Mao et P. M. Bell, dans *Carnegie Inst. Washington, Year B. 78* (Carnegie Institution of Washington, Washington, 1979), p. 659.
- [25] M. Pravica et B. Remmers, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 2782 (2003).
- [26] A. W. Webb, D. U. Gubser et L. C. Towle, *Rev. Sci. Instrum.* **47**, 59 (1976).
- [27] M. Rivers, V. Prakapenka, A. Kubo, C. Pullins, C. Holl et S. Jacobsen, *High Press. Res.* **28**, 273 (2008).
- [28] C. Kittel, *Physique de l'État Solide*, 8ième édition (Dunod, Paris, 2007), p.27.
- [29] T. S. Duffy, <http://geoweb3.princeton.edu/research/MineralPhy/xtalgeometry.pdf> (2014).
- [30] J. I. Langford et D. Lou, *Reports Prog. Phys.* **59**, 131 (1996).

- [31] J. Als-Nielsen et D. McMorrow, *Elements of Modern X-Ray Physics*, 2ième édition (John Wiley & Sons, Ltd, 2011), pp. 29–68.
- [32] Canadian Light Source, *Synchrotron Science*, <http://www.lightsource.ca/education/pdf/SSCR2013Jul23-Formatted-for-Web.pdf> (2012).
- [33] D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*, 3ième édition (Prentice Hall, Upper Saddle River, 1999), pp. 444–451.
- [34] P. Willmott, dans *An Introduction to Synchrotron Radiation, Tech. Appl.*, 1ière édition (John Wiley & Sons, Ltd, 2011), pp. 39–86.
- [35] A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch, et D. Hausermann, *High Press. Res.* **14**, 235 (1996).
- [36] S. Desgreniers et K. Lagarec, *J. Appl. Crystallogr.* **27**, 432 (1994).
- [37] A. Le Bail, H. Duroy et J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* **23**, 447 (1988).
- [38] L. Lutterotti, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **268**, 334 (2010).
- [39] J. I. Langford et D. Lou, *Reports Prog. Phys.* **59**, 131 (1996).
- [40] R. Shirley, *The CRYSFIRE System for Automatic Powder Indexing: User's Manual* (The Lattice Press, Surrey, England, 2002).
- [41] CHEKCELL: J. Laugier et B. Bochu, LMGP-Suite Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments, <http://www.inpg.fr/LMGP>.
- [42] J. R. Ferraro, K. Nakamoto et C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, 2ième édition (Elsevier Science, San Diego, 1994), pp. 1-94.
- [43] A. A. Cristy, Y. Ozaki et V. G. Gregoriou, dans *Comprehensive Analytical Chemistry* (Elsevier B.V., 2001), pp. 19–40.
- [44] F. Siebert et P. Hildebrandt, dans *Vibrational Spectroscopy of Life Sciences* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008), pp. 11–62.

Chapitre 4 : Résultats et discussion, sous forme d'article et de manuscrit

Dans ce chapitre, la recherche faite dans le cadre de cette thèse sera présentée sous forme d'un article et d'un manuscrit. La première section (4.1) du chapitre porte sur le BTA. L'article, intitulé « Dense nitrogen-rich energetic materials: A study of 5,5'-bis(1*H*-tetrazolyl)amine », décrira les expériences menées à la fois en diffraction des rayons X, en spectroscopie Raman et par des simulations numériques, permettant la caractérisation du BTA dans une CED jusqu'à 12.9 GPa. La seconde section (4.2), soit un manuscrit ayant comme titre : « High pressure study of a highly energetic nitrogen-rich carbon nitride, cyanuric triazide », porte sur le CTA. Cette fois, l'échantillon a pu être étudié en compression dans une CED jusqu'à 63.2 GPa, en utilisant à la fois la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge. Ce manuscrit sera soumis au « Journal of Chemical Physics », compte tenu de la thématique du manuscrit.

Ces deux documents sont chacun accompagnés d'une section dite « Supplemental Material », contenant des figures non essentielles aux explications, mais que certains lecteurs pourront trouver utiles. Précédent chacun de ces documents se trouve une explication complète de la contribution de chacun des coauteurs du travail présenté.

4.1 Dense nitrogen-rich energetic materials: A study of 5,5'-bis(1H-tetrazolyl)amine

Contribution des coauteurs à l'article intitulé : Dense nitrogen-rich energetic materials : A study of 5,5'-bis(1H-tetrazolyl) amine, D. Laniel, E. Sebastiao, C. Cook, M. Murugesu, A. Hu, F. Zhang et S. Desgreniers, *J. Chem. Phys.* 140, 184701 (2014).

Elena Sebastiao, premier coauteur de l'article, est une étudiante à la maîtrise du département de chimie à l'Université d'Ottawa. Elena a fait la synthèse chimique du BTA. De plus, elle a contribué à la rédaction de l'article en écrivant la partie concernant la préparation de l'échantillon, ce qui se retrouve dans les premières lignes du premier paragraphe de la section *Experimental method and computational analysis*. Elena s'est aussi assurée de la pureté du composé, en obtenant des spectres infrarouges et de résonance magnétique nucléaire aux conditions ambiantes. Dr Cyril Cook et le professeur Muralee Murugesu, tous deux du groupe duquel fait partie Elena, l'ont guidée et supervisée pour la préparation de l'échantillon.

Dr Anguang Hu est un chercheur à Recherche et développement pour la défense Canada, Suffield (AB). Dr Hu a fait les simulations numériques sur le BTA. Ces simulations ont permis de calculer les modes de vibration du BTA ainsi que d'assigner les déplacements atomiques responsables pour ces modes de vibration. Les simulations ont aussi déterminé pourquoi la structure observée expérimentalement, aux conditions ambiantes, diffère de la structure prédite. Le dernier paragraphe de la section *Experimental method and computational analysis* a été écrit par Dr Hu, et décrit les calculs auxquels il a procédé ainsi que les différents modules de simulations utilisés. La section *Quantum theory simulations*, sous *Results and Discussion* ainsi que la figure 9, portant sur ces résultats, ont été réalisées par Dr Hu. Dr Fan

Zhang, chercheur à Recherche et développement pour la défense Canada, Suffield (AB), a aussi participé à ces simulations.

Le professeur Serge Desgreniers, mon superviseur de thèse, m'a guidé et aidé à chacune des étapes, soit dans la préparation des CED et des échantillons, la récolte, l'analyse et l'interprétation des données, la préparation des figures, la rédaction de l'article et la correspondance avec les arbitres.

Quant à moi, j'ai récolté les données de spectroscopie Raman, de diffraction des rayons X et de chauffage laser, en ai fait l'analyse et produit les figures correspondantes. De plus, outre la contribution des coauteurs décrite ci-haut, j'ai rédigé l'article et répondu en partie aux commentaires des arbitres.

Dense nitrogen-rich energetic materials: A study of 5,5'-bis(1*H*-tetrazolyl)amine

Dominique Laniel,¹ Elena Sebastiao,² Cyril Cook,² Muralee Murugesu,² Anguang Hu,³ Fan Zhang,³ and Serge Desgreniers¹

¹Laboratoire de physique des solides denses, University of Ottawa, Ottawa, Ontario K1N 6N5, Canada

²Department of Chemistry, University of Ottawa, Ottawa, Ontario K1N 6N5, Canada

³Defence Research and Development Canada-Suffield, 4000 Station Main, Medicine Hat, Alberta T1A 8K6, Canada

(Received 23 October 2013; accepted 28 March 2014; published online 8 May 2014; corrected 1 August 2014)

5,5'-bis(1*H*-tetrazolyl)amine (BTA), a nitrogen rich molecular solid has been investigated under compression at room temperature. Powder x-ray diffraction using synchrotron radiation and micro-Raman spectroscopy were carried out to pressures up to 12.9 GPa. BTA conserves the crystalline structure of its room condition phase up to the highest pressure, i.e., an orthorhombic unit cell (*Pbca*). A fit of the isothermal compression data to the Birch-Murnaghan equation of state reveals the high compressibility of BTA. An analysis of the volume change with pressure yields a bulk modulus and its derivative similar to that of high-nitrogen content molecular crystals. Upon laser heating to approximately 1100 K, the sample decomposed while pressurized at 2.1 GPa, resulting in a graphitic compound. Finally, numerical simulations demonstrate that the minimum energy conformation is not experimentally observed since a higher energy conformation allows for a more stable dense packing of the BTA molecules. © 2014 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4870830>]

INTRODUCTION

Much effort has been devoted to the synthesis of novel high density energetic compounds which could be more efficient than current ones. Nitrogen-based energetic materials are in that regard promising candidates.¹⁻³ In the pure state, a very large energy difference is expected between molecular nitrogen triple bond (954 kJ/mol) and that of a single bond (160 kJ/mol) configuration.⁴ The former molecular state is thermodynamically favored. Among all high density energetic materials, a single-bonded nitrogen network (often referred to as polymeric nitrogen) would be, however, the material that could release the most energy upon a transition to the normal ground state. In addition, single-bonded nitrogen would have the advantage of being environmentally friendly, as its diatomic standard gaseous state (N₂) would be obtained as the final product.⁵ Dense nitrogen has been observed to form an extended solid, namely, cubic-gauche nitrogen (cg-N), under high static compression and high temperature.⁶ Polymeric or cubic-gauche nitrogen, however, has not yet been retrieved at ambient pressure. Other avenues to attain novel energetic materials with high energy density need to be explored. Nitrogen-rich carbon nitride materials are promising alternatives as they have been shown, through simulations, to achieve extended structures potentially metastable at ambient conditions.⁵ Carbon-nitrogen materials present other interesting characteristics. For instance, numerical simulations have indicated that a single-bonded network of carbon and nitrogen atoms could form a very hard material, surpassing diamond in that regard.^{7,8}

In this paper, we present observations on high-density 5,5'-bis(1*H*-tetrazolyl)amine (BTA), a nitrogen-rich carbon

nitride with an orthorhombic (*Pbca*) unit cell (Fig. 1). As a high nitrogen content material based on tetrazoles, BTA is of interest for its high heat and temperature of decomposition as well as for other relevant propulsion parameters, as calculated by Klapötke and Stierstorfer.⁹ BTA samples were isothermally compressed at 300 K in a diamond anvil cell (DAC), up to a pressure of 12.9 GPa. Micro-Raman spectroscopy and powder x-ray diffraction experiments were carried out to study the change in vibrational properties and unit cell parameters with pressure, respectively, and monitor any possible pressure induced structural transitions. Following this study, we report no phase transition in dense BTA up to the maximum pressure. Subtle structural deformations, however, have been observed. Finally, laser heating of a BTA sample compressed in a DAC at 2.1 GPa was also performed and the resulting product was characterized. As a complement, we have carried out computational simulations of the lowest energy molecular conformations and vibrational properties at room conditions.

EXPERIMENTAL METHOD AND COMPUTATIONAL ANALYSIS

Polycrystalline BTA was obtained from BTA monohydrate. BTA monohydrate was prepared according to the procedure outlined by Klapötke *et al.*¹⁰ Crystals of BTA monohydrate were recovered through a supersaturated solution of methanol. They were then dehydrated under vacuum for 48 h at 150 °C with a P₂O₅ trap resulting in good quality BTA powder. The purity of the sample was confirmed using IR and Raman spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR) and

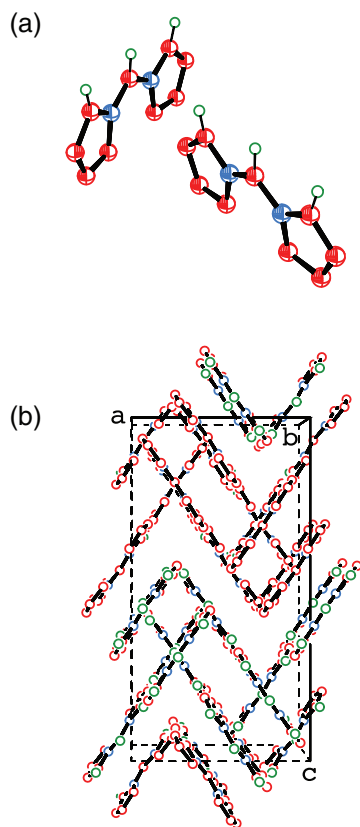


FIG. 1. (a) Asymmetric unit cell of BTA. (b) Orthorhombic (*Pbca*) unit cell of BTA.

x-ray diffraction measurements, and by comparing the results to previously published data.¹⁰ The BTA sample was stored under nitrogen atmosphere until used.

For micro-Raman spectroscopy and powder x-ray diffraction experiments, polycrystalline BTA, neon, and a ruby microsphere were loaded into a $\sim 100\ \mu\text{m}$ diameter hole in a pre-indented rhenium gasket of a DAC. The ruby microsphere was used for *in situ* pressure measurements, using the R_1 -luminescence line as a pressure gauge¹¹ and using width of the R_1 and R_2 lines as an indicator of the hydrostaticity prevailing in the compression chamber. Pressure uncertainties are estimated as ± 0.03 GPa. The diamond anvils were of type Ia, with a flat culet of either 200 or 300 μm in diameter. Neon, which allows quasi-hydrostatic pressures up to 16 GPa¹² was used as inert pressure transmitting medium. It was loaded as a high pressure gas along with the BTA sample and the ruby microsphere into the DAC. The sample purity after loading was assessed by Raman spectroscopy. Micro-Raman spectroscopy was carried out on a BTA sample pressurized up to 12.0 GPa by increments of about 0.5 GPa. Raman scattering was induced using an argon ion laser (488 nm) with an estimated maximum power of 100 mW at the sample, and detected in near-backscattering geometry employing an Iridian Rayleigh scattering edge filter with an Andor 0.5 m spectrograph equipped with a Peltier-cooled charge-coupled device (CCD) detector. The spectral resolution of this setup was $1.7\ \text{cm}^{-1}$ using an 1800 g/mm holographic diffraction grating. Pressure was measured before and after each acquisition.

Angle-dispersive powder x-ray diffraction measurements were carried out using synchrotron radiation at the Hard X-ray MicroAnalysis (HXMA) 06ID-1 Beamline at the Canadian Light Source (CLS). The synchrotron radiation at the HXMA Beamline originated from a 63-pole superconducting wiggler. A wavelength of $0.50918\ \text{\AA}$ (24.350 keV) was set employing a double-crystal silicon (111) monochromator. The x-ray beam was collimated down to 30 μm . Details of the experimental setup are described elsewhere.¹³ Typical exposure times were 20–30 min. For the x-ray diffraction experiments, the BTA samples were pressurized up to 12.9 GPa, with steps of about 0.5 GPa. Pressure was measured before and after each measurement. FIT2D¹⁴ was utilized to process and integrate the x-ray diffraction images in order to obtain intensity vs 2θ patterns. These patterns were further analyzed and indexed using the XRDA software.¹⁵ MAUD software¹⁶ was used to refine the lattice parameters of the ambient x-ray diffraction pattern. Lattice parameters at each pressure were estimated to $\pm 0.01\ \text{\AA}$ giving uncertainties for the unit cell volume of $\pm 0.03\ \text{\AA}^3$.

A 1070 nm fiber laser (SPI Lasers) was employed to perform laser heating on a BTA sample in a DAC compressed to 2.1 GPa. While heated, the BTA sample emitted strong incandescent light from which a temperature of $1100 \pm 100\ ^\circ\text{C}$ was estimated based on the analysis of blackbody radiation. Laser heating resulted in darkening of the sample. To further characterize the product obtained from laser heating, micro-Raman spectroscopy was achieved on both the dark and bright areas of the unloaded sample, using a Renishaw In Viva Raman instrument with a 785 nm excitation laser.

To complement our experimental results we also carried computational work on BTA. All numerical calculations were based upon density functional theory (DFT) within the generalized gradient approximation (GGA).¹⁷ To study the BTA molecule conformations under normal conditions, DFT calculations were carried out using GAMESS¹⁸ at the B3LYP density functional and 6-31G(d, p) basis set level theory. The vibrational properties of BTA were characterized using the same density functional and basis set level theory. The resulting vibrational frequencies were scaled by 0.961 in accordance with conventional DFT practices.¹⁹ For the room-temperature vibrational density of state in the condensed phase, the SIESTA²⁰ calculations were performed using Troullier-Martins norm-conserving pseudopotential.²¹ The room-temperature vibrational density of state was obtained from velocity auto-correlation functions of molecular dynamic simulations at 300 K and 0 GPa. Bond and angle displacements were used to make assignments of vibrational modes.

RESULTS AND DISCUSSION

High pressure X-ray diffraction

At ambient conditions, the powder x-ray diffraction pattern of BTA is in good agreement with that found in the literature.¹⁰ Using MAUD, a refinement was performed on the ambient conditions x-ray diffraction pattern to obtain the unit cell parameters (see Fig. 2); those were corroborated by a refinement done in XRDA. The unit cell parameters

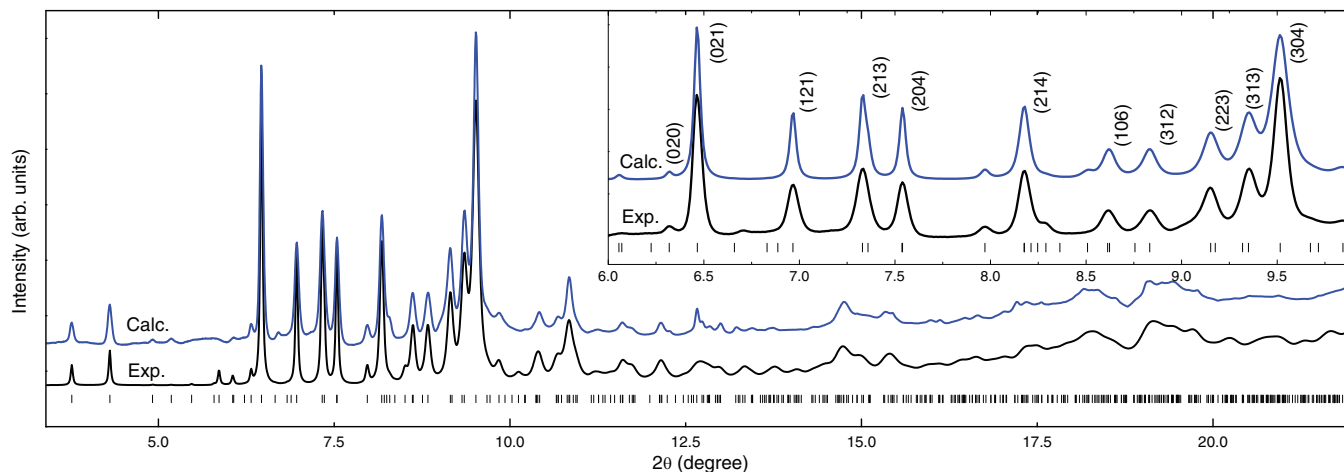


FIG. 2. Calculated (dotted line) and experimentally observed (solid line) x-ray diffraction patterns of BTA, at ambient conditions. Vertical tick marks indicate reflection positions for the orthorhombic (*Pbca*) structure of BTA. The inset provides an enlargement of the 6° to 10° range, along the 2θ axis. With the exception of line (312), the *hkl* values are the ones that were used to obtain the lattice parameters. Note that x-ray diffraction patterns are background corrected.

obtained (see Table I) are slightly higher than those stated in Ref. 9. This is expected since the x-ray diffraction patterns were taken with a temperature difference of 93 K. Thermal expansion easily accounts for the small difference in the values of the unit cell parameters measured in this study.

The unit cell parameter determination at each pressure was achieved using at least 10 diffraction lines, namely, (020), (021), (121), (213), (204), (214), (106), (223), (313), and (304). These diffraction lines are shown in the inset of Fig. 2. The sharpest and most intense diffraction lines are between 6° and 10° . Selected x-ray diffraction patterns are shown in Fig. 3. The change of *d*-spacings as a function of pressure is displayed in Fig. 4. The overall intensity of the BTA diffraction lines steadily decreases as the pressure increases, due to sample thinning. The x-ray diffraction patterns recorded at 3.0 and 4.5 GPa show a broad intensity centered at $2\theta \sim 13^\circ$, which arises from scattering due to liquid neon. After neon solidifies at 4.6 GPa,²² two Ne x-ray diffraction lines appear,²³ as well as one weak BTA diffraction line at $2\theta \sim 12.5^\circ$. The new BTA x-ray diffraction line is overlapped at lower pressure by the liquid neon x-ray scattering; it should be noted that it was present in the x-ray diffraction pattern obtained at ambient pressure. This line merges with another BTA diffraction line around 7 GPa. The two new neon diffraction lines are pointed out by lozenges (\diamond) in Fig. 3. Rhenium (gasket) diffraction lines are also present in the pattern. They are marked in Fig. 3 by an asterisk (*) and are easily identified by their smaller shift towards

TABLE I. Structural properties of BTA at ambient pressure. The lattice parameters and their uncertainty were obtained by refining our data using MAUD.

	Klapötke <i>et al.</i> ¹⁰	This study
<i>a</i> (Å)	11.109(2)	11.26(1)
<i>b</i> (Å)	9.227(2)	9.24(1)
<i>c</i> (Å)	21.327(4)	21.34(1)
<i>V</i> (Å ³)	2186.1(7)	2220.26(3)
<i>T</i> (K)	200	293

higher 2θ values as pressure increases, given the relatively low compressibility of Re. In Fig. 4, at 4.5 GPa and $2\theta \sim 9.0^\circ$ (*d*-spacing = 3.3 Å), the (222) BTA diffraction line is well separated from the (106) line. The (222) diffraction line is easily identified at 6.6 GPa and at $2\theta = 9.1^\circ$ (3.2 Å) in Fig. 3. Its corresponding *d*-spacing and intensity decrease faster with pressure than the (106) diffraction line, and it can no longer be differentiated from the incoherent scattering background at 8.4 GPa. The smooth and continuous progression of the various diffraction lines as well as the lack of appearance of new diffraction lines indicate the absence of a phase transition in BTA up to the measured pressure.

Based on the relative change of unit cell volume, shown in Fig. 5(b), BTA proves to be very compressible, with a decrease in volume of 22 % from ambient pressure to 12.9 GPa. The third-order Birch-Murnaghan equation of state was used to calculate the bulk modulus and its derivative.

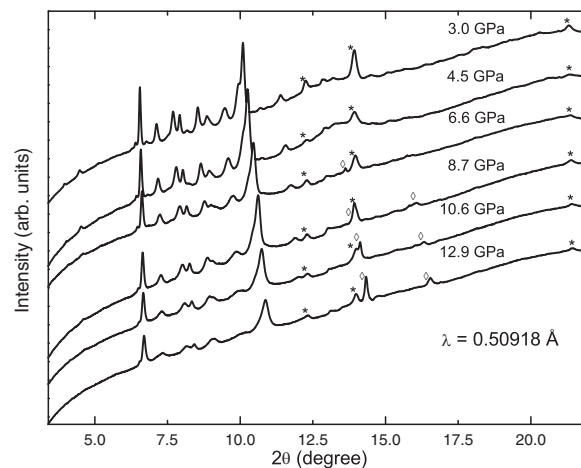


FIG. 3. X-ray diffraction patterns at selected pressures. An offset on the vertical axis was used to improve clarity. The broad intensity centered at $2\theta \sim 13^\circ$ at 3.0 and 4.5 GPa results from the scattering due to liquid neon, which, upon solidifying, introduces additional lines that are marked by a lozenge (\diamond). Asterisks (*) indicate a rhenium diffraction line. Due to sample thinning, the intensity steadily decreases with pressure. Aside from the Ne peaks, no new peaks arise from the sample, indicating no phase change.

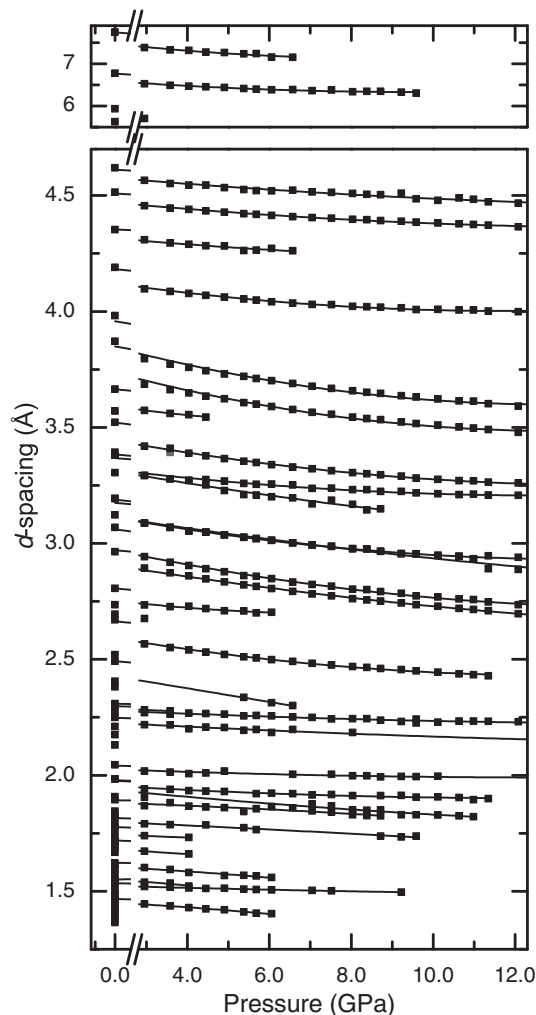


FIG. 4. The variation of d -spacing as a function of pressure for BTA. The smooth and continuous d -spacing shifts with pressure, indicating no obvious structural phase change. Points corresponding to the x-ray diffraction lines of neon and rhenium were omitted.

A refinement to the volume data yielded values of $B_0 = 11.8(4)$ GPa; $B_0' = 16(1)$. These values are similar to other large molecular crystals, such as α -RDX ($B_0 = 10.0(5)$ GPa; $B_0' = 11.3(7)$),²⁴ β -HMX ($B_0 = 12.4$ GPa; $B_0' = 10.4$),²⁵ and LLM-105 ($B_0 = 11.19(2)$ GPa; $B_0' = 18.54(4)$).²⁶ It is interesting to note the anisotropic behavior of BTA under compression. As indicated in Fig. 5(a), the a -axis is the most compressible, followed by the c -axis and the b -axis, the latter being only mildly compressible.

High pressure micro-Raman spectroscopy

BTA, being a crystalline solid of space group $Pbca$ (61) with atoms only on the 8c Wyckoff sites, possesses 36 Raman active vibrational modes. Twenty-four of these 36 Raman-active vibrational modes were observed in this study. The Raman spectrum obtained at ambient conditions is very similar to that reported previously.¹⁰ Table II presents a summary of the numerically calculated mode frequencies corresponding to Raman active vibrational modes and their assignment in comparison with the experimentally observed Raman

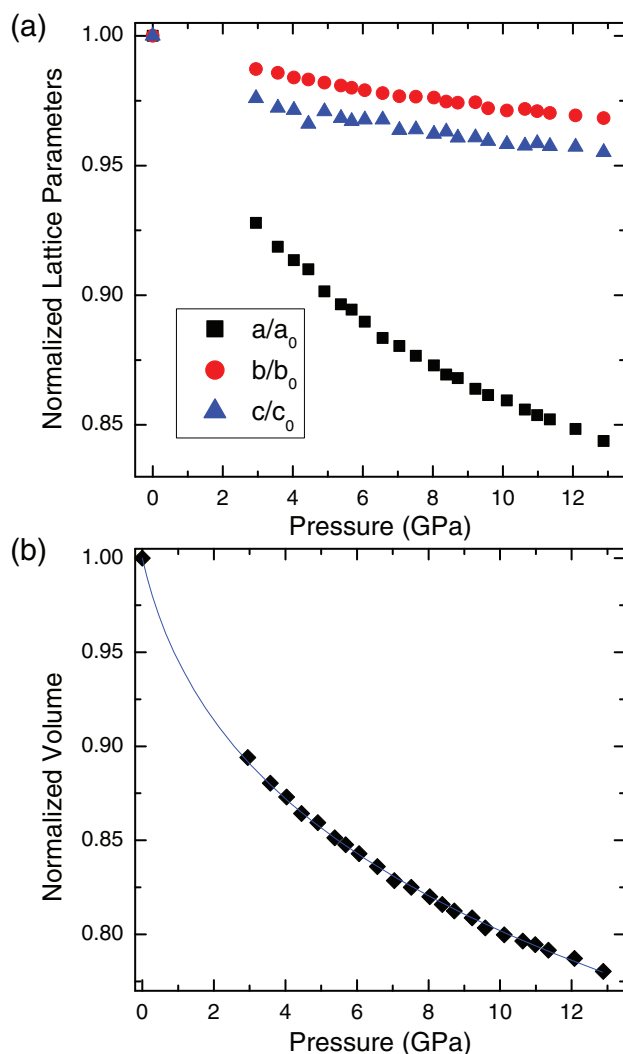


FIG. 5. (a) Normalized lattice parameters with respect to pressure. (b) The normalized volume with respect to the pressure, fitted with the third-order Birch-Murnaghan equation of state, yielded $B_0 = 11.8(4)$ GPa and $B_0' = 16(1)$. The data in (a) and (b) were normalized using the lattice parameters ($a_0 = 11.26(1)$ Å; $b_0 = 9.24(1)$ Å; $c_0 = 21.34(1)$ Å) and the volume ($V_0 = 2220.26(3)$ Å³) at ambient pressure, respectively.

lines. The numerical simulations indicate intense peaks at about 3594, 3631, and 3656 cm^{-1} that were not observed experimentally due to a strong photo-induced luminescent signal at high wavenumbers in our samples. This strong luminescence is also the reason why the Raman line calculated at 2986(58) cm^{-1} was not observed in this study, although present in Ref. 10. Klapötke *et al.*¹⁰ used a 1064 nm excitation laser, which reduces luminescence. All 21 other Raman lines reported¹⁰ are observed from our sample; we have observed 20 additional Raman lines not detailed in Ref. 10. In Table II, calculated Grüneisen parameters are listed where a suitable number of pressure points were recorded. In general, as expected for molecular crystals, low mode frequencies correlate with larger Grüneisen parameters. Modes with higher frequencies (intramolecular vibrations) present lower Grüneisen parameters (see supplementary material for details).²⁷

Figure 6 shows selected Raman spectra obtained up to 12.0 GPa. There is a smooth and continuous transition of the

TABLE II. Mode frequencies (in cm^{-1}) of observed Raman lines compared with previously reported spectral lines¹⁰ at ambient pressure. Numerically, calculated vibrational modes (and intensity, in $\text{\AA}^4/\text{amu}$) and their corresponding molecular motion are based on the DFT model described in the text. “—” indicates that the corresponding vibrational mode was not followed as a function of pressure and therefore a Grüneisen parameter was not calculated. (τ , torsional; δ , bending; ω , wagging; ν , stretch).

This work	Klapötke <i>et al.</i> ¹⁰ (intensity)	Calculated	Grüneisen parameter	Molecular motion
59		57	1.24	$\rho(\text{CHN}_4)_2$ (two tetrazole rings)
68			2.52	Overtone/combination
72			1.90	Overtone/combination
82		85	—	$\tau(\text{CHN}_4)_2$ (two tetrazole rings)
89			1.38	Overtone/combination
102			2.05	Overtone/combination
117			1.55	Overtone/combination
141		135	1.27	$\delta(\text{CHN}_4)_2$ (two tetrazole rings)
154			—	Overtone/combination
165	167(47)		1.79	Overtone/combination
196	201(41)		0.95	Overtone/combination
		262		$\omega(\text{CHN}_4)_2$ (two tetrazole rings)
310	312(26)	316	0.46	$\rho(\text{CHN}_4)_2$ (two tetrazole rings)
339	339(32)	328	0.07	$\delta(\text{CHN}_4)_2$ (two tetrazole rings)
347		350	0.21	$\tau(\text{CHN}_4)_2$ (two tetrazole rings)
367		373	0.26	$\rho(\text{CHN}_4)_2$ (two tetrazole rings) or overtone/combination
367		373	0.50	$\rho(\text{CHN}_4)_2$ (two tetrazole rings) or overtone/combination
388			0.34	Overtone/combination
395	397(81)		0.43	Overtone/combination
		458		τ NH
		605		τ NH
		678		τ H-N-N-N
		695		τ C-N-N-N
		703		τ C-N-N-N
732		724	0.01	τ H-N-N-N
789		756	—	$\rho(\text{CHN}_4)_2$ (two tetrazole rings)
810	810(13)	801	—	$\omega(\text{CHN}_4)_2$ (two tetrazole rings)
846			0.82	Overtone/combination
		955		ω H-N-N-N
		965		ω H-N-N-N
		977		ω H-N-N-N
994		990	—	ν H-N-N
1000			0.17	Overtone/combination
1015	1014(38)	1033	0.15	ν H-N-N
1056	1057(53)	1044	0.03	ν H-N-N
1068			—	Overtone/combination
1077	1078(50)	1073	0.10	ν N-N
1088			0.15	Overtone/combination
1100		1101	0.22	ν N-N
1124			0.03	Overtone/combination
1131	1132(100)		0.14	Overtone/combination
1143			0.22	Overtone/combination
1150			0.19	Overtone/combination
1184	1186(57)	1213	0.12	ν H-N-N
1226	1243(17)	1230	0.07	ν H-N-N
1284	1287(27)	1292	0.03	ν H-N-C or overtone/combination
1284	1287(27)	1292	0.14	ν H-N-C or overtone/combination
1319	1322(38)		—	Overtone/combination
1327		1330	—	τ H-N-N-N
1377	1381(37)	1364	1.06	ν N-C-N
1419	1422(20)		0.05	Overtone/combination
1448	1450(32)	1434	0.08	ν N-C-N
1458		1490	0.11	δ C-N-H
1548	1550(83)		0.11	Overtone/combination
1566	1568(22)	1553	0.08	δ C-N-H
1592	1595(48)		0.14	Overtone/combination
1603			0.11	Overtone/combination

TABLE II. (*Continued.*)

This work	Klapötke <i>et al.</i> ¹⁰ (intensity)	Calculated	Grüneisen parameter	Molecular motion
1609	1606(47)	1609	0.14	δ C-N-H
1674	2986(58)	3454	0.11	Overtone/combination
		3490		Overtone/combination
		3514		ν H-N
				ν H-N
				ν H-N

vibrational mode frequencies, with a continuous decrease of Raman line intensity and a broadening, as estimated by the full width at half maximum. At 12.0 GPa, due to the thinning of the sample and increase luminescence background, the signal intensity for most peaks is weak. At higher pressure, the Raman signal intensity has become too weak to yield reliable information. The progression of each Raman line as a function of pressure is plotted in Fig. 7. As expected from the x-ray diffraction results, all peaks continuously and smoothly increase in wavenumber as pressure is increased. Because of the monotonous increase of the Raman shifts and the lack of any additional vibrational lines, we conclude that there is no phase transition occurring up to 12.0 GPa. This result corroborates the conclusion drawn from the x-ray diffraction pattern analysis. Furthermore, from the change of Raman mode frequencies, it is concluded that BTA molecules are stable and no strong molecular interaction arises as a function of pressure.

Conversion of dense BTA at high temperature

BTA was heated, using near-infrared laser radiation, while still pressurized at 2.1 GPa in a DAC. The modification introduced by the laser heating, i.e., the darkening of the sample, is seen in the photomicrograph of the recovered BTA

sample (inset of Fig. 8). Raman spectroscopy was performed on both the non-heated (bright) and the laser heated (dark) areas of the recovered sample (see Fig. 8). The Raman spectrum of the dark region of the sample is very luminescent, but nevertheless shows a double band centered at 1446 cm^{-1} . The doublet corresponds to the G-band of graphitic compounds.²⁸ Thus, laser-induced decomposition of BTA occurred, wherein all nitrogen-carbon bonds have been broken. Upon recovery of the sample at ambient conditions, no vibrational line for nitrogen gas was recorded in the spectrum. The Raman spectrum of the bright and unmodified area is in agreement with the spectrum of BTA at ambient pressure.

Quantum theory simulations

As pointed out in Ref. 10, numerical calculations show that the energy minimization conformation of the BTA molecule at room temperature and ambient pressure is slightly different than experimentally observed under the same conditions. Starting from its conformation of the condensed phase at ambient conditions, simulations showed that one tetrazole molecule can rotate towards its energy minimization conformation in which the spatial orientations of two tetrazole molecules with respect to the plane of the -C-NH-C-amine group is 180° (seen in Fig. 9). Thus in the condensed phase, some hydrogen atoms are not located at the expected

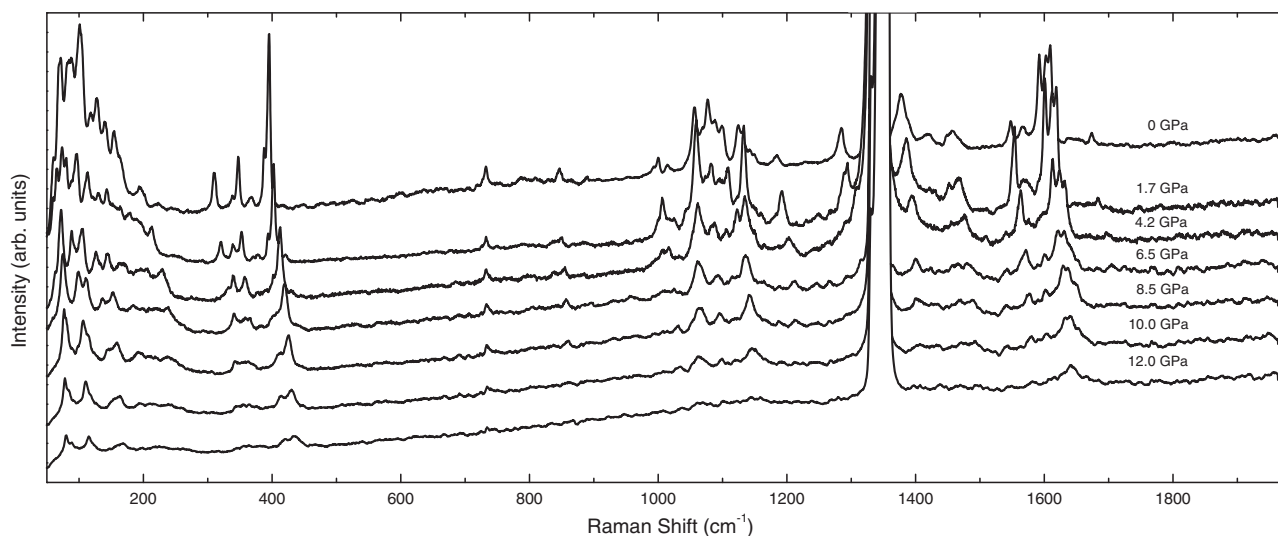


FIG. 6. Raman spectra of BTA at selected pressures. Overall, the lack of new peaks indicates that there was no phase transition up to the maximum pressure. The sharp and intense Raman line at 1330 cm^{-1} is from the diamond anvils of the DAC.

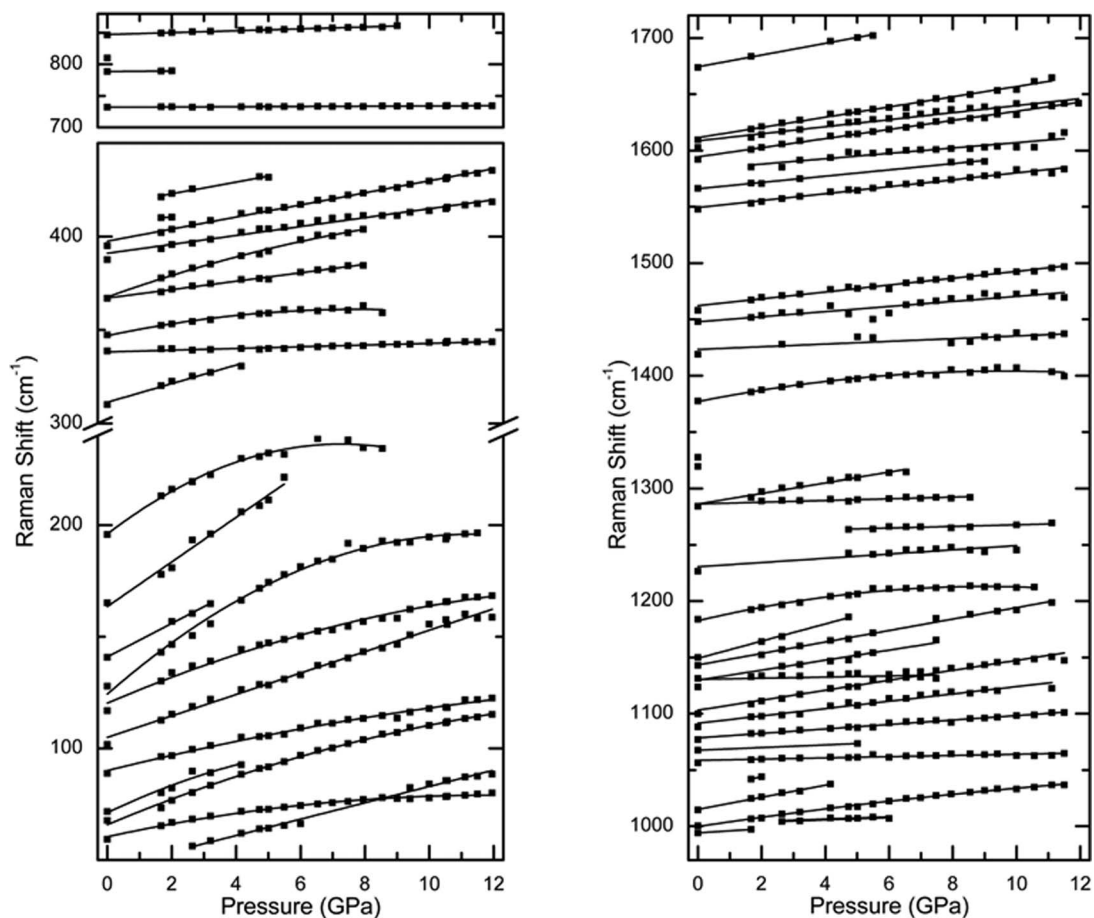


FIG. 7. Pressure dependence of Raman shifts of BTA. The smooth and continuous peak displacement indicates no phase change.

positions. To pack BTA molecules into their condensed phase, however, hydrogen bonding plays a role in stabilizing the whole system. This requires that all hydrogen atoms be lo-

calated at the same side of BTA molecules, pointing to the atoms of neighbouring molecules. In this way, stable zigzag belts are formed at the condensed phase for the dense packing (seen in Fig. 1(b)).

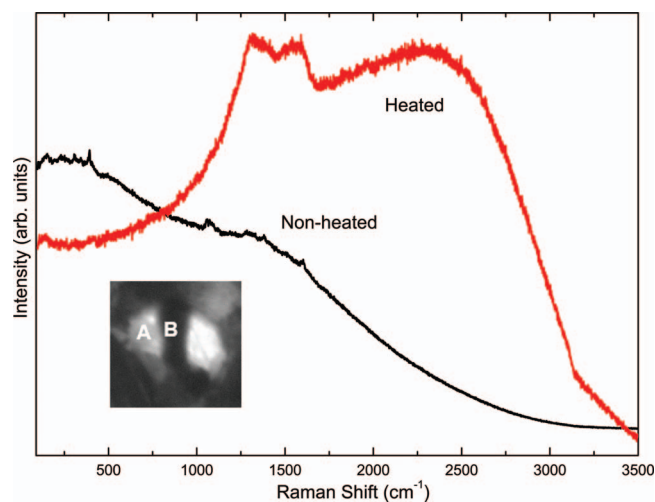


FIG. 8. Raman spectra of the laser heated and non-heated regions of the BTA sample. For clarity, a vertical offset was applied. The Raman spectrum from the non-heated area corresponds to the ambient spectrum of BTA, in spite of the superimposed luminescence. The Raman spectrum recorded on the laser-heated area corresponds likely to a graphitic compound, resulting from the photo-induced decomposition of the BTA sample. Inset: Photomicrograph of a recovered BTA sample. (a) Non-heated BTA and (b) heated BTA; the sample was displaced while heated, thus giving us a dark line instead a spot.

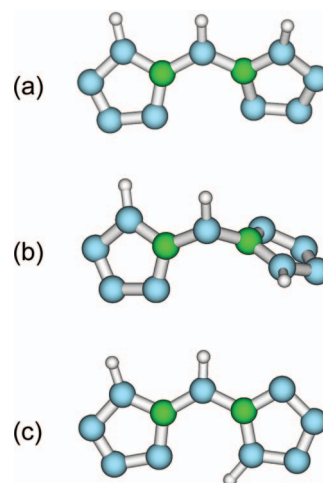


FIG. 9. Simulations showed that one tetrazole molecule can rotate towards its energy minimization conformation; (a) the initial conformation from the condensed phase at ambient conditions, (b) the intermediate conformation in which the planes of two tetrazoles are perpendicular, (c) the final conformation in which the planes of two tetrazoles are 180° .

CONCLUSION

The present study puts forward the results of x-ray diffraction measurements and micro-Raman spectroscopy of dense BTA obtained by the application of quasi-hydrostatic pressures up to 12.9 GPa and at room temperature. Our results indicate no obvious structural phase transition in BTA up to the measured pressure. Theoretical Raman vibrational mode frequencies and their corresponding molecular motion were calculated and are in good agreement with the experimental work. Twenty-one previously unreported Raman lines were identified at ambient conditions. A structure refinement was performed on the x-ray diffraction pattern at ambient conditions. Taking into account the thermal expansion, the yielded lattice parameters are in excellent agreement with previously reported values.¹⁰ The bulk modulus of BTA was calculated using the third-order Birch-Murnaghan equation of state, and values of $B_0 = 11.8(4)$ GPa and $B_0' = 16(1)$ were obtained. Laser heating was performed on a BTA sample pressurized at 2.1 GPa in a DAC, resulting in the decomposition of the molecular assembly and corresponding to highly luminescent graphitic compounds. Finally, our numerical simulations showed that the non-minimum energy conformation of the BTA molecule was more favorable for dense packing, hence why it is experimentally observed.

ACKNOWLEDGMENTS

D.L. and S.D. acknowledge the financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and of the Defense Threat Reduction Agency. Portions of the described research in this paper was performed at the Canadian Light Source, which is funded by the Canada Foundation for Innovation, the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, the National Research Council Canada, the Canadian Institutes of Health Research, the Government of Saskatchewan, Western Economic Diversification Canada, and the University of Saskatchewan. D.L. acknowledges the travel support from the Canadian Light Source. The authors gratefully acknowledge the work of Dr. Ning Chen, Chang-Yong Kim, and Weifeng Chen in facilitating experiments carried out at the HXMA beamline

of the Canadian Light Source. Authors also thank Dr. Jason Maley from the Saskatchewan Structural Science Centre for his contribution to the near-infrared Raman spectra shown in this article.

- ¹V. E. Zarko, *Combust., Explos., Shock Waves* **46**, 121 (2010).
- ²A. Bhattacharya, Y. Q. Guo, and E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **131**, 194304 (2009).
- ³Y. Huang, Y. Zhang, and J. M. Shreeve, *Chem. - Eur. J.* **17**, 1538 (2011).
- ⁴J. A. Ciezak, Army Research Laboratory Technical Report No. ARL-TR-4478, 2008.
- ⁵A. Hu and F. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 505402 (2010).
- ⁶M. I. Eremets, A. G. Gavriluk, I. A. Trojan, D. A. Dzivenko, and R. Boehler, *Nat. Mater.* **3**, 558 (2004).
- ⁷A. Y. Liu and M. L. Cohen, *Science* **245**, 841 (1989).
- ⁸D. M. Teter and R. J. Hemley, *Science* **271**, 53 (1996).
- ⁹T. M. Klapötke and J. Stierstorfer, see <http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA504339>.
- ¹⁰T. M. Klapötke, P. Mayer, J. Stierstorfer, and J. J. Weigand, *J. Mater. Chem.* **18**, 5248 (2008).
- ¹¹A. Dewaele, M. Torrent, P. Loubeyre, and M. Mezouar, *Phys. Rev. B* **78**, 104102 (2008).
- ¹²M. Eremets, *High Pressure Experimental Methods* (Oxford Science Publications, New York, 1996), p. 186.
- ¹³J. S. Smith and S. Desgreniers, *J. Synchrotron Radiat.* **16**, 83 (2009).
- ¹⁴A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch, and D. Häusermann, *High Pressure Res.* **14**, 235 (1996).
- ¹⁵S. Desgreniers and K. Lagarec, *J. Appl. Crystallogr.* **27**, 432 (1994).
- ¹⁶L. Lutterotti, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **268**, 334 (2010).
- ¹⁷J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- ¹⁸M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, and J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- ¹⁹R. S. McWilliams, Y. Kadry, M. F. Mahmood, A. F. Goncharov, and J. Ciezak-Jenkins, *J. Chem. Phys.* **137**, 054501 (2012).
- ²⁰J. Soler, E. Artacho, J. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D. Sanchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
- ²¹N. Troullier and J. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- ²²H. Shimizu, H. Imaeda, T. Kume, and S. Sasaki, *Phys. Rev. B* **71**, 014108 (2005).
- ²³R. J. Hemley, C. S. Zha, A. P. Jephcoat, H. K. Mao, and L. W. Finger, *Phys. Rev. B* **39**, 11820 (1989).
- ²⁴I. D. H. Oswald, D. I. A. Millar, A. J. Davidson, D. J. Francis, W. G. Marshall, C. R. Pulham, A. Cumming, A. Lennie, and J. E. Warren, *High Pressure Res.* **30**, 280 (2010).
- ²⁵C.-S. Yoo and H. Cynn, *J. Chem. Phys.* **111**, 10229 (1999).
- ²⁶J. C. Gump, C. A. Stoltz, B. G. Freedman, and S. M. Peiris, *AIP Conf. Proc.* **1195**, 541 (2009).
- ²⁷See supplemental material at <http://dx.doi.org/10.1063/1.4870830> for additional figures and tables.
- ²⁸A. C. Ferrari and J. Robinson, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **362**, 2477 (2004).

Supplemental Material

Title: Dense nitrogen-rich energetic materials: a study of 5,5'-bis(1*H*-tetrazolyl)amine

Author(s): Dominique Laniel, Elena Sebastiao, Cyril Cook, Muralee Murugesu, Anguang Hu, Fan Zhang and Serge Desgreniers

FIGURES

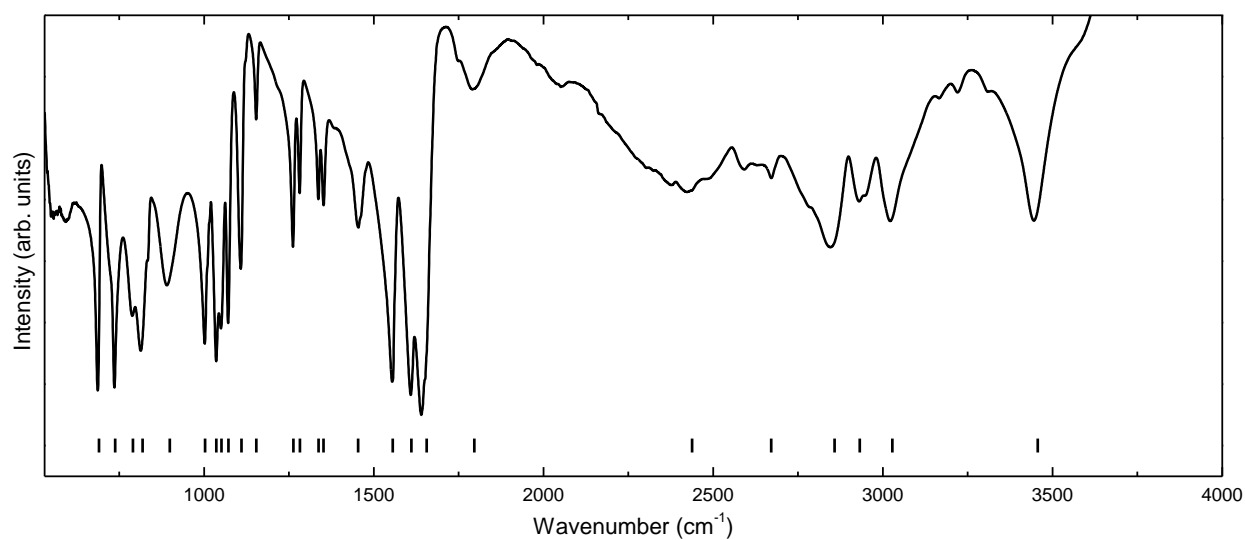


Fig. S1. Infrared spectrum of hydrated BTA. Vertical tick marks indicate peak position reported in T. M. Klapötke, P. Mayer, J. Stierstorfer, and J. J. Weigand, *J. Mater. Chem.* **18**, 5248 (2008).

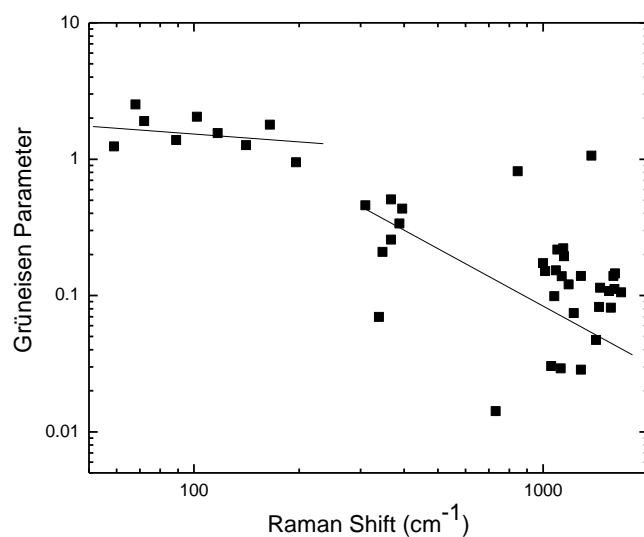


Fig. S2. Grüneisen parameter as a function of mode frequencies (Raman shifts) for BTA. Lines, drawn as a guide to the eye, indicate two ranges for the values of the Grüneisen parameter. This correlates well with the difference in compression of inter- and intra-molecular vibrational modes, as it is generally the case for molecular crystals.

TABLES

Table SI. Observed chemical shift (in ppm) of room temperature hydrated BTA with DMSO used as a solvent and TMS as a reference. Values from this work are compared with those previously reported in T. M. Klapötke, P. Mayer, J. Stierstorfer, and J. J. Weigand, *J. Mater. Chem.* **18**, 5248 (2008).

Klapötke <i>et al.</i>	This study	Species
9.53	5.02/4.40*	NH (amine)
11.92	12.03/11.76*	NH (tetrazole)

154.7	153.39	¹³ C (tetrazyl)
-------	--------	----------------------------

* The peak corresponding to the amine proton is a broad peak overlapped with the peak for water. Having added an additional drop of water to the same sample and taken a new spectrum, the peak shifted upfield, from 5.02 to 4.40 ppm, indicating that the amine protons are exchanging with the water protons. The proton peak for the tetrazyls has also shifted slightly upfield, from 12.03 to 11.76 ppm, in addition to having a broader profile, indicating that they as well are exchanging protons with water. We stipulate that the original discrepancy stems from the use of a NMR solvent that was not adequately dry.

Table SII. Mode frequencies (in cm^{-1}) of observed Raman lines compared to those previously reported (T. M. Klapötke, P. Mayer, J. Stierstorfer, and J. J. Weigand, *J. Mater. Chem.* **18**, 5248 (2008)) at ambient pressure. Calculated vibrational mode frequencies (and intensities, in $\text{Å}^4/\text{AMU}$) and their corresponding molecular motion assignment are based on the DFT model described in the article. ‘—’ indicates that the corresponding vibrational mode was not followed as a function of pressure and therefore a Grüneisen parameter was not calculated.

This work	Klapötke <i>et al.</i> (intensity)	Calculated (intensity)	Grüneisen parameter	Molecular motion
59		57(0.1)	1.24	ρ (CHN_4) ₂ (two tetrazole rings)
68			2.52	Overtone/combination
72			1.90	Overtone/combination
82		82(0.6)	—	τ (CHN_4) ₂ (two tetrazole rings)
89			1.38	Overtone/combination
102			2.05	Overtone/combination
117			1.55	Overtone/combination
141		135(0.5)	1.27	δ (CHN_4) ₂ (two tetrazole rings)

154			—	Overtone/combination
165	167(47)		1.79	Overtone/combination
196	201(41)		0.95	Overtone/combination
		261(1.4)		$\omega(\text{CHN}_4)_2$ (two tetrazole rings)
310	312(26)	317(1.4)	0.46	$\rho(\text{CHN}_4)_2$ (two tetrazole rings)
339	339(32)	328(0.2)	0.07	$\delta(\text{CHN}_4)_2$ (two tetrazole rings)
347		346(0.5)	0.21	$\tau(\text{CHN}_4)_2$ (two tetrazole rings)
367		374(6.2)	0.26	$\rho(\text{CHN}_4)_2$ (two tetrazole rings) or overtone/combination
367		374(6.2)	0.50	$\rho(\text{CHN}_4)_2$ (two tetrazole rings) or overtone/combination
388			0.34	Overtone/combination
395	397(81)		0.43	Overtone/combination
		460(0.4)		τ NH
		605(0.3)		τ NH
		678(0.1)		τ H-N-N-N
		695(0.1)		τ C-N-N-N
		703(0.2)		τ C-N-N-N
732		723(0.2)	0.01	τ H-N-N-N
789		756(4.7)	—	$\rho(\text{CHN}_4)_2$ (two tetrazole rings)
810	810(13)	801(2.8)	—	$\omega(\text{CHN}_4)_2$ (two tetrazole rings)
846			0.82	Overtone/combination
		955(4.9)		ω H-N-N-N
		965(3.3)		ω H-N-N-N
		978(0.1)		ω H-N-N-N

994		990(5.5)	—	v H-N-N
1000			0.17	Overtone/combination
1015	1014(38)	1033(9.1)	0.15	v H-N-N
1056	1057(53)	1044(13.7)	0.03	v H-N-N
1068			—	Overtone/combination
1077	1078(50)	1073(17.3)	0.10	v N-N
1088			0.15	Overtone/combination
1100		1101(8.4)	0.22	v N-N
1124			0.03	Overtone/combination
1131	1132(100)		0.14	Overtone/combination
1143			0.22	Overtone/combination
1150			0.19	Overtone/combination
1184	1186(57)	1213(4.8)	0.12	v H-N-N
1226	1243(17)	1230(1.5)	0.07	v H-N-N
1284	1287(27)	1291(0.9)	0.03	v H-N-C or overtone/combination
1284	1287(27)	1291(0.9)	0.14	v H-N-C or overtone/combination
1319	1322(38)		—	Overtone/combination
1327		1330(49.1)	—	τ H-N-N-N
1377	1381(37)	1364(53.9)	1.06	v N-C-N
1419	1422(20)		0.05	Overtone/combination
1448	1450(32)	1434(0.9)	0.08	v N-C-N
1458		1490(5.1)	0.11	δ C-N-H
1548	1550(83)		0.11	Overtone/combination

1566	1568(22)	1553(147.0)	0.08	δ C-N-H
1592	1595(48)		0.14	Overtone/combination
1603			0.11	Overtone/combination
1609	1606(47)	1609(8.6)	0.14	δ C-N-H
1674			0.11	Overtone/combination
	2986(58)			Overtone/combination
		3453(43.6)		ν H-N
		3490(77.7)		ν H-N
		3514(113.2)		ν H-N

τ , Torsional; δ , bending; ω , wagging; ν , stretch.

4.2 High pressure study of a highly energetic nitrogen-rich carbon nitride, cyanuric triazide

Contribution des coauteurs à l'article intitulé : High pressure study of a highly energetic nitrogen-rich carbon nitride, cyanuric triazide.

Laura Downie est une ex-étudiante à la maîtrise du groupe dirigé par le professeur Desgreniers, qui a fait des travaux de recherche sur le CTA. Dans l'article, les données de la rampe de pression jusqu'à 59.2 GPa ont été obtenues par Laura, en collaboration avec Dr. Jesse Smith. Elle a aussi produit la figure 3 de l'article. Provenant d'un affinement de Le Bail (figure 3), les paramètres de réseau présentés dans le tableau I ont été déterminés par Laura.

Didier Savard, un ex-étudiant de maîtrise du groupe du professeur Muralee Murugesu au département de chimie de l'Université d'Ottawa, a préparé les échantillons de CTA. Il a aussi réalisé une partie de l'analyse de l'intégrité chimique du composé, par spectroscopie infrarouge et de résonance magnétique nucléaire. Le professeur Serge Desgreniers, mon superviseur de thèse, m'a guidé et aidé à chacune des étapes, soit dans la préparation des CED et des échantillons, la récolte, l'analyse et l'interprétation des données, la préparation des figures et la rédaction de l'article.

De mon côté, j'ai obtenu les données, fait l'analyse, l'interprétation et préparé les figures basées sur les résultats de spectroscopie Raman et infrarouge ainsi que de chauffage laser qui sont présentés dans l'article. Bien que certaines des données de diffraction des rayons X ont été obtenues par Laura, j'en ai moi-même fait l'analyse et produit les figures correspondantes (outre la figure 3). De plus, j'ai fait une série d'expériences de diffraction des rayons X sur le

CTA. Par ailleurs, j'ai obtenu les résultats de diffraction des rayons X par CTA chargé avec du néon, utilisé comme médium de transmission de pression, présentés aux figures 5, 6 (a) et 6 (b). J'ai aussi rédigé la première ébauche du manuscrit.

High pressure study of a highly energetic nitrogen-rich carbon nitride, cyanuric triazide

Dominique Laniel,¹ Laura Downie,² Jesse S. Smith,³ Didier Savard,⁴ Muralee Murugesu,⁵ and Serge Desgreniers¹

¹ Laboratoire de physique des solides denses, University of Ottawa, Ottawa, Ontario K1N 6N5, Canada

² Department of Physics and Atmospheric Science, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia B3H 4R2, Canada

³ HPCAT/APS, Carnegie Institute of Washington, Argonne, Illinois 60439, United States

⁴ Department of Chemistry, Simon Fraser University, Burnaby, British Columbia V5A 1S6, Canada

⁵ Department of Chemistry, University of Ottawa, Ottawa, Ontario K1N 6N5, Canada

ABSTRACT

Cyanuric triazide (CTA), a nitrogen-rich energetic material, was compressed in a diamond anvil cell up to 63.2 GPa. Samples were characterized by x-ray diffraction, Raman and infrared spectroscopy. A phase transition occurring between 29.8 and 30.7 GPa was found by all three techniques. The bulk modulus and its pressure derivative of the low pressure phase were determined by fitting the 300 K isothermal compression data to the Birch-Murnaghan equation of state. Due to the strong photosensitivity of CTA, synchrotron generated x-rays and visible laser radiations both lead to the progressive conversion of CTA into a two dimensional amorphous C=N network, starting from 9.2 GPa. As a result of the conversion, increasingly weak and broad x-ray diffraction lines were recorded from crystalline CTA as a function of pressure. Hence, a definite structure could not be obtained for the high pressure phase of CTA. Results from infrared spectroscopy carried out to 40.5 GPa suggest the formation at high pressure of a lattice built of tri-tetrazole molecular units. The decompression study showed stability of the high pressure phase down to 13.9 GPa. Finally, two CTA samples, one loaded with neon and the other with nitrogen, used as pressure transmitting media, were laser-heated to approximately

1100 K and 1500 K while compressed at 37.7 GPa and 42.0 GPa, respectively. In both cases CTA decomposed resulting in amorphous compounds, as recovered at ambient conditions.

INTRODUCTION

Energetic materials are studied for their vital importance in propellants, pyrotechnics, explosives, and combustibles. Many different substances have been considered, theoretically and experimentally, in the search for novel high density energetic materials. Among them, pure solid nitrogen, characterized in a high density form by a unique network of single-bonded atoms, known as polymeric nitrogen, has drawn a large interest. In principle, a great amount of chemical energy can be stored by transforming triple-bonded molecular nitrogen (954 kJ/mol) into single-bonded nitrogen atoms (160 kJ/mol), given the large energy difference between the two states^{1,2}. If nitrogen could be obtained in the three dimensional polymeric solid state configuration, the energy released when transitioning back to its energetically favourable diatomic state (N₂) would be nearly five times the energy released by conventional energetic materials.² In addition, polymeric nitrogen would be environmentally-friendly as gaseous nitrogen would then be the decomposition product.³ With pure N₂ as a precursor, polymeric nitrogen was synthesized under extreme conditions (110 GPa and 2000 K).⁴ Unfortunately, this dense state of nitrogen could not be recovered at ambient conditions. It has been shown to be metastable upon decompression down to 42 GPa, condition at which it reverted back to its diatomic form upon laser illumination.⁴ Harnessing the energetic potential of high-density polymeric nitrogen requires a different approach.

Pathways to a stable single-bonded polymeric network at room conditions need to be studied. In that context, nitrogen-rich molecular precursors, particularly ionic azides⁵⁻⁸ and

carbon nitrides,^{3,9-13} have been extensively investigated under extreme conditions. Such compounds could form a metastable network comprising single-bonded nitrogen atoms which would have mainly N₂ as a decomposition product. Sodium azide (NaN₃) and tetracyanoethylene (TCNE, C₆N₄) have both yielded a three-dimensional single-bonded polymeric network, although metastable down to < 0.5 GPa and 10 GPa, respectively.

Other nitrogen-rich molecular compounds show a potential for storing chemical energy. Among them, we have examined the case of another carbon nitride, namely, cyanuric triazide (CTA, C₃N₁₂). CTA presents a high level of nitrogen content, i.e., 82% per atomic weight. First-principles theory simulations predict two high pressure phase transitions for cyanuric triazide¹⁴ starting from the room condition phase, a hexagonal ($P\bar{3}$) structure¹⁵ (Fig. 1, (a) and (b)). A first high pressure phase is expected to still be molecular¹⁴ with also a hexagonal unit cell ($P\bar{6}$), comprised of tri-tetrazole units (Fig. 1, (c)). It is predicted to be energetically favoured starting from 8 GPa.¹⁴ A second high pressure phase is found numerically to form a highly energetic polymeric network of single-bonded carbon-nitrogen atoms. This conformation is calculated to have the lowest enthalpy starting from 30 GPa and is shown to adopt a monoclinic unit cell ($P2_1$).¹⁴ Besides their capacity to store chemical energy, dense carbon nitrides have other interesting properties. For instance, C-N networks are predicted theoretically to form structures even harder than diamond.^{16,17} This makes the study of novel carbon nitrides at extreme conditions even more appealing.

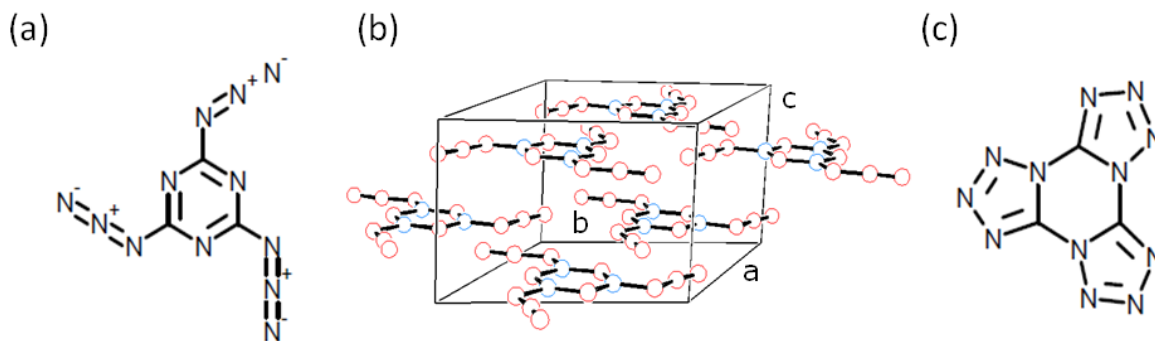


Fig. 1: (a) Cyanuric triazide molecule (C_3N_{12}) forming in the solid state a (b) hexagonal unit cell ($P\bar{3}$), containing two molecules. Red and blue circles represent nitrogen and carbon atoms, respectively. (c) Tri-tetrazole molecule, energetically favoured in the solid state from 8 GPa.¹⁴

In this article, we present the study of CTA crystalline samples, isothermally compressed at 300 K in a diamond anvil cell (DAC) up to 63.2 GPa. Synchrotron powder x-ray diffraction, micro-Raman and infrared spectroscopy allowed the observation and measurement of changes in unit cells and vibrational properties of CTA as a function of pressure. Based on all results, a structural phase transition was detected near 30 GPa. Furthermore, decompression studies from 40.5 GPa revealed a large hysteresis and persistence of the high density structure to lower pressures. Finally, in order to overcome an eventual thermal barrier, laser heating was performed on two CTA samples, compressed at 37.7 GPa and 42.0 GPa. In both cases, decomposition of the CTA molecule occurred, leading to amorphous compounds.

EXPERIMENTAL METHOD

A solution of CTA was produced by mixing cyanuric chloride ($N_3C_3Cl_3$) and sodium azide (NaN_3) with acetone and refluxing them for two days. After cooling the mixture to ambient temperature, a white solid (leftover cyanuric chloride and sodium azide) was easily separated from the CTA dissolved in acetone. The acetone was allowed to evaporate, yielding both CTA powder and single crystals. The chemical synthesis of CTA was inspired by the work of Ott and

Ohse.¹⁸ Chemical integrity and purity of CTA was verified using NMR, Raman, and infrared spectroscopy.

CTA samples were loaded into a 100-150 μm diameter hole in a pre-indented rhenium gasket of a DAC, along with a ruby microsphere. The R_1 line from the ruby microsphere allows for precise (± 0.03 GPa) *in-situ* pressure measurements¹⁹ while the width of the R_1 and R_2 doublet is an indicator of the hydrostaticity in the gasket cavity.²⁰ Type Ia diamond anvils with flat culets of 300 μm in diameter were used in the case of x-ray diffraction experiments and micro-Raman spectroscopy. For those experiments, high density neon gas was loaded along with the sample as a pressure transmitting medium. X-ray diffraction was also carried out without a pressure transmitting medium. For infrared spectroscopy studies, a thin flake of polycrystalline CTA was loaded on top of pre-compacted potassium bromide (KBr) in a DAC equipped with type IIa diamond anvils with flat culets of 300 μm in diameter. KBr, transparent to infrared radiation, served as a pressure transmitting medium as well as a reference medium for infrared light transmission. Micro-Raman spectroscopy was performed on CTA single crystals while x-ray diffraction and infrared spectroscopy were carried out on polycrystalline CTA. In all experiments, pressure was increased by small increments and recorded before and after each measurement.

X-ray diffraction and infrared spectroscopy experiments were conducted at the Canadian Light Source (CLS). Angle-dispersive powder x-ray diffraction studies of CTA up to 59.2 GPa were done at the Hard X-ray Micro-Analysis (HXMA) 06ID-1 Beamline. X-rays were generated by a 63-pole superconducting wiggler. The wavelength was set to 0.50918 \AA (24.350

keV) using a Si (111) double crystal monochromator. The x-ray beam was collimated down to 30 μm . More details regarding the experimental setup and method can be found in the literature.²¹ X-ray exposure time was between 20-30 min. Integration of the diffraction images was done with FIT2D²² and lattice parameter determination of the low pressure crystal structure was completed in XRDA.²³ A Le Bail refinement of the ambient x-ray diffraction pattern of CTA, recorded at room conditions, was achieved in FullProf.²⁴ Lattice parameters at each pressure were estimated to $\pm 0.001 \text{ \AA}$ giving uncertainties for the unit cell volume of $\pm 0.2 \text{ \AA}$.

Raman-active vibrational mode frequencies of CTA were studied up to 63.2 GPa. A frequency-doubled Nd:YAG (Spectra Physics Centennia TD5 laser, 532 nm) was focused down to $\sim 10 \mu\text{m}$ using a 50X SL Mitutoyo objective to induce Raman scattering. A maximum power of 20 mW was used to illuminate the sample. The Stokes Raman signal, conditioned by an Iridian Rayleigh scattering Raman edge filter, was detected in back-scattering geometry with an Andor 0.3 m spectrograph equipped with a Peltier-cooled charge-coupled device (CCD). The spectral resolution of this apparatus was 2.3 cm^{-1} .

The Mid-IR 01B1-1 Beamline at the Canadian Light Source is equipped with a Bruker Vertex 70v/S FTIR spectrometer with a Hyperion 3000 microscope which allowed for the study of infrared-active vibrational modes of CTA up to 40.5 GPa in the range of $700 - 6000 \text{ cm}^{-1}$. Infrared transmission spectra, with a resolution of 2 cm^{-1} , were acquired by the averaging of 512 to 1024 scans. At each pressure, a reference transmission spectrum was recorded through the compressed KBr and used to calculate the absorbance of our sample. The difference in

index of refraction at the interfaces (sample-diamond and sample-KBr) was not taken into account when determining the sample absolute absorbance.

Laser-heating of compressed CTA was performed using a near-infrared (1070 nm) fiber laser (SPI Lasers). The laser beam was focused down to $\sim 10 \mu\text{m}$ onto the sample in the DAC. While heating, the temperature was estimated using a blackbody analysis on the incandescent light produced by the CTA samples. Two compressed CTA samples, at 37.2 GPa and 42.0 GPa, were laser heated at temperatures of approximately $1100 \pm 100 \text{ K}$ and $1500 \pm 100 \text{ K}$, respectively. One sample was loaded with neon as a pressure transmitting medium and the other with nitrogen. After heating, both samples were characterized by micro-Raman spectroscopy.

RESULTS AND DISCUSSION

High pressure x-ray diffraction

X-ray diffraction of polycrystalline CTA under ambient conditions was carried out. A comparison of the experimental and the Le Bail refined x-ray diffraction pattern (Fig. 2) demonstrates a good match. The full pattern refinement yielded lattice parameter values close to those published in the literature¹⁵ (Table I).

Table I: Lattice parameters and hexagonal unit cell volume ($P\bar{3}$, $Z = 2$) of CTA at ambient conditions. Present values were obtained by performing a Le Bail refinement.

	Keßenich <i>et al.</i> ¹⁵	This study
a (Å)	8.7456(2)	8.770(1)
c (Å)	5.8956(3)	5.993(1)
V (Å ³)	390.44(2)	399.1(2)

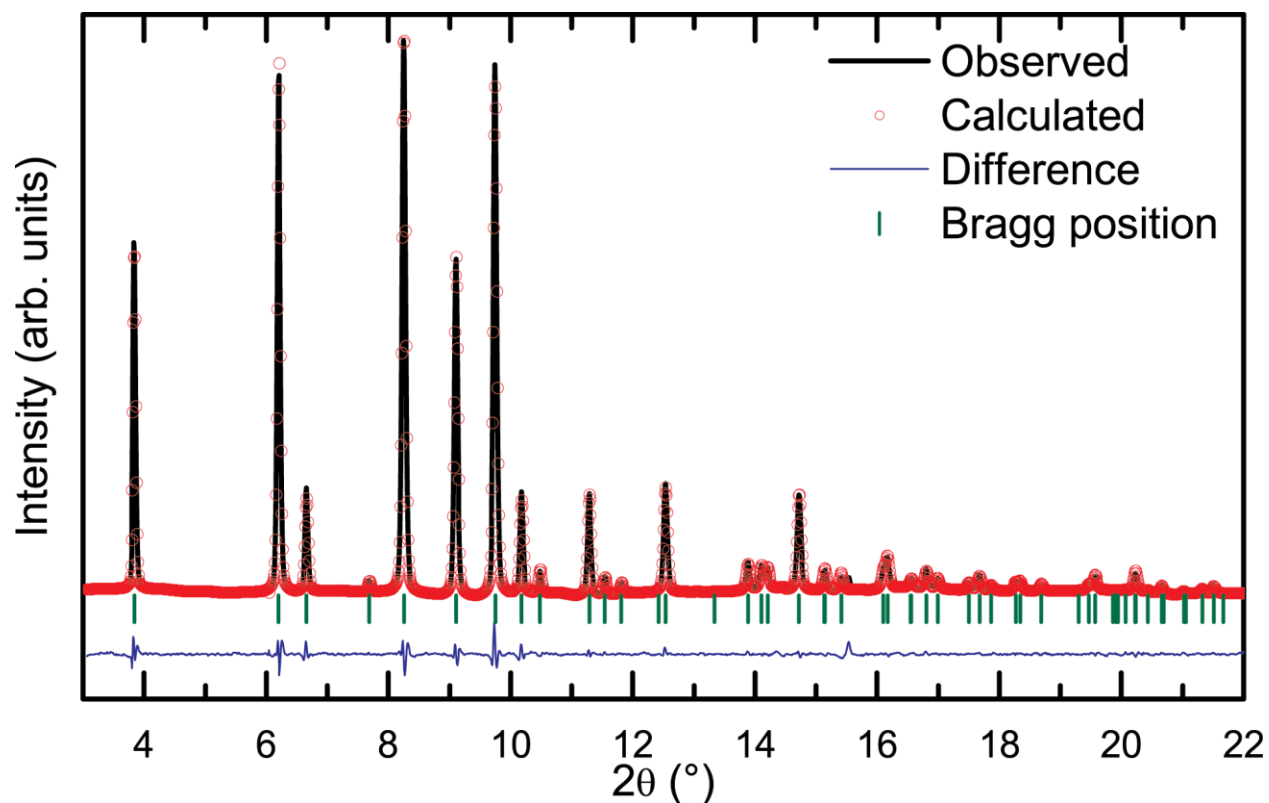


Fig. 2: Le Bail refinement of CTA x-ray diffraction pattern at ambient conditions. Lattice parameters for the hexagonal unit cell ($P\bar{3}$) are given in Table I. The agreement between the experimental spectrum (black line) and the calculated one (open red circles) is excellent, as confirmed by the small difference between the two spectra (blue line).

Fig. 3 shows selected x-ray diffraction patterns of CTA loaded without a pressure transmitting medium and compressed up to 59.2 GPa. The variation of d -spacings as a function of pressure is displayed in Fig. 4. d -spacings are found to shift smoothly and continuously with pressure up to 33.4 GPa. However, the diffraction line intensity decreases whereas the linewidth increases rapidly as a function of pressure.

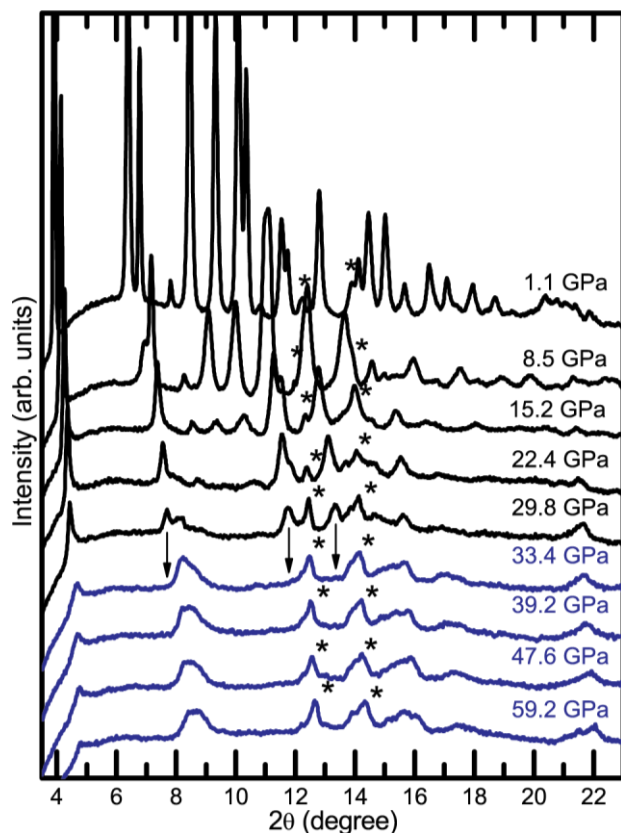


Fig. 3: X-ray diffraction patterns at selected pressures of CTA loaded without a pressure transmitting medium up to 59.2 GPa. The asterisks (*) indicate x-ray diffraction lines from the rhenium gasket. A phase transition is observed between 29.8 and 33.4 GPa, as it can be deduced from the disappearance of three diffraction lines between $2\theta \sim 7.75^\circ$, 11.5° , and 13.75° . Due to sample thinning and the progressive amorphization of the sample, the intensity steadily decreases as a function of pressure. To improve clarity, a baseline was subtracted from the x-ray diffraction patterns and they were plotted with a vertical offset.

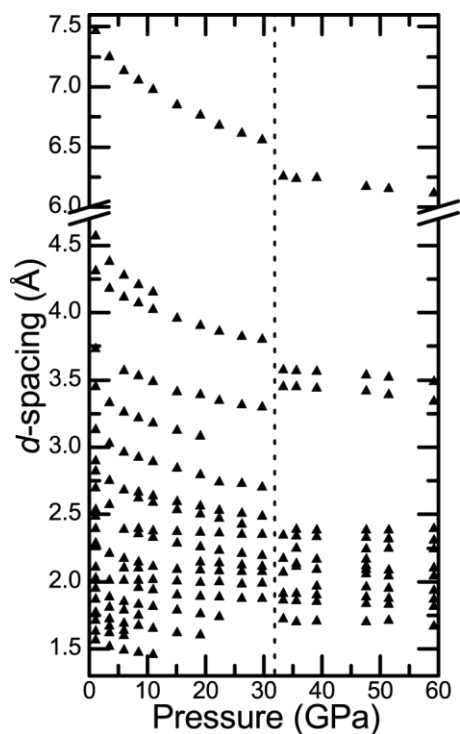


Fig. 4: The change of d -spacings in CTA loaded without a pressure transmitting medium as a function of pressure. Smooth and continuous d -spacing shift indicate no phase transition up to 33.4 GPa. At this pressure, discontinuity in the d -spacings of CTA is apparent. The dotted line separates the low pressure and high pressure phase d -spacings. The high pressure phase is stable up to 59.2 GPa.

A comparison of x-ray diffraction patterns between CTA samples loaded in neon or without any pressure transmitting medium, both compressed at similar pressures, is shown in Fig. 5. The polycrystalline samples differ in their preferred orientation, as deduced from the relative intensity ratio between the x-ray diffraction lines. Nevertheless, both exhibit a similar behaviour under compression, i.e., a decrease in the intensity and an increase in the width of the diffraction lines. A good example is the x-ray diffraction line at $2\theta \sim 10.7^\circ$ at 3.4 GPa. Knowing that neon is nearly hydrostatic up to 16 GPa,²⁵ non-hydrostatic conditions can be ruled out as the main culprit for the rapid change in intensity and width of the diffraction lines. Aside from sample thinning due to compression, the two possible explanations for our observations are either a progressive amorphization or a decomposition of the sample due to compression

and/or x-ray exposure. As confirmed by Raman and infrared spectroscopy, the more plausible cause of loss in intensity is the photo-induced progressive amorphization of CTA. This is far from being uncommon in carbon-nitride molecular crystals.^{5,8-10,26}

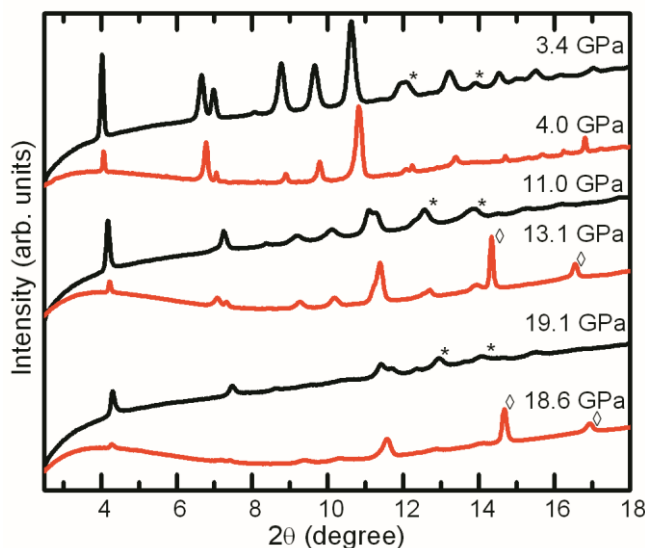


Fig. 5: Comparison between x-ray diffraction patterns recorded at similar pressures. Red patterns correspond to CTA loaded with Ne and black patterns to CTA without a pressure transmitting medium. Asterisks (*) indicate rhenium (gasket) diffraction lines, while lozenges (◊) correspond to Ne diffraction lines.

Due to amorphization and sample thinning at increasing pressures, many of the x-ray diffraction lines could not be differentiated from the background arising from incoherent scattering. Nonetheless, at least nine x-ray diffraction lines were employed to determine the lattice parameters and the volume of the unit cell for corresponding low pressure points. Fig. 6 shows the change of lattice parameters and volume of the unit cell as a function of pressure, for both CTA samples loaded with and without a pressure transmitting medium. For the two cases, very similar values are obtained. The volume-pressure data, up to 29.8 GPa, was fitted using the Birch-Murnaghan equation of state. Values of $B_0 = 15.4(2)$ GPa and $B_0' = 5.0(1)$ were

obtained. Using these results, the equation of state is plotted in Fig. 6 (b). Such compression parameters are common for large molecular crystals. For example, RDX has $B_0 = 13.9$ GPa and $B_0' = 5.8^{27}$ while LiN_3 has $B_0 = 19.1(4)$ GPa and $B_0' = 7.3(1)^8$ and PETN has $B_0 = 12.9$ GPa and $B_0' = 8.2^{27}$. We conclude that CTA is very compressible (close to 40% drop in unit cell volume from 0 to 29.8 GPa), and stiffens as expected under pressure.

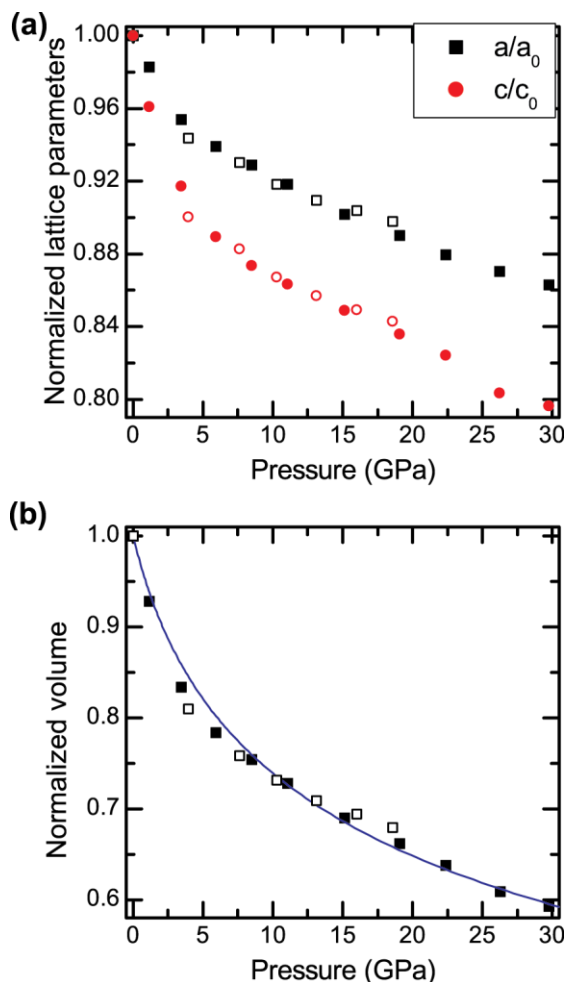


Fig. 6: Normalized lattice parameters (a) and volume (b) for CTA (hexagonal, $P\bar{3}$) as a function of pressure under different loading conditions. The open symbols are data from CTA loaded with neon as a pressure transmitting medium, while solid symbols represent those from CTA without a pressure transmitting medium. The normalized unit cell volume of CTA studied without a pressure transmitting medium was fitted to the Birch-Murnaghan equation of state (blue line). Values of $B_0 = 15.4(2)$ GPa and $B_0' = 5.0(1)$ were obtained. The compression data in (a) and (b) were normalized using the lattice parameters ($a_0 = 8.770(1)$ Å, $c_0 = 5.993(1)$ Å) and the volume ($V_0 = 399.1(2)$ Å³) at ambient pressure, respectively.

Between 29.8 and 33.4 GPa, a phase transition occurs in CTA. The transition is characterized by the disappearance of three diffraction lines, positioned at $2\theta \sim 7.75^\circ$, 11.5° , and 13.75° (Fig. 3), and an important shift in d -spacing (Fig. 4). The x-ray diffraction lines of this new high pressure phase are low in intensity and broad. This can be explained by the partial conversion of the sample to an amorphous structure. Given the weak and broad x-ray diffraction lines emerging above 30 GPa, a definite structure could not be obtained for the high pressure phase of CTA.

High pressure micro-Raman spectroscopy

CTA, a large molecular crystal of space group $P\bar{3}$ with atoms only on the 6g Wyckoff site, has 90 permitted vibrational modes. Of these, 26 are due to intramolecular motions. The vibrational modes and their corresponding molecular motion assignment are shown in Table II. In the present study, 19 of the 23 Raman-active vibrational modes identified by Shearer *et al.*²⁸ were experimentally observed at ambient conditions. The Raman spectrum recorded at room conditions can be found in the Supplemental Material.²⁹ It should be emphasized that all unobserved modes are expected to be weak. Two previously unidentified Raman modes were found in this study at low frequencies (238 and 470 cm^{-1}); they are likely to correspond to crystal lattice modes. The value of the Raman mode frequencies above 2100 cm^{-1} do not perfectly match with those found elsewhere.²⁸ This does not come as a surprise as these Raman lines are low in intensity and broad, hence poorly resolved.

Table II: Mode frequencies (in cm^{-1}) and their corresponding molecular motion assignment. Comparison between our work and published experimental results²⁸ are shown. Molecular motion assignments are also based on those found in Ref. 28. '>-' denotes a carbon apex of the triazine ring.

This work		Shearer <i>et al.</i> ²⁸		Mode assignment ²⁸
Raman	Infrared	Raman	Infrared	
79		77		Lattice
105		100		Lattice
145		142		ν_{26} N ₃ twist
		157		ν_9 CN ₃ bend
187		183		ν_{18} CN ₃ bend
238				Lattice/combination
			325	ν_{21} N ₃ wag
332		340		ν_{25} N ₃ wag
470				Lattice/combination
			543	ν_{17} >- N bend
562		570		ν_8 ring breathing
			634	ν_{16} N ₃ bend
			666	ν_{20} N ₃ bend
	707		703	ν_{15} ring deformation
712		723		ν_6 ring twist
	808		804	ν_{19} ring deformation
		833		ν_{23} ring deformation
989	985	993	980	ν_{14} >- N stretch
1157		1162		ν_5 ring deformation
1195	1195	1204	1194	ν_{13} N ₃ symmetric stretch
		1227		ν_4 N ₃ symmetric stretch
1251		1249		ν_3 >- N stretch
	1264		1270	Combination/overtone
1351	1341	1346	1342	ν_{12} ring deformation
		1380		$\nu_4 + \nu_{18}$ combination
1442		1437		ν_2 ring stretch
	1481		1480	Combination/overtone
	1530		1525	ν_{11} ring deformation
1553		1543		ν_{26} N ₃ twist
	1576		1570	$\nu_8 + \nu_{14}$ combination
2167	2114	2130	2110	$\nu_5 + \nu_{14}$ combination
2192		2154		ν_1 N ₃ asymmetric stretch
2199	2160	2167	2150	ν_{10} N ₃ asymmetric stretch
2213	2198	2213	2190	$\nu_4 + \nu_{14}$ combination
2264	2198	2223	2190	$\nu_4 + \nu_{14}$ combination
	2330		2325	Combination/overtone

CTA was characterized by micro-Raman spectroscopy up to 63.2 GPa. Raman spectra as a function of pressure are shown in Fig. 7. Fig. 8 reveals the smooth and continuous progression of the Raman shifts as a function of pressure, up to 35.1 GPa. Vibrational frequencies of CTA above 1900 cm^{-1} , already of low intensity to begin with, were quickly overwhelmed by the broad second order Raman scattering arising from the stressed diamond anvils. As it is common for molecular crystals, crystal lattice vibration frequencies (with low mode frequencies) pressure shift more heavily than those for intramolecular vibrations (with higher mode frequencies).

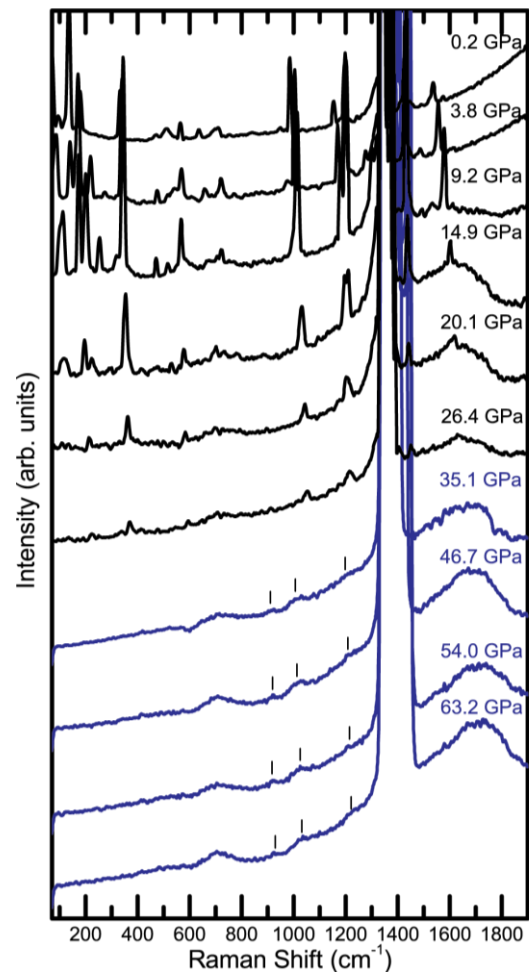


Fig. 7: Raman spectra of CTA at selected pressures. Raman intensities rapidly decrease as a function of pressure due to progressive amorphization of the sample. Between 26.4 and 35.1 GPa, a phase transition occurs and three broad and low intensity Raman bands, marked by short vertical lines, appear. The sharp and intense Raman band centered at $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ originates from the stressed diamond anvil of the DAC.

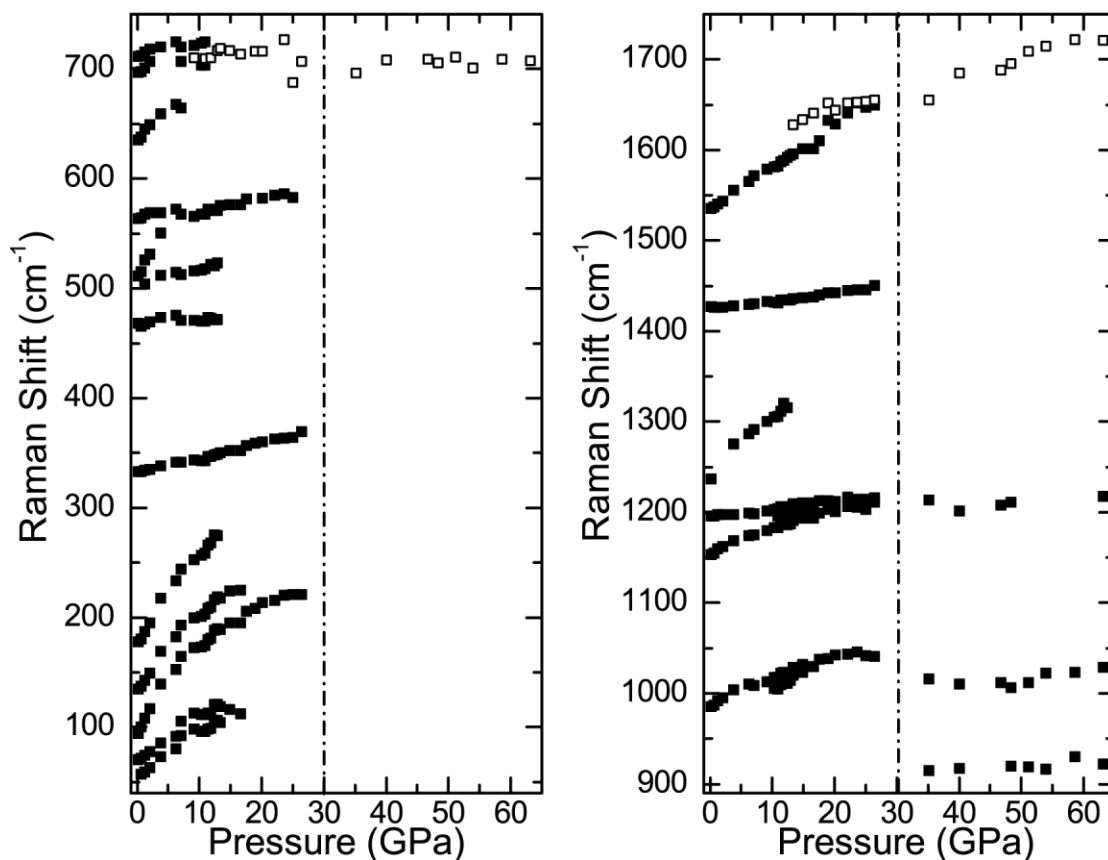


Fig. 8: Pressure dependence of Raman shifts (in cm^{-1}) of CTA. Data points corresponding to the two broad Raman lines originating from the amorphous C=N network are represented by open symbols. A clear phase transition occurs at about 30 GPa. The dotted lines separate the low and high pressure phase of CTA.

Fig. 7 clearly shows that both the intermolecular and intramolecular Raman lines broaden and decrease in intensity as a function of pressure. Two additional broad bands, centered at ~ 700 and 1630 cm^{-1} appear at 9.2 GPa and are present up to 63.2 GPa. The intensity of these Raman bands is inversely proportional to the intensity of the Raman lines of CTA in the low pressure phase. They are characteristic of an amorphous two-dimensional C=N network.^{9,30–32} As illustrated by Raman spectra at selected pressures, shown in Fig. 9, the loss in Raman signal associated with crystalline CTA is correlated to the laser light exposure time of the sample, used to record the Raman scattering. We compared the effect of a 30 s acquisition

versus a 1 s acquisition, using ~ 20 mW of laser power on the sample. Both sets of acquisitions were taken from the same CTA single crystal, but at different locations. It is obvious from the increasingly strong signal from the broad Raman bands that longer laser exposure times induce amorphization in the sample, even with low laser light power. As pressure rises, lower laser light power and shorter exposure durations are necessary to promote the conversion to the amorphous C=N network. Spectra obtained with a 1 s exposure, at 14.2 and 18.2 GPa, still show a faint band centered at ~ 1630 cm^{-1} , corresponding to the amorphous C=N. As corroborated by infrared spectroscopy experiments, energetic radiation, even for very short exposure time, seems to be the cause for the sample partial conversion. Beyond the phase transition, in the high pressure phase, at radiation intensities sufficient to obtain a reasonable spectroscopic or diffraction signal, visible (532 and 488 nm) laser irradiations and exposure to x-rays induce strong conversion in the sample.

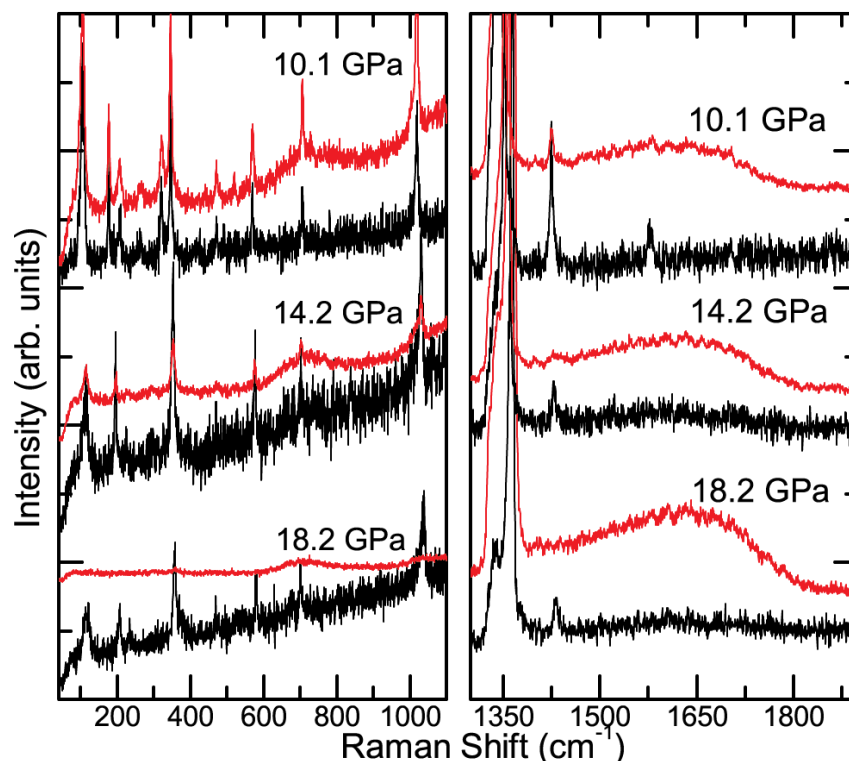


Fig. 9: Raman spectra of a CTA single crystal loaded in neon. In both panels, red lines correspond to an area on the sample where a 30 s acquisition was recorded. Black lines are spectra for which a 1 s acquisition was obtained, on the same sample but at a different area. The sample was illuminated with the same laser power for each spectrum. Note the Raman band centered at about 1350 cm^{-1} arises from the stressed diamond anvil.

Decompression studies from 18.2 GPa down to ambient pressure show the sample reverting to its initial state; the Raman lines corresponding to the amorphous C=N network disappeared and the Raman signal from crystalline CTA grew back in intensity (see Supplemental Material²⁹). The reversible nature of the Raman spectrum confirmed that no decomposition took place in the sample, at least up to 18.2 GPa.

In agreement with x-ray diffraction experiments, a phase transition is observed between 26.4 and 35.1 GPa in CTA by Raman spectroscopy. The appearance of three broad, very low intensity Raman bands at 914 , 1015 and 1213 cm^{-1} characterize the high pressure phase. As

indicated in Fig. 8, the three bands increase in Raman frequencies as a function of pressure, and persist up to 63.2 GPa, the highest pressure reached in this study. The amorphous C=N network is still present after the phase transition; this explains that the Raman signal originating from dense CTA remains weak. It is also interesting to note that the low frequency Raman signal associated with vibration of the amorphous C=N network decreases in frequency, although very weakly, with pressure, whereas the line at high frequency increases more substantially, especially for pressures beyond that at which the phase transition occurs.

High temperature and high pressure study micro-Raman spectroscopy

In order to overcome a potential energy barrier impeding a transition to an energetically favourable polymeric single-bonded carbon nitride, two CTA samples were laser heated while compressed at pressures above 30 GPa. Fig. 10 (a) shows the Raman spectra of a CTA single crystal loaded with neon, before and after laser heating at 37.7 GPa. Initially, the sample shows the three high-pressure Raman bands of CTA typical for the high pressure phase as well as the two Raman bands correlated with the C=N amorphous network. After heating to approximately 1100 K, the pressure dropped to 22.8 GPa and the sample darkened from its original light orange color, as seen in transmission photomicrograph of CTA (inset of Fig. 10 (b)). The laser heated sample was retrieved at room conditions and the Raman spectrum of crystalline CTA was not observed, indicating a thermally-induced decomposition of the sample. The broad Raman bands attributed to the amorphous carbon nitride component³³ were found present.

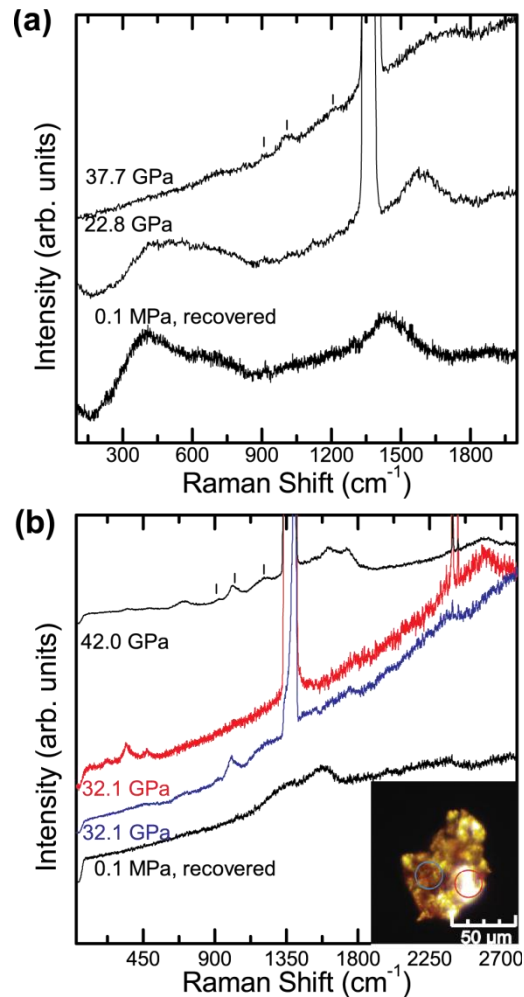


Fig. 10: Raman spectra of laser-heated CTA samples. Small vertical ticks indicate the high pressure phase Raman mode bands of CTA. (a) CTA sample loaded with neon and laser-heated to 1100 K at 37.7 GPa. Upon decompression, at 22.8 GPa and 0.1 MPa, the Raman spectrum from crystalline CTA is not visible. Strong and broad carbon-nitride Raman signal is however present at 0.1 MPa, indicating decomposition of the sample into an amorphous C=N network. (b) CTA sample loaded with nitrogen, compressed at 42.0 GPa and laser heated. Red and blue spectra, recorded both at 32.1 GPa, correspond to those obtained from the clear (laser-heated) and dark areas of the sample, respectively. This is shown in the inset photomicrograph of CTA, taken with transmission light. The blue and the red circle correspond, respectively, to the dark and the clear area of the sample. The sample was heated once again at 32.1 GPa. The Raman spectrum at 0.1 MPa shows no sign of crystalline CTA, N₂ nor amorphous carbon-nitride, indicating a full decomposition of the sample into amorphous carbon and nitrogen (which was released upon decompression).

An experiment reported in the literature⁹ had successfully produced a single-bonded carbon nitride network by laser heating a compressed carbon nitride sample, using N₂ as a

pressure transmitting medium. With the same goal in mind, a CTA sample was loaded with N₂ and pressurized to 42.0 GPa. At this pressure, the Raman spectrum (Fig. 10 (b)) showed vibrational modes of the high pressure phase of CTA and the ϵ -phase of nitrogen.^{34,35} After heating, the pressure decreased to 32.1 GPa in the sample chamber. As observed from the inset photomicrograph of Fig. 10 (b), the heated area of the sample became clear. A Raman spectrum revealed the clear area to be pure nitrogen, still in the high pressure ϵ -phase, whereas the Raman spectra obtained from the dark regions showed mostly the persistence of the Raman modes of CTA in its high pressure phase. Heating dark areas of the sample furthermore at 32.1 GPa eventually lead to a complete decomposition of the sample; at that point, no traces of carbon-nitride vibrational modes were found by Raman spectroscopy, even from the sample recovered at ambient pressure. Instead, the recovered sample showed only a broad Raman band associated with the graphitic G-band doublet.³³ From the present results, we conclude that CTA compressed to its high pressure phase above 30 GPa and then heated over an estimated temperature of 1500 K decomposes to yield pure solid nitrogen and graphitic carbon.

High pressure infrared spectroscopy

Compression study

In order to obtain complementary spectroscopic information regarding the vibrational modes of CTA at elevated pressure and to try to avoid a sample degradation consequent to laser light illumination, high pressure infrared spectroscopy of polycrystalline CTA was performed up to 40.2 GPa. From an infrared transmission spectrum recorded at ambient conditions (see Supplemental Material²⁹), 52 infrared vibrational bands were observed and identified. It is worth noting that earlier studies unravelled 18 infrared bands.^{28,36} All vibrational

bands previously reported were detected from the samples studied in the present work (Table II). Additional vibrational bands observed are listed in the Supplemental Material.²⁹

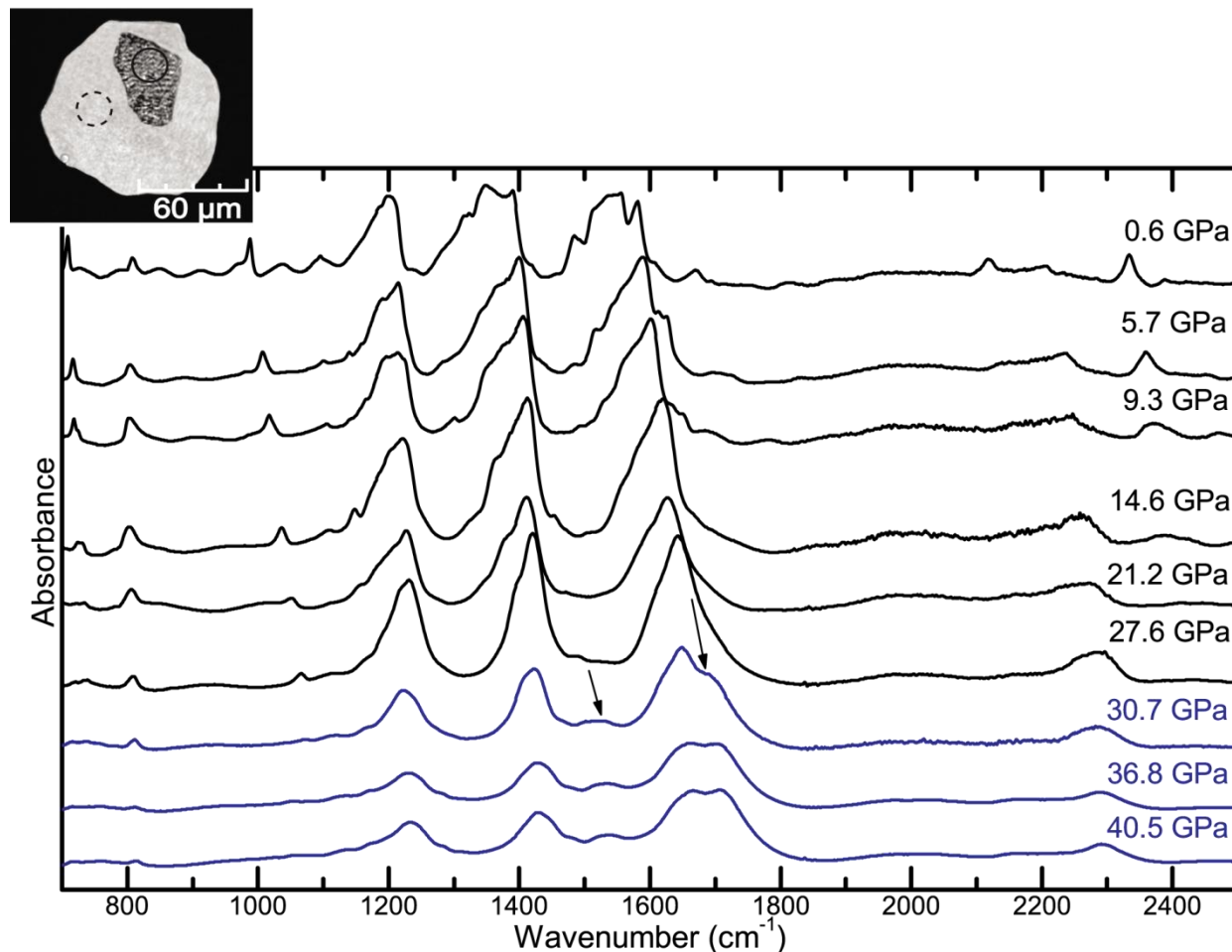


Fig. 11: Infrared absorbance spectra of CTA recorded at selected pressures. The intensity of the infrared vibrational bands increases as a function of pressure up to the phase transition (30.7 GPa). Hence, infrared radiation does not induce a degradation of CTA. Arrows indicate the emergence of additional infrared bands at the phase transition. Black and blue spectra represent the low pressure and high pressure phase of CTA, respectively. All spectra are plotted on the same absorbance scale and shifted vertically for clarity. Inset: Photomicrograph of CTA in compressed KBr at 16.4 GPa, inside a DAC. The reference spectra (dotted circle) and the sample spectra (complete circle) were acquired on KBr and CTA, respectively. The ruby microsphere, used for pressure measurement, is located in the bottom left corner of the cavity. For better contrast between KBr and CTA, a monochrome conversion was applied to the coloured photomicrograph.

The progression of the mode frequencies as a function of pressure is plotted in Fig. 12.

At 2.6, 5.7 and 16.4 GPa, vibrational bands (originally 808, 1145, and 726 cm^{-1} , respectively)

split into two bands. Also, two vibrational bands merge at 5.7, 21.2, and 33.0 GPa, becoming single bands at 1280, 1413, and 1422 cm^{-1} , respectively.

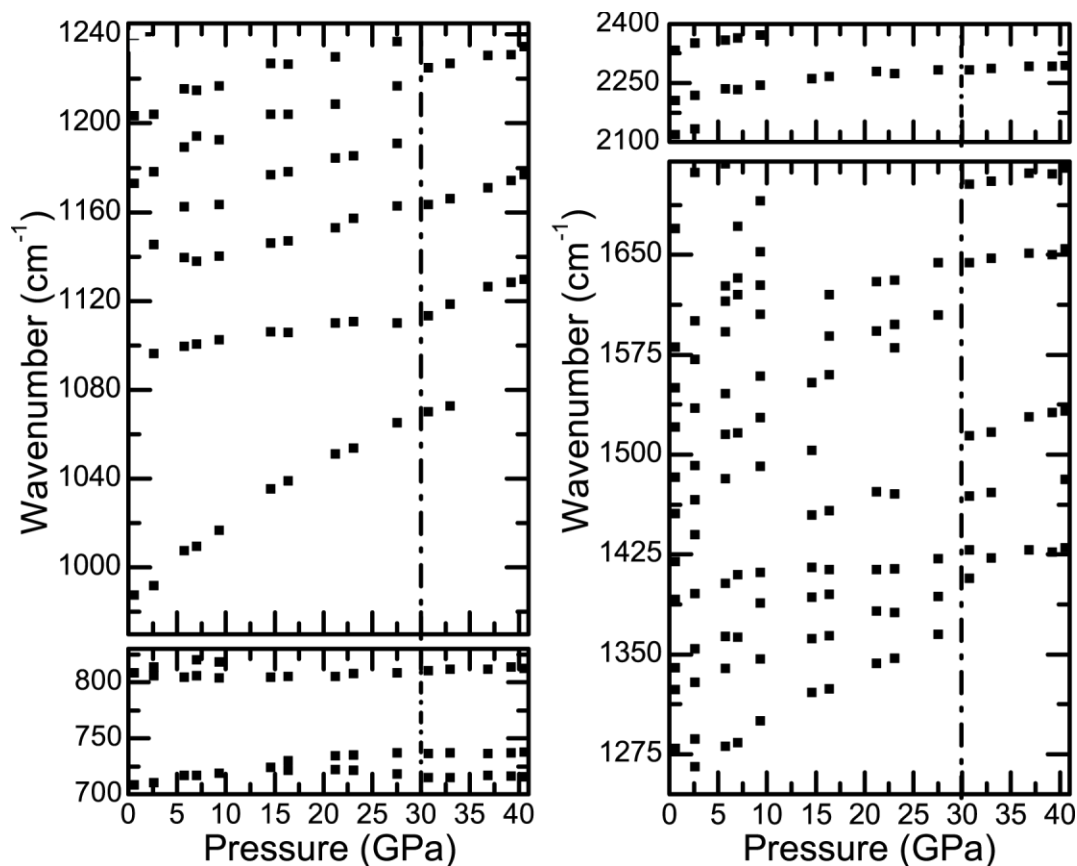


Fig. 12: Pressure dependence of CTA infrared band wavenumbers (cm^{-1}). The dotted blue line separates the low pressure phase from the high pressure phase.

Many of the infrared vibrational bands recorded before the phase transition are still present in the high pressure phase. It can be assumed that the phase transition leads to a dense crystalline structure that bears resemblance to that of the initial and low pressure phase. Based on *ab-initio* simulations,¹⁴ the predicted tri-tetrazole molecular unit is similar to the CTA molecule, the difference residing in the closing of the three azide arms. Infrared-active vibrational modes corresponding to the azide arms are found at 325, 634, 666, 1194, and 2150 cm^{-1} under ambient conditions. Due to experimental restrictions, our infrared spectra begin at

700 cm^{-1} , which leaves only two of the five N_3 -related vibrational modes detectable. The vibrational band recorded at 2150 cm^{-1} is found to lose its initial intensity with pressure and is no longer differentiable from the background at 2.6 GPa. The band corresponding to the N_3 symmetric stretching mode (1194 cm^{-1}), however, could be followed up to the phase transition pressure, at which point it disappears. Since most infrared bands related to the tetrazole vibrational modes persist through the high pressure phase while the band corresponding to the N_3 modes does not, the formation of tri-tetrazole units in the high-pressure phase is deemed to be a strong possibility.

Decompression study

The CTA sample compressed to 40.2 GPa was then studied by infrared spectroscopy as pressure was decreased down to 2.5 GPa. Fig. 13 shows selected infrared spectra of the decompressed CTA sample. The high-pressure phase of CTA proved to have a large hysteresis, given the persistence of the high pressure features of the infrared spectra down to 13.9 GPa. The onset of the back transition is identified by the disappearance of the 1491 cm^{-1} high-pressure infrared band, a sharp decrease in intensity for the 1653 cm^{-1} vibrational band and an otherwise overall increase in spectrum intensity. The high pressure phase persists down to 5.0 GPa, pressure at which the 1653 cm^{-1} vibrational band can still be observed. By reaching 2.5 GPa, that infrared band has completely vanished; it can be assumed that the high-pressure phase has altogether reverted to the low-pressure phase. Residual stress in the sample explains the lack of resolution between the different vibrational bands composing the three intense and broad bands centered at ~ 1202 , 1340, and 1544 cm^{-1} .

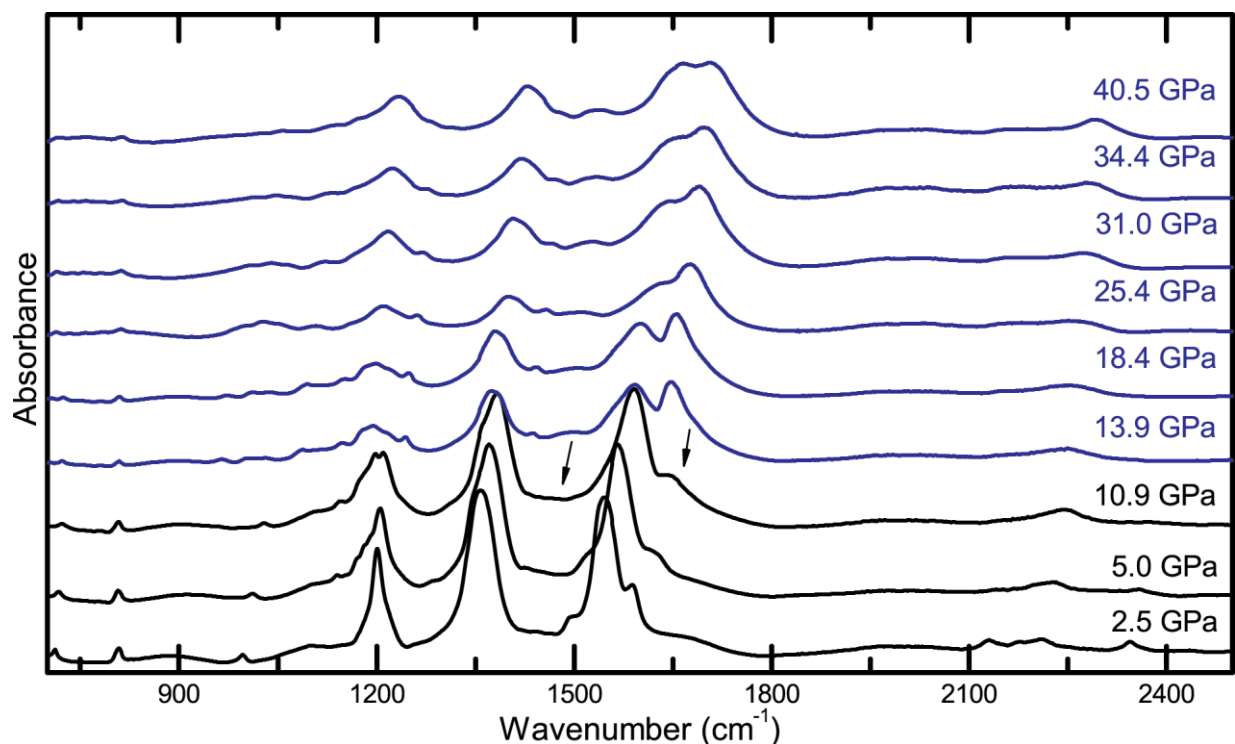


Fig. 13: Selected infrared absorbance spectra of CTA recorded during decompression. Showing a strong hysteresis, the high-pressure phase of CTA is stable down to 13.9 GPa. The back transition is identified by a change in the two main vibration bands (see arrows) as well as a sharp increase in spectrum overall intensity. Black and blue spectra represent the low pressure and high pressure phase of CTA. All spectra are plotted on the same absorbance scale and shifted vertically for clarity.

Conclusion

In the present study, the characterization of dense cyanuric triazide (CTA) using x-ray diffraction, Raman, and infrared spectroscopy was achieved in a diamond anvil cell up to 63.2 GPa. Observed with all three techniques, a structural phase transition was determined to occur between 29.8 and 30.7 GPa. Lattice parameters and volume of the unit cell were obtained for the low pressure phase up to 29.8 GPa. A fit of the volume-pressure data points to the Birch-Murnaghan equation of state yielded values of $B_0 = 15.4(2)$ GPa and $B_0' = 5.0(1)$ showing the high compressibility of CTA. Due to poor crystalline quality, the structure of the high-pressure

phase of CTA could not be reliably determined. Micro-Raman spectroscopy confirmed the partial conversion of CTA to an amorphous two dimensional C=N network, due to the increasingly high photosensitivity of CTA as a function of pressure. Based on this, a small energy barrier between the amorphous C=N network and crystalline states can be assumed. Three broad and low intensity new Raman bands appeared at 35.1 GPa, confirming the phase transition observed by x-ray diffraction. High pressure laser-heating of CTA resulted in the decomposition of the sample. Infrared spectroscopy, utilizing low radiation energy, did not provoke a degradation of CTA. Consequently, a large number of infrared-active vibrational bands were followed with increasing pressure up and beyond the phase transition. Whereas most infrared bands associated with the tetrazole ring vibrational modes persisted through the high pressure transition, the band related to the N₃ symmetric stretching mode, the only azide infrared-active mode detectable at high pressure, disappeared. This observation leads us to the conclusion that a solid comprising tri-tetrazole units is the best candidate to represent the high density phase of CTA. Infrared spectroscopy decompression studies showed the stability of the high pressure phase down to 13.9 GPa. Finally, CTA vibrational modes were retrieved at ambient conditions, as an indication of the reversibility of the high pressure transition.

Acknowledgements

D.L. and S.D. acknowledge the financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and of the Defense Threat Reduction Agency. Portions of the described research in this paper was performed at the Canadian Light Source, which is funded by the Canada Foundation for Innovation, the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, the National Research Council Canada, the Canadian Institutes of Health

Research, the Government of Saskatchewan, Western Economic Diversification Canada, and the University of Saskatchewan. D.L. acknowledges the travel support from the Canadian Light Source. The authors gratefully acknowledge the work of Drs. Ning Chen, Chang-Yong Kim, and Weifeng Chen in facilitating experiments carried out at the 06ID-1 HXMA Beamline of the Canadian Light Source, as well as Dr. Ferenc Borondics for his invaluable help at the 01B1-1 Mid-IR Beamline, also at the Canadian Light Source. Special thanks to Elena Sebastiao, from the University of Ottawa, for her assistance in writing the section on the chemical synthesis of CTA.

References

- ¹ C. Mailhot, L. Yang, and A. McMahan, *Phys. Rev. B. Condens. Matter* **46**, 14419 (1992).
- ² J.A. Ciezak and B.M. Rice, *Polymeric Nitrogen: The Ultimate, Green High Performing Energetic Material* (2006).
- ³ J.A. Ciezak, *Propellants, Explos. Pyrotech.* **35**, 550 (2010).
- ⁴ M.I. Eremets, A.G. Gavriliuk, I.A. Trojan, D.A. Dzivenko, and R. Boehler, *Nat. Mater.* **3**, 558 (2004).
- ⁵ M.I. Eremets, M.Y. Popov, I.A. Trojan, V.N. Denisov, R. Boehler, and R.J. Hemley, *J. Chem. Phys.* **120**, 10618 (2004).
- ⁶ J. Zhang, Z. Zeng, H.-Q. Lin, and Y.-L. Li, *Sci. Rep.* **4**, 4358 (2014).
- ⁷ D. Hou, F. Zhang, C. Ji, T. Hannon, H. Zhu, J. Wu, and Y. Ma, *Phys. Rev. B* **84**, 064127 (2011).
- ⁸ S.A. Medvedev, I.A. Trojan, M.I. Eremets, T. Palasyuk, T.M. Klapötke, and J. Evers, *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 195404 (2009).
- ⁹ D. Tomasino, J.-Y. Chen, M. Kim, and C.-S. Yoo, *J. Chem. Phys.* **138**, 094506 (2013).
- ¹⁰ R.S. McWilliams, Y. Kadry, M.F. Mahmood, A.F. Goncharov, and J. Ciezak-Jenkins, *J. Chem. Phys.* **137**, 054501 (2012).
- ¹¹ J.A. Ciezak, *Propellants, Explos. Pyrotech.* **36**, 446 (2011).
- ¹² J.A. Ciezak, *Propellants, Explos. Pyrotech.* **35**, 373 (2010).

- ¹³ D. Laniel, E. Sebastiao, C. Cook, M. Murugesu, A. Hu, F. Zhang, and S. Desgreniers, *J. Chem. Phys.* **140**, 184701 (2014).
- ¹⁴ A. Hu and F. Zhang, *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 505402 (2010).
- ¹⁵ E. Keßenich, T.M. Klapötke, J. Knizek, H. Nöth, and A. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2013 (1998).
- ¹⁶ A.Y. Liu and M.L. Cohen, *Science* **245**, 841 (1989).
- ¹⁷ D.M. Teter and R.J. Hemley, *Science* **271**, 53 (1996).
- ¹⁸ E. Ott and E. Ohse, *Berichte Der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **52**, 179 (1921).
- ¹⁹ A. Dewaele, M. Torrent, P. Loubeyre, and M. Mezouar, *Phys. Rev. B* **78**, 104102 (2008).
- ²⁰ R. Iizuka, H. Kagi, and K. Komatsu, *J. Phys. Conf. Ser.* **215**, 012177 (2010).
- ²¹ J.S. Smith and S. Desgreniers, *J. Synchrotron Radiat.* **16**, 83 (2009).
- ²² A.P. Hammersley, S.O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch, and D. Hausermann, *High Press. Res.* **14**, 235 (1996).
- ²³ S. Desgreniers and K. Lagarec, *J. Appl. Crystallogr.* **27**, 432 (1994).
- ²⁴ J. Rodriguez-Carvajal, *Phys. B Condens. Matter* **192**, 55 (1993).
- ²⁵ M. Eremets, *High Pressure Experimental Methods* (Oxford Science Publications, New York, 1996), p. 186.
- ²⁶ G. Geisberger, T.M. Klapötke, and J. Stierstorfer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4743 (2007).
- ²⁷ C.-S. Yoo, H. Cynn, W.M. Howard, and N. Holmes, *Proc. Elev. Int. Detonation Symp.* **951**, 131566 (1998).
- ²⁸ S.J. Shearer, G.C. Turrell, J.I. Bryant, and R.L. Brooks III, *J. Chem. Phys.* **48**, 1138 (1968).
- ²⁹ See Suppl. Mater.
- ³⁰ A. Ferrari, S. Rodil, and J. Robertson, *Phys. Rev. B* **67**, 155306 (2003).
- ³¹ J.-Y. Chen and C.-S. Yoo, *J. Chem. Phys.* **131**, 144507 (2009).
- ³² A. Andreyev, M. Akaishi, and D. Golberg, *Diam. Relat. Mater.* **11**, 1885 (2002).

³³ A.C. Ferrari and J. Robertson, *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* **362**, 2477 (2004).

³⁴ D. Schiferl, S. Buchsbaurn, and R.L. Mills, *J. Phys. Chem.* **89**, 2324 (1985).

³⁵ H. Olijnyk, *J. Chem. Phys.* **93**, 8968 (1990).

³⁶ L. Zhou, In Situ High-Pressure Studies of Energetic Materials by Vibrational Spectroscopy and X-Ray Diffraction, M. Sc. Thesis, University of Western Ontario, 2013.

Supplemental Material

Title: High pressure study of a highly energetic nitrogen-rich carbon nitride, cyanuric triazide

Author(s): Dominique Laniel, Laura Downie, Jesse S. Smith, Didier Savard, Muralee Murugesu, and Serge Desgreniers

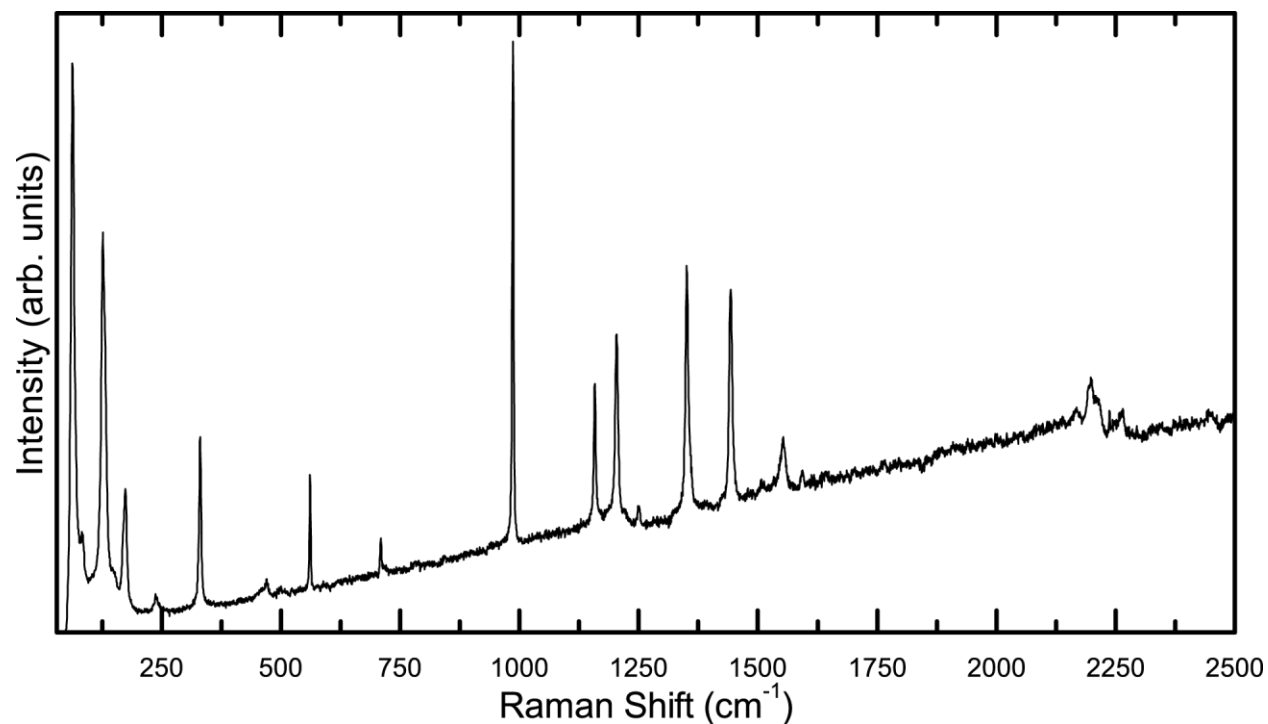


Figure S1: Raman spectrum of cyanuric triazide (CTA) at ambient conditions. 19 of the 23 previously identified (S.J. Shearer, G.C. Turrell, J.I. Bryant, and R.L. Brooks III, *J. Chem. Phys.* **48**, 1138 (1968)) Raman modes are observed, as well as two new vibration modes (238 and 470 cm⁻¹).

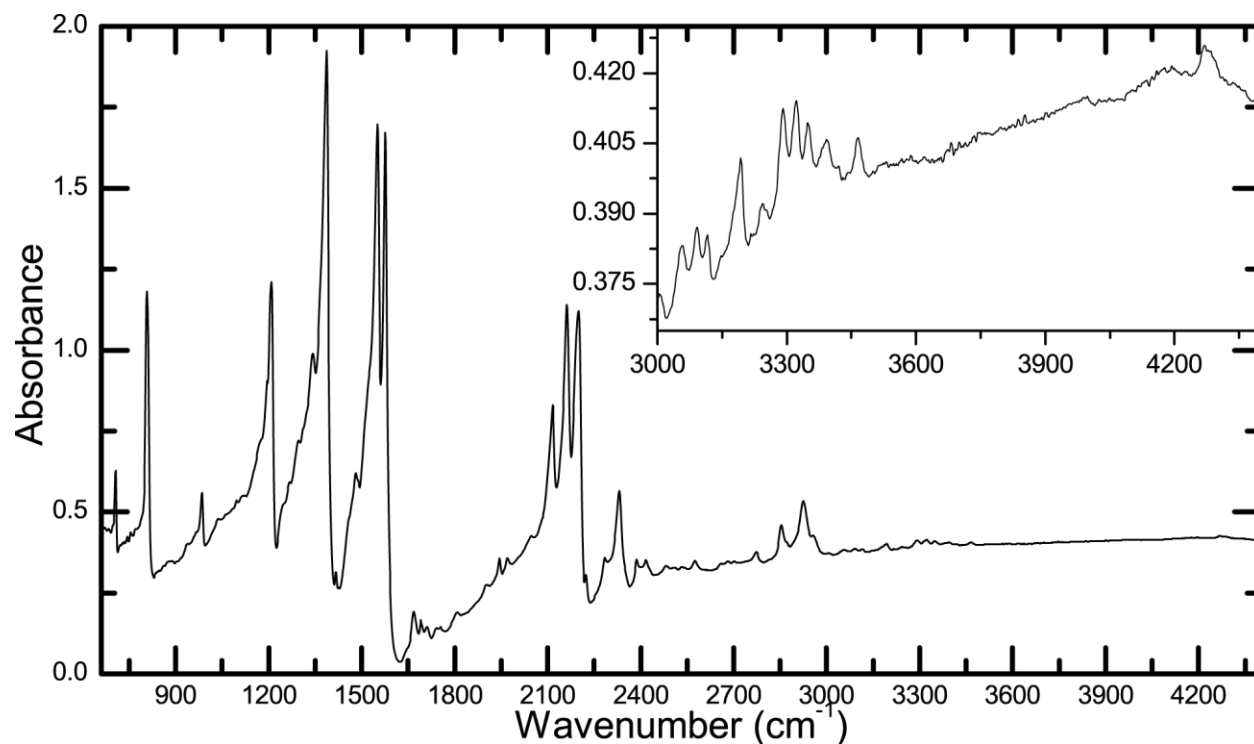


Figure S2: Infrared spectrum of CTA at ambient conditions. The inset provides an enlargement of the 3000 to 4400 cm^{-1} range. Including combination and overtones, 52 infrared active vibration bands can be observed.

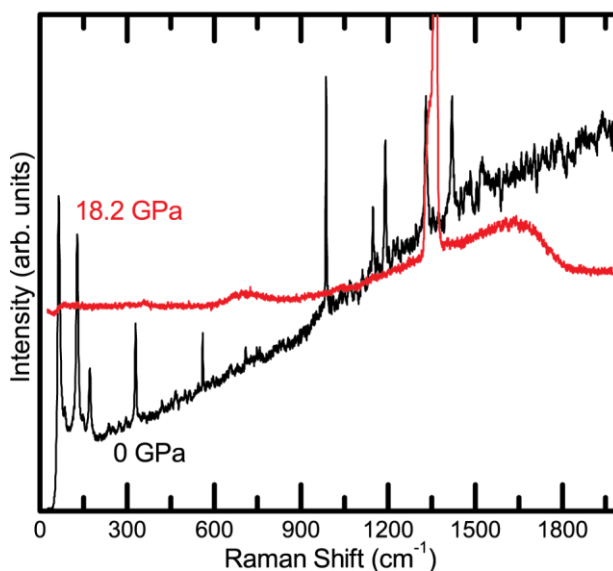


Figure S3: Raman spectra of a single crystal of CTA. The Raman spectrum recorded following a decompression from 18.2 (red spectrum) to 0 GPa (black spectrum) indicates the recovery of the vibrational lines of CTA. This demonstrates that the two Raman lines at 700 and 1630 cm^{-1} are not due to the decomposition of the sample, but rather to a reversible amorphization.

Table S1: Raman and infrared mode frequencies (in cm^{-1}) and their corresponding molecular motion assignment. Comparison between the present work and published experimental results (Shearer *et al*) is shown. Molecular motion assignments are also based on those reported in Shearer *et al*. All observed (52) infrared vibration bands are included. '>-' denotes a carbon apex of the triazine ring.

This work		Shearer <i>et al.</i>		Mode assignment
Raman	Infrared	Raman	Infrared	
79		77		Lattice
105		100		Lattice
145		142		ν_{26} N ₃ twist
		157		ν_9 CN ₃ bend
187		183		ν_{18} CN ₃ bend
238				Lattice/combination
			325	ν_{21} N ₃ wag
332		340		ν_{25} N ₃ wag
470				Lattice/combination
			543	ν_{17} >- N bend
562		570		ν_8 ring breathing
			634	ν_{16} N ₃ bend
			666	ν_{20} N ₃ bend
	707		703	ν_{15} ring deformation
712		723		ν_6 ring twist
	808		804	ν_{19} ring deformation
		833		ν_{23} ring deformation
989	985	993	980	ν_{14} >- N stretch
1157		1162		ν_5 ring deformation
1195	1195	1204	1194	ν_{13} N ₃ symmetric stretch
	1209			Combination/overtone
		1227		ν_4 N ₃ symmetric stretch
	1241			Combination/overtone
1251		1249		ν_3 >- N stretch
	1264		1270	Combination/overtone
	1291			Combination/overtone
1351	1341	1346	1342	ν_{12} ring deformation
		1380		$\nu_4 + \nu_{18}$ combination
	1389			Combination/overtone
	1416			Combination/overtone
1442		1437		ν_2 ring stretch
	1454			Combination/overtone
	1481		1480	Combination/overtone

	1498			Combination/overtone
	1530		1525	ν_{11} ring deformation
1553		1543		ν_{26} N ₃ twist
	1549			Combination/overtone
	1576		1570	$\nu_8 + \nu_{14}$ Combination
	1668			Combination/overtone
	1691			Combination/overtone
	1710			Combination/overtone
	1740			Combination/overtone
	1754			Combination/overtone
	1805			Combination/overtone
	1902			Combination/overtone
	1943			Combination/overtone
	1970			Combination/overtone
	2044			Combination/overtone
2167	2114	2130	2110	$\nu_5 + \nu_{14}$ combination
2192		2154		ν_1 N ₃ asymmetric stretch
2199	2160	2167	2150	ν_{10} N ₃ asymmetric stretch
2213	2198	2213	2190	$\nu_4 + \nu_{14}$ combination
2264		2223		$\nu_4 + \nu_{14}$ combination
	2224			Combination/overtone
	2271			Combination/overtone
	2330		2325	Combination/overtone
	2387			Combination/overtone
	2414			Combination/overtone
	2481			Combination/overtone
	2576			Combination/overtone
	2772			Combination/overtone
	2857			Combination/overtone
	2924			Combination/overtone
	2961			Combination/overtone
	3006			Combination/overtone
	3055			Combination/overtone
	3091			Combination/overtone
	3115			Combination/overtone
	3156			Combination/overtone
	3192			Combination/overtone
	3244			Combination/overtone
	3291			Combination/overtone
	3321			Combination/overtone
	3350			Combination/overtone
	3393			Combination/overtone

	3465			Combination/overtone
	4276			Combination/overtone

Chapitre 5 : Conclusions

La synthèse d'un composé semblable à l'azote polymérique et qui serait métastable jusqu'aux conditions ambiantes n'est pas une mince tâche. Aux pressions obtenues, le BTA et le CTA, précurseurs moléculaires prometteurs, n'ont pas permis d'atteindre un tel objectif. Dans le cas du BTA, nos expériences ont permis de démontrer que sa structure orthorhombique de groupe d'espace *Pbca* est stable jusqu'à une pression d'au moins 12.9 GPa à la température ambiante. Aux pressions plus élevées, le faible signal de diffraction des rayons X ne permettait pas d'obtenir des images et des diffractogrammes de qualité suffisante pour une analyse poussée. En ajustant l'équation d'état de Birch-Murnaghan aux données expérimentales du volume en fonction de la pression, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée en fonction de la pression ont pu être déterminés. Le chauffage laser à haute pression de cet échantillon a mené à sa décomposition résultant ainsi en un composé graphitique, soit un réseau bidimensionnel d'atomes de carbone liés par des liaisons doubles. Par ailleurs, les simulations numériques présentées dans l'article permettent de mieux comprendre la structure cristalline du BTA adoptée aux conditions ambiantes.

De façon analogue à ce qui a été fait pour le CTA, il serait intéressant de faire une étude du BTA en fonction de la pression en spectroscopie infrarouge. Ainsi, il serait possible d'obtenir des spectres utiles d'absorption d'infrarouge jusqu'à des pressions encore plus élevées, permettant d'observer une éventuelle transition de phase.

L'étude du CTA, quant à elle, a permis une rampe de pression plus étendue, soit jusqu'à 63.2 GPa. En caractérisant le CTA au moyen de la diffraction des rayons X, les techniques de spectroscopie Raman et infrarouge, son comportement en fonction de la pression a pu être bien déterminé. Les trois techniques ont permis de conclure l'existence d'une transition de phase structurale près de 30 GPa à la température ambiante. Le module de compressibilité ainsi que sa dérivée en fonction de la pression de la phase basse pression du CTA ont été déterminés au moyen de la diffraction des rayons X et de l'équation d'état de Birch-Murnaghan. La photosensibilité du CTA, menant vers un état amorphe, a pu être démontrée par la spectroscopie Raman. La spectroscopie infrarouge, quant à elle, a permis une étude du CTA dense, exempte d'une progression vers un état amorphe. Nous avons pu observer, grâce à la spectroscopie infrarouge, la disparition, lors de la transition de phase, du mode de vibration correspondant à l'azoture (N_3). Grâce à tous ces résultats, il nous a été possible d'émettre une hypothèse sur la phase haute pression du CTA, soit une phase pouvant correspondre à un solide moléculaire de tri-tétrazole. De plus, les études en décompression du CTA ont démontré la stabilité de la phase haute pression jusqu'à 13.9 GPa. Le chauffage laser du CTA à haute pression, fait dans le but de surmonter une éventuelle barrière thermique empêchant la transition vers une autre phase, a mené malheureusement à la décomposition des échantillons.

Il est évident qu'il est possible de poursuivre l'étude du CTA. Particulièrement, des expériences en spectroscopie infrarouge jusqu'à des pressions au-delà de 100 GPa seraient extrêmement intéressantes. À ces pressions, des simulations montrent une transition de phase directe (sans barrière énergétique) d'un solide moléculaire de tri-tétrazole vers un solide polymérique. Cette vérification expérimentale s'avèrera un résultat clé pour cette recherche.

Dans une perspective plus générale, il est nécessaire de comprendre le progrès scientifique permis par nos travaux de recherche. Tout d'abord, notons que bien peu d'études sur les nitrures de carbone ont été faites sous conditions extrêmes. Ces recherches permettent de mieux comprendre le comportement de ce type de composés sous ces conditions. Par exemple, les résultats présentés sur le CTA ne démontrent pas ce qui est prédit par les simulations. Les conclusions obtenues expérimentalement permettront aux théoriciens d'affiner leur modèle, afin d'être en mesure de faire des prédictions plus justes. Notamment, la grande susceptibilité pour le CTA à passer vers une phase amorphe, ce qui est commun pour les nitrures de carbone, est un aspect essentiel qui reste à être modélisé. Il est évident qu'une meilleure compréhension des systèmes moléculaires étudiés peut mener à de meilleures prédictions. En retour, les travaux de simulations permettent de diriger plus adéquatement la recherche expérimentale, tant pour la synthèse chimique que la synthèse de nouvelles phases sous conditions extrêmes.

Plusieurs autres précurseurs moléculaires sont d'un grand intérêt pour la synthèse sous conditions extrêmes d'un composé similaire à l'azote polymérique. L'avantage des nitrures de carbone est la vaste variété de composés à forte concentration d'azote qu'il est possible de synthétiser chimiquement. À ce titre, le tétra-tétrazolyle de pyrazine ($N_{18}C_8H_4$) est bien intéressant. Cette molécule a été synthétisée pour la toute première fois par nos collaborateurs chimistes de l'Université d'Ottawa. Bien que des cristaux purs n'aient pas encore été obtenus, des résultats préliminaires à haute pression forts intéressants ont déjà été observés. Inutile de dire que la synthèse d'autres matériaux semblables est déjà envisagée. Outre les nitrures de carbone, la conjugaison de métaux alcalins et d'azotures semble très prometteuse. De toutes

récentes simulations numériques portant sur un azoture de potassium (KN_3) ont prédit la formation, sous conditions extrêmes, d'un réseau d'atome d'azote joint par des liaisons simples [1]. Bien que difficile à manipuler, ce composé est bien intéressant sachant qu'un composé très semblable, l'azoture de sodium, a permis de former un réseau polymérique d'atomes simplement lié.

Il est évident que l'étude de solutions alternatives à l'obtention de l'azote polymérique n'en est qu'à ses débuts. Sur une note personnelle, j'espère que mes travaux futurs permettront de faire progresser encore davantage la recherche sur ce sujet passionnant.

Référence

[1] J. Zhang, Z. Zeng, H.-Q. Lin et Y.-L. Li, *Sci. Rep.* **4**, 4358 (2014).

Appendice A : Permissions de reproduction

Figures 2.3 and 2.5

Adaptées avec permission de Macmillan Publishers Ltd : Nature Materials, **3** (2004), droit d'auteur (2004).

Numéro de licence : 3394480651547

Figure 2.4

Figure adaptée avec permission de T. W. Barbee III, Physical Review B **48**, 13 (1993), droit d'auteur (1993) du American Physical Society. Conformément à ce qui est requis par le journal : « Readers may view, browse, and/or download material for temporary copying purposes only, provided these uses are for noncommercial personal purposes. Except as provided by law, this material may not be further reproduced, distributed, transmitted, modified, adapted, performed, displayed, published, or sold in whole or part, without prior written permission from the American Physical Society. » <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.48.9327>.

Figures 2.8, 2.9, 2.10 and 2.11

Reproduites et modifiées avec permission de IOP Publishing (J. Phys.: Condens. Matter **22** 505402 (2010)).

Figure 3.6

Reproduite et modifiée avec permission de John Wiley and Sons, Ltd. (Handbook of vibrational spectroscopy, pp. 1352-1360 (2006)).