



HAL
open science

Etude du comportement sous choc d'un matériau énergétique par spectroscopie Raman in situ

Charles Saint Amans

► **To cite this version:**

Charles Saint Amans. Etude du comportement sous choc d'un matériau énergétique par spectroscopie Raman in situ. Autre. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2014. Français. NNT : 2014ESMA0025 . tel-01127545

HAL Id: tel-01127545

<https://theses.hal.science/tel-01127545v1>

Submitted on 7 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE

Pour l'obtention du Grade de
**DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE MECANIQUE ET
D'AEROTECHNIQUE**
(Diplôme National – Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale :
Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

Secteur de Recherche : Mécanique des solides, des matériaux, des structures et des surfaces

Présentée par : Charles SAINT-AMANS

Etude du comportement sous choc d'un matériau énergétique
par spectroscopie Raman *in situ*

Directeur de thèse : Thibaut de RESSEGUIER
Co-encadrant : Philippe HEBERT

Soutenue le : 14 Novembre 2014
devant la Commission d'Examen

JURY

Julien HAINES	D R au CNRS, ICGM, Montpellier	Président
Jean-Christophe SANGLEBOEUF P U, IPR, Rennes		Rapporteur
Laurent BERTHE	D R au CNRS, PIMM, ENSAM ParisTech	Examineur
Michel ARRIGONI	Enseignant-chercheur, ENSTA Bretagne, LBMS	Examineur
Philippe HEBERT	Ingénieur de Recherche au CEA, Le Ripault	Examineur
Thibaut DE RESSEGUIER	D R au CNRS, Institut P', ENSMA	Examineur



THESE

Pour l'obtention du Grade de
**DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE MECANIQUE ET
D'AEROTECHNIQUE**
(Diplôme National – Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale :
Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

Secteur de Recherche : Mécanique des solides, des matériaux, des structures et des surfaces

Présentée par : Charles SAINT-AMANS

Etude du comportement sous choc d'un matériau énergétique
par spectroscopie Raman *in situ*

Directeur de thèse : Thibaut de RESSEGUIER
Co-encadrant : Philippe HEBERT

Soutenue le : 14 Novembre 2014
devant la Commission d'Examen

JURY

Julien HAINES	D R au CNRS, ICGM, Montpellier	Président
Jean-Christophe SANGLEBOEUF P U, IPR, Rennes		Rapporteur
Laurent BERTHE	D R au CNRS, PIMM, ENSAM ParisTech	Examineur
Michel ARRIGONI	Enseignant-chercheur, ENSTA Bretagne, LBMS	Examineur
Philippe HEBERT	Ingénieur de Recherche au CEA, Le Ripault	Examineur
Thibaut DE RESSEGUIER	D R au CNRS, Institut P', ENSMA	Examineur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier la Direction du CEA Le Ripault pour m'avoir accueilli au sein de ses unités et l'institut Pprime dans lequel j'ai pu réaliser une campagne d'expériences.

Je remercie Thibaut de Rességuier et Philippe Hébert d'avoir dirigé et encadré cette thèse durant trois années et de m'avoir soutenu et permis d'aller au bout de ce projet.

Un grand merci également à Michel Doucet, Roland Letrémy, Joël Rideau, Jackie Robin, Vincent Mineau, Eric Bouton, Arnaud Sollier, Emilien Lescoute, Annick Ruet et Jean-Luc Comparon pour leur aide précieuse dans la réalisation de mes travaux.

Je remercie Laureen Leguillette et l'ensemble des membres du laboratoire m'ayant accueilli au CEA Le Ripault.

J'adresse mes remerciements à Denis Autissier qui a bien voulu relire ce manuscrit.

Je tiens également à remercier mon jury d'avoir accepté d'évaluer les travaux effectués durant cette thèse.

Enfin, je tiens à saluer ma compagne, ma famille et mes proches pour leur soutien durant la durée de la thèse.

Sommaire

Remerciements	3
Sommaire	5
Introduction	9
Chapitre 1 : Contexte et Etat de l'art	13
1.1. Les mécanismes d'initiation dans le phénomène de transition choc détonation	15
1.2. Spectroscopie Raman sous choc sur les explosifs	17
1.3. Le 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzène (TATB).....	19
1.3.1. Découverte du TATB	20
1.3.2. Propriétés du TATB sous pression ambiante	21
1.3.2.1. Structure cristalline.....	21
1.3.2.2. Sensibilité	22
1.3.2.3. Changement de phase à pression ambiante	24
1.3.2.4. Spectroscopie Raman	25
1.3.3. Propriétés sous pression statique.....	29
1.3.3.1. Changement de phase sous pression à température ambiante	30
1.3.3.2. Courbe de compression isotherme.....	30
1.3.3.3. Spectroscopie vibrationnelle sous pression statique	32
1.3.3.4. Cinétiques de décomposition sous pression statique	33
1.3.4. Propriétés sous choc	33
1.3.4.1. Propriétés détoniques.....	33
1.3.4.2. Mécanisme de points chauds dans le TATB	34
1.3.4.3. Spectroscopie vibrationnelle sous choc	35
1.3.4.4. Cinétiques de décomposition sous choc.....	35
1.4. Bibliographie.....	37
Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux	47
2.1. Expérimentation de spectroscopie Raman sous choc préexistante.....	49
2.2. Générateur de choc par impact de plaque	51
2.3. Dimensionnement d'un générateur de choc.....	53

2.4.	Mesure de vitesse.....	60
2.5.	Caractérisation de la fenêtre de confinement.....	64
2.6.	Caractérisation des chargements avec générateur à impact de plaque.....	71
2.7.	Générateur de choc à milieu atténuateur.....	79
2.8.	Caractérisation des chargements avec générateur à milieu atténuateur.....	80
2.9.	Dispositif de spectroscopie Raman sous choc.....	83
2.10.	Analyse des spectres Raman.....	87
2.11.	Visualisations sous choc.....	88
2.12.	Rappel sur les caméras à balayage de fente.....	90
2.13.	Dispositif de spectroscopie Raman sous pression statique.....	91
2.14.	Bibliographie.....	93
Chapitre 3 : Résultats en Spectroscopie Raman.....		99
3.1.	Rappels théoriques sur la spectroscopie Raman.....	101
3.1.1.	Approche classique du phénomène de diffusion Raman.....	101
3.1.2.	Approche quantique du phénomène de diffusion Raman.....	103
3.1.3.	Mesure des spectres Raman.....	105
3.1.4.	Effet de la pression sur le spectre Raman.....	106
3.1.5.	Effet de la température sur le spectre Raman.....	106
3.2.	Spectroscopie Raman du TATB sous pression statique.....	106
3.3.	Spectres Raman sous choc.....	110
3.3.1.	Déplacements des modes de vibration et évolution de leur largeur.....	112
	• Mode de vibration δ_{NO_2} (882 cm^{-1}).....	112
	• Modes de vibration $\nu_{\text{C-N}}$ et $\nu_{\text{N-O}}$ (1145 et 1169 cm^{-1}).....	113
	• Modes de vibration δ_{NO_2} et ρ_{NO_2} (368 et 386 cm^{-1}).....	115
	• Mode de vibration $\nu_{\text{s N-O}}$ (1320 cm^{-1}).....	117
	• Apparition de nouvelles raies.....	118
3.3.2.	Evolution de l'intensité des modes de vibration.....	120
	• Evolution générale de l'intensité du spectre Raman.....	121
	• Evolution de la ligne de base du spectre Raman.....	122
3.3.3.	Discussion des résultats de spectroscopie Raman sous choc.....	125

3.4.	Mesure de température sous choc	127
3.4.1.	Mesure de température par spectroscopie Raman	127
3.4.2.	Résultats expérimentaux.....	129
3.4.3.	Modèle d'estimation de la température d'un explosif sous choc	132
3.4.4.	Influence de la température sur les spectres Raman sous choc	133
3.5.	Conclusion sur les observations en spectroscopie Raman	135
3.6.	Bibliographie	135
Chapitre 4 : Opacification sous choc		139
4.1.	Visualisation sous choc en images intégrales	141
4.1.1.	Influence de la géométrie d'éclairage	142
4.1.2.	Résultats de visualisation sous choc en images intégrales	145
4.1.3.	Evolution temporelle sous choc de l'interface échantillon/fenêtre	147
4.2.	Opacification sous choc et perte de signal Raman	153
4.3.	Hypothèses sur l'origine de l'opacification sous choc	153
4.3.1.	Opacification de la fenêtre de confinement.....	153
4.3.2.	Réactivité chimique de l'échantillon sous choc.....	158
4.3.3.	Mise en évidence de la transition choc détonation du TATB.....	162
4.3.4.	Mesures de réflectivité sous choc	165
4.4.	Conclusion	171
4.5.	Bibliographie	172
Conclusion		177
Annexes		181
Annexe A1: Modèle de Gurney		183
Annexe A2 : Le VISAR		187
Annexe A3 : La Vélocimétrie Hétérodyne (VH)		195
Annexe A4 : Correction d'indice sous choc.		199
Annexe A5 – Définition de la résolution d'un capteur		203

Introduction

Les explosifs trouvent des applications dans de nombreux domaines. On peut par exemple citer l'automobile (airbag), les mines, le secteur de la défense ou celui du spatial. Ces différents domaines ont en commun des exigences élevées en termes de performance et de sécurité, et en particulier vis-à-vis des dispositifs pyrotechniques. En effet, si la détonation est recherchée pour ces applications, elle est redoutée dans le cadre de la sécurité. La maîtrise des différentes étapes pouvant conduire à l'initiation de la détonation est par conséquent essentielle. Elle doit permettre d'optimiser l'amorçage nominal des dispositifs pyrotechniques et prévenir les réactions accidentelles.

Parmi les différents modes d'obtention de la détonation, l'amorçage par onde de choc est le plus courant. Le phénomène qui régit ce type d'amorçage est la transition choc/détonation (TCD), qui consiste en la transition dans un explosif d'un choc mécanique vers une onde de détonation via différentes étapes réparties entre une phase d'initiation et une phase de développement. L'onde de détonation en elle-même est constituée d'un front de pression de plusieurs dizaines de giga pascal suivi d'une zone de réaction dans laquelle l'explosif passe de l'état inerte à celui de produits de détonation essentiellement gazeux dans un temps extrêmement bref. La vitesse de propagation de l'onde est de plusieurs milliers de mètres par seconde et peut atteindre la dizaine de milliers de mètres par seconde.

Aujourd'hui, la compréhension générale de la TCD dans les explosifs solides est relativement bonne, en particulier avec la mise en évidence de l'importance capitale du comportement dynamique à l'échelle microscopique. Cependant, le détail des mécanismes, de leur cinétique et de leur déroulement au cours de la TCD est encore largement méconnu pour de nombreux explosifs. De ce fait, la modélisation de la TCD dans les explosifs solides repose actuellement sur des modèles cinétiques empiriques dont les paramètres sont « recalés » pour reproduire des résultats d'expériences macroscopiques. Ceci induit une dépendance du domaine de validité de ces modèles aux expériences sur lesquelles ils sont « identifiés ». Pour améliorer les capacités prédictives de ces modèles, il est nécessaire de collecter des données à l'échelle microscopique

afin de les rendre plus « physiques » et d'étendre leur domaine de validité indépendamment d'expériences de « recalage ».

A l'heure actuelle les données disponibles à l'échelle microscopique sur la TCD sont très parcellaires. L'un des objectifs des travaux présentés ici a donc été de mettre au point une expérience permettant l'obtention de données à l'échelle microscopique relatives principalement à l'étape d'initiation dans le processus de TCD.

Pour cela, la technique choisie a été la spectroscopie Raman. En effet, cette technique, qui repose sur la mesure du spectre vibrationnel d'un matériau, permet d'obtenir des informations sur les liaisons inter et intra moléculaires ainsi que sur leurs évolutions vis-à-vis de diverses sollicitations. En l'appliquant à l'étude d'explosifs soumis à des chocs, il est alors possible d'étudier *in situ* la réponse du matériau à de telles sollicitations et d'en déduire des informations sur les modifications moléculaires pouvant conduire à l'initiation d'une réaction violente. En complément de la spectroscopie Raman, l'imagerie rapide a été utilisée pour caractériser l'évolution sous choc du matériau à l'échelle méso/macrosopique.

Ce travail a été appliqué à l'étude d'un explosif à base de 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzène (TATB), explosif qui présente la particularité d'être très peu sensible aux chocs. Cette propriété explique le grand intérêt qui lui est porté pour des applications telles que les munitions peu sensibles ou à risque atténué, les dispositifs pyrotechniques spatiaux ou ceux utilisés dans l'industrie pétrolière.

Ce mémoire est articulé en quatre chapitres complétés par des annexes.

Le chapitre 1 présente un aperçu des connaissances actuelles sur le phénomène de transition choc/détonation dans les explosifs solides ainsi que les différentes expériences dans lesquelles la spectroscopie Raman a été appliquée à l'étude du comportement des explosifs sous choc. On y décrit ensuite les propriétés du TATB disponibles dans la littérature et pertinentes pour cette étude. Ces propriétés sont classées en trois catégories, les propriétés à pression ambiante, les propriétés sous pression statique et enfin les propriétés sous choc.

Le chapitre 2 présente l'expérience de spectroscopie Raman sous choc que nous avons développée dans ce travail. Après une étape de dimensionnement fondée sur une approche analytique simplifiée, on détaille le fonctionnement de deux dispositifs de génération de chocs et l'ensemble des dispositifs de mesure. On présente également, plus brièvement, un dispositif annexe de spectroscopie Raman sous pression statique en cellule à enclumes de diamant.

Les chapitres 3 et 4 sont consacrés aux résultats. Le chapitre 3 présente les résultats de spectroscopie Raman sous choc. Ils sont analysés et discutés au regard de ceux obtenus sous pression statique, ce qui permet en particulier d'obtenir des informations sur le rôle de l'élévation de température induite par choc. Une observation inattendue est la perte de signal Raman constatée pour des chocs de forte intensité.

Pour rechercher l'origine de cette perte de signal, un ensemble d'expériences complémentaires a été réalisé, avec notamment des techniques de visualisation sous choc et des mesures de réflectivité. Les résultats, présentés dans le chapitre 4, mettent en évidence pour la première fois un phénomène d'opacification du TATB sous choc, et permettent d'en discuter l'origine.

Chapitre 1 : Contexte et Etat de l'art

L'objectif de nos travaux est d'améliorer la connaissance des mécanismes d'initiation et de décomposition mis en jeu dans le processus de transition choc/détonation dans les explosifs solides et plus particulièrement dans un explosif à base de TATB. Cet explosif présente en effet un intérêt important du fait de sa très grande insensibilité à de nombreuses sollicitations. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser la spectroscopie Raman sous choc.

Ce chapitre donne un bref aperçu des connaissances actuelles sur le mécanisme de transition choc/détonation dans les explosifs solides et des études utilisant la spectroscopie Raman sous choc disponibles dans la littérature. Il présente également les propriétés du TATB sous pression ambiante, sous pression statique et sous choc.

1.1. Les mécanismes d'initiation dans le phénomène de transition choc détonation

L'amorçage d'un explosif par choc se fait par l'intermédiaire d'un processus appelé transition choc détonation (TCD). Ce phénomène regroupe plusieurs étapes qui vont du choc initial jusqu'à l'établissement d'une détonation stable. On peut les séparer en deux stades. Le premier est l'initiation qui comprend la réponse initiale de la matière au choc (compression, échauffement, ...) et l'apparition des premières réactions chimiques. Le second stade est le développement des réactions chimiques jusqu'à ce que le front réactif rattrape le front de choc. Selon l'intensité du choc initial, différents cas peuvent se produire :

- Si le choc a une pression supérieure à la pression critique d'amorçage, le déroulement observé est celui décrit précédemment et il aboutit à la détonation de l'explosif.
- Si la pression de choc est inférieure à la pression critique d'amorçage mais supérieure à la pression critique d'allumage, alors le processus de TCD est incomplet et aboutit, dans un premier temps, à une réaction de l'explosif selon un régime différent de la détonation (déflagration, combustion, réaction incomplète). Dans un second temps, l'explosif est susceptible de détonner s'il se produit un phénomène de transition combustion détonation.
- Enfin, si la pression de choc est inférieure à la pression critique d'allumage, alors le matériau restera inerte et les seules modifications produites dans l'explosif seront d'ordre mécanique (compression, plastification, fissuration, ...).

Dans les années 50, Bowden et Yoffe [1] ont montré que le calcul de l'échauffement sous choc d'un explosif, en considérant seulement ses propriétés macroscopiques, ne permet pas d'expliquer les pressions d'initiation observées expérimentalement. En effet, dans ces conditions, les pressions de choc calculées produisant un échauffement suffisant pour initier la décomposition de l'explosif sont largement supérieures à celles observées expérimentalement. A partir de ce constat, ces auteurs ont déduit que l'allumage se produit de manière localisée dans l'explosif lors du passage du choc. Au regard de travaux antérieurs sur l'initiation d'un explosif (travaux de Belajev [2] ou de Garner [3, 4] par exemple), ils ont expliqué l'allumage par un fort échauffement localisé sur certaines hétérogénéités de l'explosif et dû à l'interaction du choc avec ces dernières.

Ce modèle, dit modèle de points chauds, est actuellement admis pour les mécanismes d'initiation dans les explosifs solides. Dans ce modèle, tel que l'ont théorisé Bowden et Yoffe, l'interaction entre l'onde de choc et des hétérogénéités présentes dans l'explosif induit localement un échauffement important, suffisant pour initier la décomposition de l'explosif. Les réactions chimiques se développent alors à partir de ces points d'allumage localisés aboutissant à la formation d'un front réactif. Ce front rattrape ensuite l'onde de choc et forme une onde de détonation. La Figure 1.1 représente ces différentes étapes.

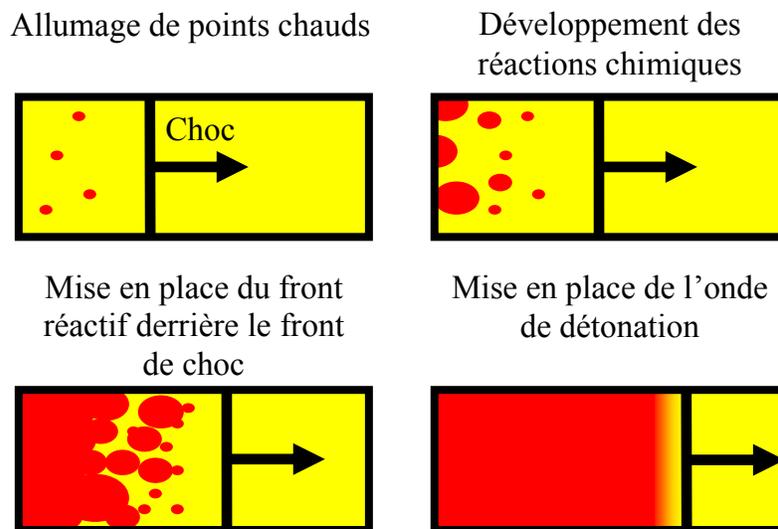


Figure 1.1 : Principe du mécanisme d'allumage par points chauds

La nature exacte des hétérogénéités à l'origine des points chauds n'est pas définie et dépend sans doute de l'explosif. Bowden et Yoffe ont proposé qu'il s'agisse de pores présents dans l'explosif, cette hypothèse étant la plus étudiée. Cependant d'autres natures de points chauds ont été proposées parmi lesquelles des microfissures, des joints de grains et l'interface entre les grains d'explosif et un éventuel liant.

Dans le domaine des impacts basse vitesse (impact de projectile sur des massifs d'explosif de quelques dizaines à quelques centaines de mètres par seconde) ainsi que dans le domaine des chocs faibles, des observations *post mortem* ont montré des traces d'échauffements importants très localisés qui ont été assimilés à des points chauds éteints [5]. En revanche, ce type d'observation *in situ* reste très rare, ce qui s'explique par la difficulté de détecter des objets de l'ordre de la centaine de microns dans un temps d'acquisition de l'ordre de la dizaine de nanosecondes avec une résolution suffisante. Du fait de ces contraintes expérimentales, la majorité des études portant sur la nature des points chauds est effectuée par simulation [6-9].

Ces simulations font appel à des lois cinétiques pour décrire la décomposition des explosifs étudiés. Cependant, les cinétiques de décomposition actuelles sont des modèles empiriques dont les paramètres sont recalés sur des expériences à l'échelle macroscopique. Pour améliorer le caractère prédictif des simulations, il est nécessaire d'obtenir des informations sur les cinétiques de décomposition des explosifs à l'échelle microscopique. De cette manière, on pourra fournir les informations nécessaires à la création de modèles de cinétique plus physiques.

Pour réaliser l'étude des cinétiques de décomposition des explosifs, plusieurs approches expérimentales sont possibles (étude *post mortem*, décomposition en CED [10], ...). L'une d'entre elles est la spectroscopie Raman sous choc qui permet d'obtenir un spectre vibrationnel de l'explosif et d'en déduire les modifications induites par le passage du choc.

1.2. Spectroscopie Raman sous choc sur les explosifs

La spectroscopie Raman est une technique permettant de réaliser des spectres vibrationnels. Elle permet ainsi d'obtenir des informations sur la structure moléculaire d'un matériau. Les principes physiques à la base de cette technique sont expliqués au chapitre 2.

En principe, l'application de cette technique à un matériau sous choc permet d'étudier à l'échelle microscopique les transformations que subit ce matériau entre l'état ambiant et l'état choqué.

Cette technique a été appliquée à différents matériaux inertes parmi lesquels plusieurs matériaux organiques (benzène [11-13], tétrachlorure de carbone [14], anthracène [15, 16], polytétrafluoroéthylène [17], phénylacétylène, acrylonitrile [18], cyclohexane [18], polyméthylméthacrylate (PMMA), polyéthylméthacrylate (PEMA) [19]), des minéraux (quartz [20], diamant [21, 22], eau [23],...) ou encore certains gaz cryogéniques [24, 25]. Un certain nombre de matériaux énergétiques ont également été étudiés.

Le nitrométhane a fait l'objet de deux études menées par Pangilinan et Gupta [26] et par Winey *et al.* [27, 28]. Elles portent sur l'évolution du spectre Raman jusqu'à 17 GPa ainsi que sur la mesure de température sous choc par spectroscopie Raman jusqu'à 14,2 GPa. Les auteurs mettent en évidence la mise en place de liaisons intermoléculaires sous l'effet d'un choc, ainsi qu'un début de réactivité à partir de 16 GPa. Leurs mesures de température déduites du spectre Raman (cf. chapitre 3) ont permis de corriger certains paramètres de l'équation d'état du nitrométhane de manière à obtenir un échauffement théorique correspondant à l'observation expérimentale.

Des mesures de températures similaires ont été effectuées par Dufort [29] et Delpuech et Menil [30] sur le nitrométhane et l'hexogène (cyclotriméthylène trinitramine, RDX).

Dufort et Delpuech ont également étudié l'évolution du spectre Raman sous choc du RDX, de la pentrite (tétranitrate de pentaérythriol, PETN) et de l'octogène (cyclotétraméthylène tétranitramine, HMX) [31, 32]. Ils ont en particulier étudié l'influence de l'état d'excitation du matériau sur sa réaction à une sollicitation par choc.

Kobayashi *et al.* ont également étudié le nitrométhane et en particulier l'effet de la deutération sur l'évolution de son spectre Raman sous choc [33].

Gruzdkov *et al.* [34] ont étudié le comportement de monocristaux de perchlorate d'ammonium pour des pressions de choc comprises entre 10 et 18 GPa. Leur étude et l'extrapolation de leurs mesures ont mis en évidence l'existence d'une non-linéarité des déplacements du spectre entre 0 et 10 GPa. De plus, ils ont observé la décomposition du perchlorate d'ammonium et montré le fait qu'elle nécessite un volume d'activation positif. A partir de ce constat, ils comparent les caractéristiques de cette réaction à celles de la décomposition thermique sous pression ambiante et montrent qu'il peut s'agir de la même réaction.

Le RDX a été étudié par l'équipe de Patterson, Dreger et Gupta [35]. Ces auteurs ont mis en évidence la transition $\alpha - \gamma$ sous choc autour de 4 GPa. Ils ont également étudié sa cinétique, son rôle potentiel dans l'amorçage du RDX, et la cinétique de décomposition du RDX sous choc. Cette équipe a aussi étudié la PETN [36, 37], où elle a en particulier mis en évidence une forte anisotropie de comportement du cristal selon l'axe de sollicitation, anisotropie qui se retrouve au niveau de la sensibilité au choc. Les auteurs expliquent cette anisotropie par un changement de conformation du cristal lorsqu'il est soumis à un choc selon son axe cristallographique le plus sensible et ne se produisant pas lors de sollicitations selon les autres axes.

Trott et Renlund ont utilisé la spectroscopie Raman sous choc pour étudier la PETN, le HMX, le 2,4,6,2',4',6'-hexanitrostilbène (HNS), le 1,3,5-trinitrobenzène (TNB), le 1-amino-2,4,6-trinitrobenzène (MATB), le 1,3-amino-2,4,6-trinitrobenzène (DATB) et leurs produits de détonations [38-41]. Leurs travaux ont en particulier mis en évidence le rôle des liaisons hydrogène dans la stabilité élevée des dérivés du benzène.

Dlott *et al.* ont travaillé à l'élaboration d'un dispositif de spectroscopie picoseconde sous choc [42] et l'ont appliqué à l'étude par spectroscopie Raman du RDX, de la PETN et du 5-nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one (NTO) [43, 44].

L'équipe de Moore et Mc Grane a travaillé sur une autre technique de spectroscopie vibrationnelle, la spectroscopie d'absorption infrarouge rapide, et l'a appliquée aux polymères énergétiques, en particulier le nitrate de polyvinyle, et la nitrocellulose (NC) [45].

Enfin, quelques travaux ont été consacrés au TATB, notre matériau d'étude, mais ils seront évoqués plus loin dans ce chapitre (cf. § 1.3.4)

Toutes ces études ont permis d'améliorer la compréhension des mécanismes d'initiation et des cinétiques intervenant lors de la phase d'initiation. La connaissance de l'intégralité des cinétiques d'initiation et de décomposition des explosifs reste cependant encore un but à atteindre.

1.3. Le 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzène (TATB)

La recherche d'une meilleure sécurité des dispositifs pyrotechniques a induit le besoin de développer des explosifs peu sensibles présentant cependant des performances détoniques élevées. Le TATB (Figure 1.2) est une molécule qui répond tout à fait à ces critères, en

particulier du fait de son insensibilité remarquable. S'il est clair que celle-ci trouve son origine dans la structure moléculaire du matériau, la description complète des mécanismes régissant le comportement de cet explosif lorsqu'il est soumis à des sollicitations variées reste un défi à relever. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à cet explosif dans ce travail.

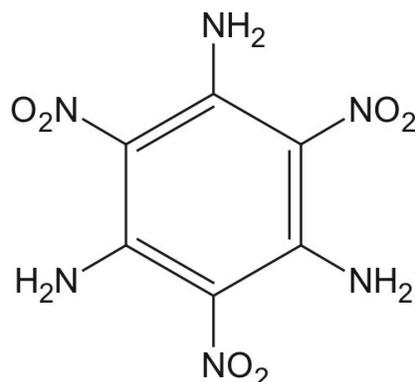


Figure 1.2 : Molécule de TATB

1.3.1. Découverte du TATB

Le TATB a été synthétisé pour la première fois en 1888 par Jackson et Wing [46] par mélange de 1,3,5-tribromo-2,4,6-trinitrobenzène avec une solution d'ammoniaque et d'éthanol. Cependant le TATB n'est alors conçu que comme un intermédiaire dans la synthèse de l'hexaminobenzène et non pas comme un explosif. Son emploi en tant qu'explosif peu sensible ne sera exploité qu'après la seconde guerre mondiale, période à laquelle le besoin d'explosifs plus sûrs est apparu clairement. C'est en réaction à de nombreux accidents survenus du fait de l'usage d'explosifs plus sensibles, plus particulièrement aux Etats-Unis, que les travaux menés sur le TATB se sont intensifiés, en particulier au Naval Ordnance Laboratory [47, 48], dans les années 50.

1.3.2. Propriétés du TATB sous pression ambiante

1.3.2.1. Structure cristalline

Sous les conditions ambiantes de pression et de température, le cristal de TATB présente une couleur jaune pâle [49]. Sa structure cristalline a été déterminée pour la première fois en 1965 par Cady et Larson [50] à partir d'expériences de diffraction X sur un monocristal. Le cristal possède une maille triclinique comportant deux molécules. Le groupe d'espace est $P\bar{1}$. Le cristal possède une structure en feuilles de type graphitique. Il prend alors la forme de plans de molécules parallèles aux directions a et b de la maille et qui se superposent selon l'axe c. Ceci induit une forte anisotropie des propriétés du cristal selon les différents axes cristallographiques. La Figure 1.3.a présente une maille d'un cristal de TATB. Cady et Larson ont montré la présence d'un réseau de liaisons hydrogène inter et intra moléculaires au sein des plans de molécules entre les groupements NO_2 et NH_2 . La Figure 1.3.b présente la structure du plan (a b) de molécules de TATB dans lequel les liaisons hydrogène sont représentées en pointillés.

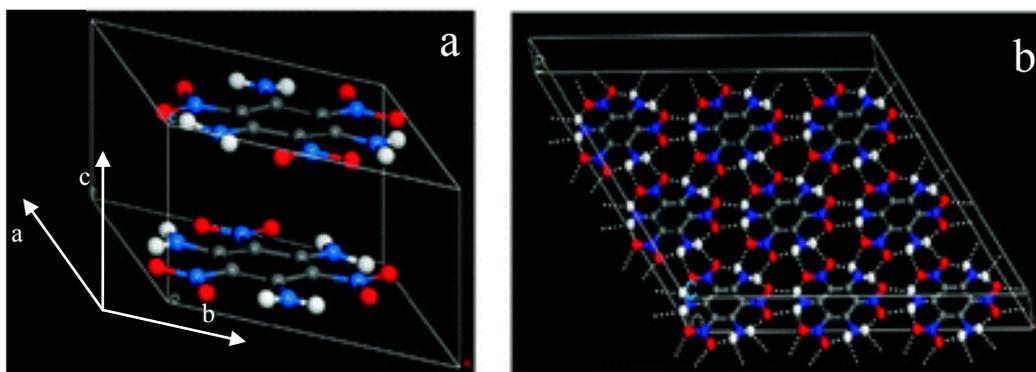


Figure 1.3 : Maille triclinique du TATB (a) et structure d'un plan (a b) du cristal avec en pointillés les liaisons hydrogène (b). [Wu *et al.*, Physical Review B, 67, pp. 235101 1 – 7, 2003]

La masse volumique du cristal de TATB a été mesurée expérimentalement par Cady [50-52], et vaut entre 1,925 et 1,937 g/cm^3 selon les techniques utilisées pour la mesure. L'étude ultérieure du cristal de TATB par spectroscopie Raman menée par Towns [53] et celles en diffraction X menées par Sharma *et al.* [54], et Pu et Wittberg (rapportée dans [52]) ont confirmé la structure du cristal décrite par Cady et Larson.

1.3.2.2. Sensibilité

- **Sensibilité mécanique**

Lors d'une sollicitation par choc fort maintenu, la transition vers la détonation se fait à partir d'une pression de l'ordre de 8 GPa avec une profondeur d'amorçage de 12 mm [55]. Ces valeurs sont relativement élevées pour un explosif. A titre de comparaison, le HMX détone à partir de pressions de l'ordre de 4 GPa pour une profondeur d'amorçage de 10 mm.

Soumis à des impacts basse vitesse, typiquement de quelques dizaines à quelques centaines de mètres par seconde, le TATB présente des traces de réactivité à partir de 2 GPa avec des temps de maintien de plusieurs centaines de microsecondes [56]. Cette réactivité se caractérise par l'émission de fumées mais n'entraîne pas de détonation.

Le TATB ne présente pas par ailleurs de sensibilité particulière à la friction.

Sous pression statique, le TATB est stable jusqu'à au moins 150 GPa [57], ce qui est très nettement supérieur à la majorité des molécules organiques qui subissent des changements importants entre 10 et 30 GPa (isomérisation, polymérisation, ...).

- **Photosensibilité et radiosensibilité**

Le TATB présente une importante photosensibilité dans le visible et l'UV [54, 58-62]. Sous l'éclairage de sources émettant dans cette gamme spectrale, il présente une dégradation produisant un solide vert dont la teinte s'assombrit avec le temps d'exposition [59] et l'intensité d'éclairement. Ce phénomène se produit à pression ambiante quel que soit l'éclairage, bien que pour une intensité correspondant à l'éclairage ambiant le phénomène ne soit pas visible avant plusieurs années. Il s'agit d'un phénomène de surface qui n'affecte pas l'intérieur du matériau.

Britt *et al.* [63] ont mis en évidence la production de radicaux libres extrêmement stables (durée de vie supérieure à 2 ans). Ils proposent un modèle dans lequel ces radicaux découlent de l'adjonction d'un proton à un des groupements nitro de la molécule de TATB (TATB-H).

L'apparition d'un tel composé a été remise en cause par Sharma *et al.* [64]. Ces auteurs ont observé que la dégradation du TATB sous un rayonnement UV produit la formation de furoxane et de furazane par dégradation des groupes nitro et amine de la molécule. Ce phénomène devrait

s'accompagner d'un relâchement d'eau. Il est incompatible avec la formation du radical TATB-H.

Manaa *et al.* [61] proposent également une approche dans laquelle la dégradation du groupement nitro est la première étape de la dégradation du TATB. Dans cette cinétique, les groupes nitro se transformeraient en groupes nitroso.

Owens [65] a constaté que cette dégradation se produit encore pour un éclairage à 632 nm et Williams *et al.* [59] ont montré que la lumière UV (365 nm) induisait une dégradation plus importante que celle visible (tube fluorescent). Ces derniers ont par ailleurs montré que le phénomène n'a pas lieu en l'absence de lumière et ne présente pas de sensibilité particulière à la température.

Satija *et al.* ont observé une décomposition vers un produit violet sous l'effet d'un laser à 532 nm à une pression de 1 bar et l'absence de décomposition au dessus de 15 kbar (1,5 GPa).

Les travaux de Pravica *et al.* [66, 67] ont montré que cette dégradation ne se produisait pas sous l'effet d'une lumière IR.

Sharma *et al.* [54] ont observé une décomposition de même nature lors de l'exposition de TATB à des rayons X. Giefers *et al.* [68, 69] ont étudié l'influence d'un flux intense de rayons X sur le TATB en fonction de la pression. Ils constatent également la dégradation du TATB mais observent un produit de décomposition de teinte noire. Au dessus de 26 GPa et pour des temps d'exposition longs (> 4h), ils observent la formation d'un nouveau produit de décomposition transparent. Leur étude montre également que la sensibilité du TATB à cette dégradation diminue avec la pression.

Ce constat ainsi que celui de Satija *et al.* sur la diminution de la photosensibilité du TATB semblent indiquer qu'il s'agit d'une réaction chimique ayant un volume d'activation positif.

Skidmore *et al.* [62] ont étudié l'effet de flux importants (> 9 Mrad) de protons et de rayons gamma sous pression ambiante. Ils ont observé une dégradation du TATB en un solide vert avec une variation de teinte proportionnelle à l'exposition. A partir d'une dose de 17 Mrad, ils ont observé la présence de furazanes et de furoxanes ainsi que la présence d'une forte concentration de radicaux libres. Ils ont également montré que sous ce type de rayonnement, le phénomène devenait volumique et non plus surfacique.

En résumé, ces études montrent que le TATB est photosensible vis-à-vis des lumières UV et visible jusqu'à au moins 632 nm mais n'est pas photosensible dans l'infra rouge. Cette dégradation est surfacique du fait de la faible pénétration de ces rayonnements. Les rayonnements plus pénétrants (rayons X et gamma) provoquent quant à eux un effet volumique. Il semble par ailleurs clair que l'initiation de cette dégradation se produit au niveau des groupes nitro bien que la cinétique qui lui est associée ne soit pas encore intégralement comprise.

- **Stabilité thermique**

Le TATB se décompose entre 325°C [52] et 360°C [46]. Ce type de décomposition s'observe lors d'un échauffement rapide du TATB. Cette décomposition se traduit par la formation de suies et n'entraîne pas de phénomène violent.

La combustion du TATB n'est soutenue que sous pression [70] et aucun phénomène de transition combustion/déflagration/détonation n'a été observé dans le TATB contrairement à de nombreux autres explosifs (HMX, RDX, TNT, ...).

Soumis à une sollicitation thermique prolongée (150°C pendant une dizaine d'heures) pour tester sa sensibilité à des phénomènes tel que le slow cook-off¹, le TATB présente une réaction de dégradation de type combustion sans détonation [52].

1.3.2.3. Changement de phase à pression ambiante

Le TATB ne présente pas de changement de phase connu en fonction de la température. Deopura et Gupta [71] et Cady et Larson [50] ont montré que le TATB se décompose par sublimation avant que sa température de fusion ne soit atteinte. L'absence de point de fusion observable est attribuée par Pravica *et al.* à la présence d'un important réseau de liaisons hydrogène inter et intra moléculaires qui maintient l'état solide jusqu'à une température élevée.

Certaines sources proposent tout de même un point de fusion, mais celui-ci se trouve au dessus de la température à partir de laquelle le TATB commence à se décomposer. L'U.S. Naval

¹ Le phénomène de slow cook-off se traduit par une dégradation chimique, parfois très violente, de l'explosif lorsqu'il est maintenu à une température élevée (de l'ordre de 100°C) pendant un temps long (quelques dizaines de minutes à plusieurs dizaines d'heures). Ce phénomène est particulièrement important du point de vue de la sécurité d'un explosif et plus particulièrement de son stockage.

Ordonance Laboratory propose la valeur de 360°C [47], le Sandia National Laboratory propose 330°C [52].

1.3.2.4. Spectroscopie Raman

Le TATB a déjà fait l'objet de plusieurs études de spectroscopie Raman. D'abord pour établir son spectre de référence et définir la position des différents modes de vibration, ensuite pour étudier l'effet de sollicitations variées sur ce spectre vibrationnel. La Figure 1.4 présente le spectre Raman du TATB.

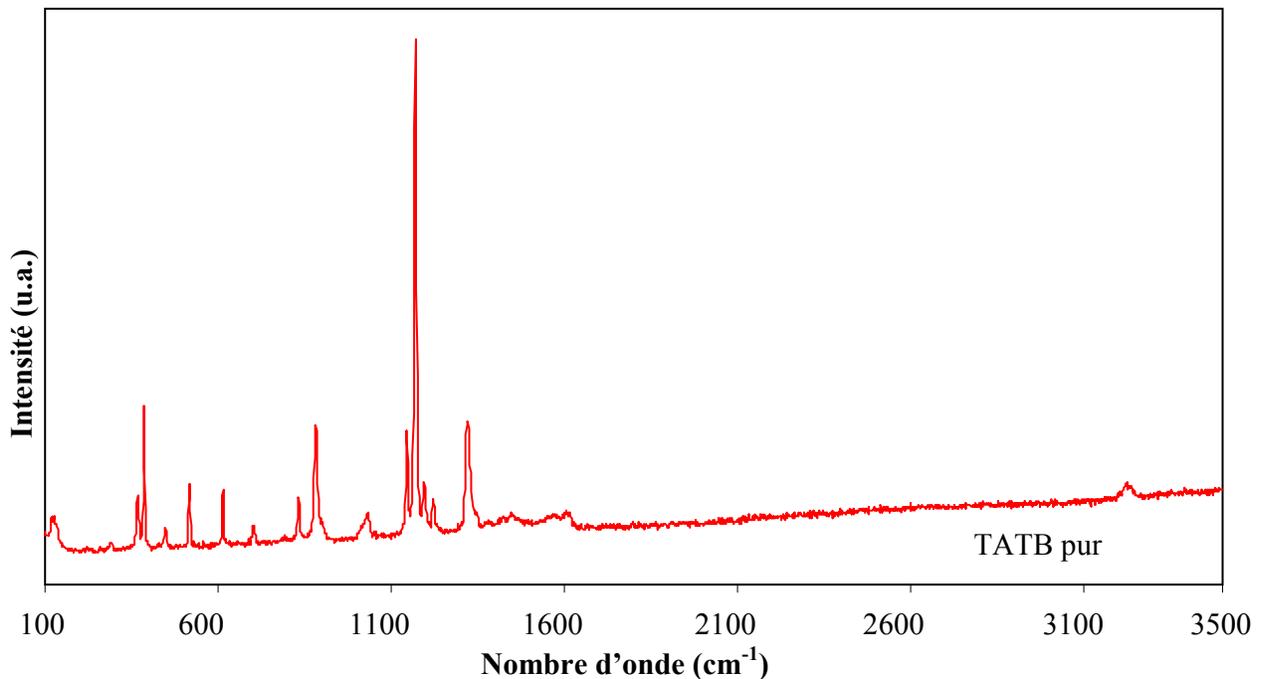


Figure 1.4 : Spectre Raman du TATB pur avec un réseau 1800 traits/mm.

La molécule de TATB (Figure 1.2) contient 24 atomes. D'après le calcul du nombre de modes de vibrations fondamentaux possibles [72, 73], on obtient 66 modes de vibrations. Parmi ces modes, seuls 52 modes sont actifs en Raman [71]. Les modes de vibrations du TATB se répartissent en 6 groupes de symétrie (A_1' , A_2' , E' , A_1'' , A_2'' , E''). L'attribution des différents modes de vibration du TATB a été réalisée par plusieurs auteurs. Pour réaliser une telle étude, deux voies principales existent. D'une part la dynamique moléculaire permet de calculer la position théorique des raies Raman. D'autre part l'approche expérimentale consiste soit à

comparer le spectre à ceux de molécules similaires sur lesquelles l'identification est déjà faite, soit à substituer des isotopes différents pour certains atomes. La substitution isotopique permet en effet de faire varier la masse des atomes présents dans la molécule et de ce fait de faire varier la position et le comportement des modes de vibrations. C'est cette dernière méthode qui a été utilisée par Towns [53] et par Huang *et al.* [74] pour identifier les modes de vibrations du TATB. L'approche par le calcul a été utilisée par Vergoten *et al.* [75], Deopura et Gupta [71] et Liu *et al.* [76]. Ces différentes études s'accordent partiellement sur l'attribution de certains modes mais présentent tout de même des différences importantes. Ceci souligne la difficulté relative à ce genre d'étude sur une molécule aussi complexe que le TATB. En plus de ces trois études, d'autres travaux ont apporté des informations supplémentaires pour l'attribution des modes, plus particulièrement par l'étude de l'évolution du spectre vibrationnel du TATB en fonction de paramètres tels que la pression ou la température. C'est par exemple le cas des travaux de McGrane *et al.* [77, 78] et de Sui *et al.* [79]. On retient en particulier l'étude de Satija *et al.* qui porte sur l'étude du spectre vibrationnel du TATB sous pression par diffusion inélastique des neutrons et par spectroscopie Raman [80].

Le Tableau 1.1 présente l'attribution des modes proposée par Vergoten *et al.*, dans l'étude la plus complète disponible dans la littérature. Ces résultats sont complétés par l'attribution de Satija *et al.* qui présente plus de cohérence vis-à-vis de l'évolution du spectre sous pression statique. Le Tableau 1.2 donne une représentation simplifiée des mouvements des atomes pour les principaux modes normaux de vibration associés à un groupement NO₂. Dans le spectre Raman d'une molécule aussi complexe que le TATB, il existe peu de raies associées à des modes normaux. La plupart des raies correspondent à des mélanges de modes.

Tableau 1.1 : Attribution de modes pour le spectre Raman du TATB faite par Vergoten *et al.* ainsi que les corrections apportées par Satija *et al.*.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Vergoten <i>et al.</i> [75]	Satija <i>et al.</i> [80]
290	C 10 + C 28	
324	C 27 + C 28	
368	C 3 + δ_{NO_2}	
386	$\rho_{\text{NO}_2} + \text{C } 7$	ρ_{NO_2}
447	$\rho_{\text{NO}_2} + \text{C } 12 + \text{C } 13$	ρ_{NO_2}
517	C 29 + C 30	τ_{NH_2}
613	τ_{NH_2}	
702	$\delta_{\text{NO}_2} + \text{C } 10 + \text{C } 11$	ρ_{NH_2}
832	$\delta_{\text{NO}_2} + \nu_s \text{ NO}_2$	
882	C 16 + C 17	δ_{NO_2}
1029	$\omega_{\text{NH}_2} + \text{C } 23$	
1145	$\rho_{\text{NH}_2} + \text{C } 10 + \text{C } 11$	$\nu_{\text{C-N}}$
1169	C 2 + C 4	$\nu_{\text{N-O}}$
1195	C 1 + C 4	
1221	ρ_{NH_2}	
1322	$\nu_s \text{ NO}_2 + \text{C } 14 + \text{C } 15$	
1372	$\nu_a \text{ NO}_2 + \text{C } 12 + \text{C } 13$	
1598	$\delta_{\text{NH}_2} + \text{C } 8 + \text{C } 9$	δ_{NH_2}
3215	$\nu_s \text{ NH}_2$	
3315	$\nu_a \text{ NH}_2$	

Tableau 1.2 : Représentation et notation des modes de vibration simple pour le groupement NO₂ rattaché à un squelette carboné.

Symbole	Mode de vibration	Représentation
δ	Déformation symétrique dans le plan du groupement NO ₂	
ρ	Déformation asymétrique dans le plan du groupement NO ₂	
ω	Déformation symétrique hors du plan du groupement NO ₂	
τ	Déformation asymétrique hors du plan du groupement NO ₂	
ν	Elongation de la liaison C-N	
ν_s	Elongation symétrique de la liaison N-O dans groupement NO ₂	
ν_a	Elongation asymétrique de la liaison N-O dans groupement NO ₂	
C	Mode de vibration associé aux degrés de liberté du cycle carboné, (attribution par Vergoten <i>et al.</i>)	

Dans cette étude nous utiliserons l'attribution proposée par Vergoten *et al.* telle que modifiée par Satija *et al.*. C'est en effet l'étude qui semble la plus appropriée pour l'interprétation des résultats observés sous pression statique dans différentes études. Les résultats expérimentaux de l'étude de Satija *et al.* seront abordés au paragraphe 1.3.3.3. L'attribution des modes de vibration du TATB est cependant encore très controversée et il existe de nombreux désaccords entre les différentes études sur le sujet.

A notre connaissance, la seule étude portant sur l'évolution du spectre Raman du TATB en fonction de la température a été menée par Mc Grane *et al.* [77, 78]. Elle porte sur l'étude de l'évolution du spectre Raman sous pression ambiante entre 4 et 296 K. Dans cette étude, l'évolution des principaux modes de vibrations du TATB est mesurée. En particulier, le mode $\nu_{\text{N-O}}$ présente un déplacement vers les hautes fréquences avec l'augmentation de la température, à l'opposé des autres modes qui se déplacent vers les basses fréquences avec la température. A défaut d'étude pour les températures supérieures à 296 K, cette étude, ainsi que l'étude de l'évolution du spectre d'absorption infrarouge en fonction de la température menée par Sui *et al.* [79], nous serviront de base pour l'évolution du spectre Raman du TATB sous l'effet d'une variation de température, moyennant une extrapolation des résultats de Mc Grane *et al.* pour des températures supérieures à 296 K.

1.3.3. Propriétés sous pression statique

Pour se rapprocher des conditions de pression qui règnent durant l'initiation d'un explosif, l'une des voies possibles consiste à étudier l'effet d'une compression quasi statique sur les explosifs. Pour mener ces études, on utilise habituellement une cellule à enclumes de diamant (CED) qui est un dispositif permettant de soumettre un échantillon à des pressions élevées pendant des durées importantes. La description de ce dispositif est donnée au Chapitre 2. A partir de telles études, il a été possible de déterminer un certain nombre de propriétés du TATB sous pression.

1.3.3.1. Changement de phase sous pression à température ambiante

Pravica *et al.* ont montré grâce à une analyse en spectroscopie d'absorption infrarouge que le TATB ne subissait pas de changement de phase à température ambiante sous l'effet de la pression jusqu'à 10 GPa [66]. Ces résultats ont été confirmés par Satija *et al.* [80] par spectroscopie Raman et par des mesures de diffusion inélastique de neutrons. Davidson *et al.* [57] ont montré par spectroscopie Raman, qu'à température ambiante, le TATB subit deux changements de phase sous pression. Le premier à 28 GPa correspond à un changement dans la compressibilité du cristal de TATB selon l'axe c (cf. Figure 1.3), le second à 50 GPa correspond à la mise en place de forces de répulsion entre les différentes couches parallèles au plan (ab). Ils ont observé l'évolution du TATB jusqu'à 150 GPa sans constater de dégradation, de métallisation ou de nouveau changement de phase.

1.3.3.2. Courbe de compression isotherme

La courbe de compression hydrostatique du TATB a été mesurée par Olinger et Cady [81]. Pour cela ils ont comprimé un échantillon de poudre de TATB au sein d'un milieu transmetteur de pression (mélange méthanol/éthanol) dans un anneau de béryllium pris entre deux enclumes de tungstène (cellule de Bridgman) et ont utilisé la diffraction X pour mesurer les paramètres de maille. Ils font par ailleurs l'hypothèse que les paramètres de maille a et b affichent un rapport constant en fonction de la pression. Cette dernière hypothèse permet une simplification du calcul des paramètres de maille à partir des clichés de diffraction X.

Des mesures similaires ont été effectuées par Stevens *et al.* dans une CED [49]. Pour ces mesures un échantillon de poudre de TATB a été placé dans un milieu transmetteur de pression (solution de méthanol et d'éthanol), ceci pour assurer des conditions hydrostatiques jusqu'à environ 10 GPa, pression à laquelle la solution se solidifie. La Figure 1.5 présente la courbe de compression hydrostatique du TATB mesurée par Stevens *et al.*.

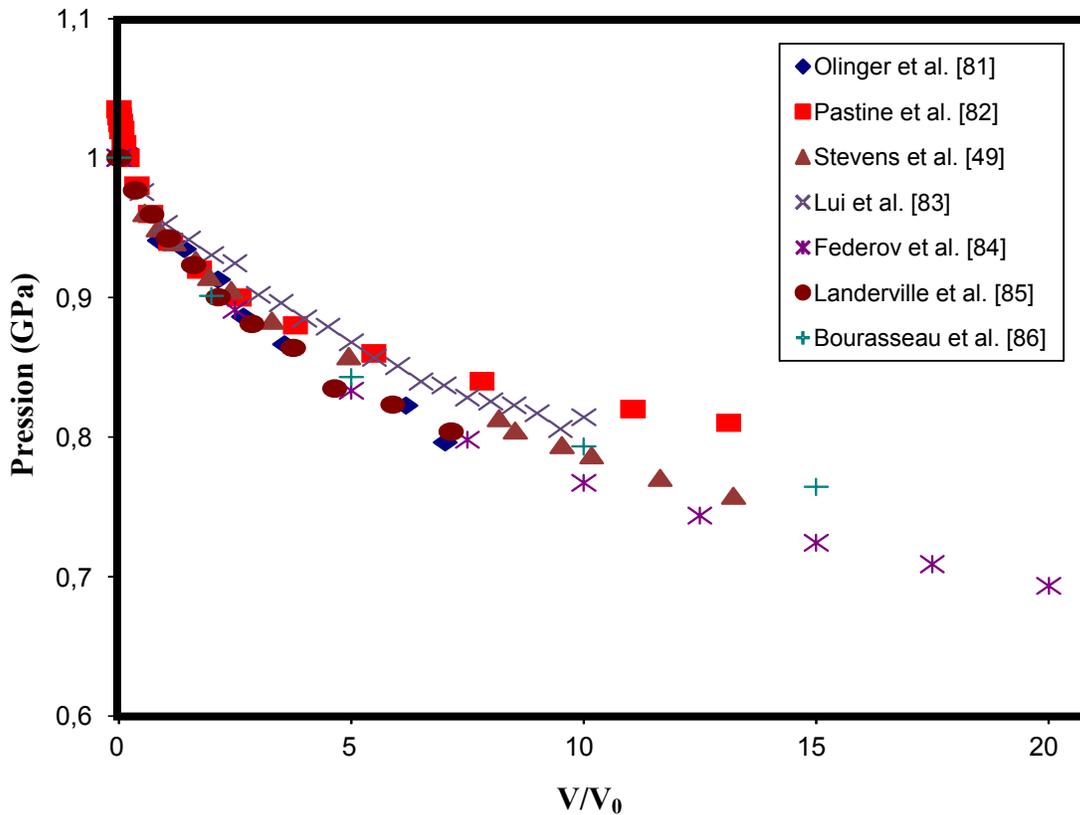


Figure 1.5 : Courbe de compression hydrostatique du TATB mesurée par Stevens *et al.* [49].

Les auteurs observent une rupture dans la courbe de compression vers 8 GPa. Ils proposent comme explication à ce phénomène un changement dans la nature des liaisons inter-plan selon l'axe c dans le cristal de TATB.

La courbe de compression isotherme du TATB a également fait l'objet de simulations. Pastine et Bernecker [82] ont établi l'équation d'état du cristal de TATB à partir des données fournies par Cady et Larson. La courbe de compression isotherme qui en découle est en bon accord avec les résultats expérimentaux de Olinger *et al.* et de Stevens *et al.* bien que légèrement au dessus des résultats expérimentaux. Byrd et Rice ont calculé cette courbe à l'aide d'une simulation par dynamique moléculaire. Leurs résultats sont également en bon accord avec les résultats expérimentaux. La courbe qu'ils obtiennent est cependant en dessous des résultats expérimentaux. Liu *et al.* [83], Federov et Zhuravlev [84] et Landerville *et al.* [85] ont utilisé des simulations basées sur le DFT (Density Functional Theory) pour aboutir à un résultat similaire. Au sein du CEA, Bourasseau *et al.* [86] ont mené des simulations basées sur la technique SCA

implantée dans le code Monte Carlo. Leurs résultats présentent un très bon accord avec les observations expérimentales de Stevens *et al.*. Ils ne font cependant pas apparaître la rupture observée par Stevens *et al.*.

1.3.3.3. Spectroscopie vibrationnelle sous pression statique

L'évolution du spectre Raman du TATB sous pression statique a fait l'objet de plusieurs études réalisées en cellule à enclumes de diamant. Satija *et al.* [80] ont étudié la variation du spectre Raman sur des monocristaux de TATB jusqu'à 16 GPa. Ils ont mis en évidence une forte influence du réseau de liaisons hydrogène sur l'évolution du spectre Raman jusqu'à 9 GPa.

Davidson *et al.* [57] ont utilisé la spectroscopie Raman sur des monocristaux de TATB jusqu'à une pression de 70 GPa pour montrer son absence de dégradation. Les résultats de cette étude sont déjà décrits au paragraphe 1.3.3.1.

Au sein du laboratoire, une étude a été menée sur l'évolution du spectre Raman d'une poudre compactée de TATB sous pression statique jusqu'à 24 GPa [87]. Cette étude a confirmé les résultats précédemment observés par Satija *et al.* et par Davidson *et al.* dans cette gamme de pression.

Holy a étudié l'évolution des modes de vibrations de basse fréquence du spectre Raman, et plus particulièrement des modes de vibration liés à la structure du cristal, par spectroscopie Raman jusqu'à 1,8 GPa [88]. Il met en évidence l'influence du réseau de liaison hydrogène sur le cristal ainsi qu'une modification irréversible d'un des modes de vibrations associés à la structure du cristal sous l'effet de la pression, ce dernier point étant attribué par l'auteur à une modification permanente sous pression du réseau de liaisons hydrogène à l'échelle du cristal.

Pravica *et al.* ont fait l'étude du spectre vibrationnel du TATB jusqu'à 40 GPa [66, 67]. Pour cela ils ont utilisé la spectroscopie FTIR (Fourier Transform Infra Red). Leurs résultats montrent l'absence de changement de phase jusqu'à 25 GPa. Un changement dans le comportement se produit alors sur certaines raies étudiées. Ces auteurs ont également montré que la majorité des modes de vibrations se déplace vers des fréquences plus élevées. Cependant certaines raies associées aux modes de vibration des liaisons N – H dans le groupement amine et C – N entre le groupement nitro et le cycle aromatique se déplacent vers des fréquences plus faibles. Les auteurs

attribuent ce phénomène à un renforcement du réseau de liaisons hydrogène dans le TATB sous l'effet de la pression.

1.3.3.4. Cinétiques de décomposition sous pression statique

L'étude expérimentale des cinétiques réactionnelles sous choc pose des problèmes importants liés à la brièveté de la décomposition d'un explosif en détonation. En revanche, on a pu étudier les mécanismes de décomposition des explosifs sous pression statique soumis à une initiation thermique.

Foltz a étudié la vitesse de combustion du TATB en fonction de la pression jusqu'à 40 GPa [89]. Elle a mis en évidence plusieurs régimes de combustion séparés par une discontinuité dans la courbe de vitesse de combustion en fonction de la pression. Ces domaines sont 3 à 19 GPa, 19 à 30 GPa et 30 à 40 GPa. Ses mesures semblent également indiquer un changement de domaine à 40 GPa. Dans chacun des trois domaines, la vitesse de combustion croît linéairement avec la pression. Foltz montre également que la transition à 30 GPa induit un changement dans les produits de décomposition du TATB.

Peiris *et al.* ont étudié le même phénomène par spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible jusqu'à 2 GPa [60]. Ils ont mis en évidence un changement important dans la bande d'absorption du milieu et ont utilisé ce changement pour estimer le degré d'avancement de la réaction de décomposition en fonction de la pression.

1.3.4. Propriétés sous choc

1.3.4.1. Propriétés détoniques

La transition choc détonation, avec une profondeur d'amorçage de l'ordre de 10 mm, se produit dans le TATB pour un choc soutenu de l'ordre de 8 GPa. Une onde de détonation se déplaçant à 7350 m/s se met alors en place et génère une pression derrière le front de détonation de 25 GPa (vitesse et pression dites de Chapman-Jouguet). Le pic de Von Neuman², ou pic ZND, a une intensité de 34 GPa [90].

² Une onde de détonation se compose d'un choc inerte, induisant un état choqué, derrière lequel s'installe une

1.3.4.2. Mécanisme de points chauds dans le TATB

Dans les explosifs solides tels que celui utilisé dans cette étude, la transition choc détonation passe par l'activation de points chauds comme nous l'avons expliqué au paragraphe 1.1. Dans le cas du TATB, la présence de points chauds a été confirmée expérimentalement. Des expériences d'impact et de choc sous-critique menées par Sharma *et al.* [5] ont permis l'observation post mortem de points chauds éteints dans des cristaux de TATB. Elles n'ont cependant pas permis de statuer sur leur nature. Ces expériences ont de plus permis d'obtenir des informations sur les cinétiques de décomposition du TATB qui seront présentées au paragraphe 1.3.4.4.

L'origine des points chauds dans les explosifs à base de TATB est attribuée à l'effondrement de pores lors du passage du choc [9, 55]. La préférence de ce mécanisme est due à des observations expérimentales indirectes.

Ainsi, dans des expériences sur l'initiation par double choc [91], un premier choc sous-critique (insuffisant pour induire l'amorçage) traverse l'échantillon, puis est suivi d'un second choc dont l'intensité est choisie de manière à initier l'explosif. On constate alors que le niveau du second choc nécessaire à l'amorçage est supérieur au niveau de choc nécessaire à amorcer l'explosif initial.

L'interprétation de ce résultat suppose que le passage d'un choc sous-critique induit une compaction des pores présents dans le matériau et réduit le nombre de points chauds potentiels. Lors du passage du second choc, une énergie plus importante que sur l'explosif initial doit donc être déposée sur les pores restants, d'où une sensibilité moindre de l'explosif.

Le mécanisme à l'origine de la hausse de la température à l'échelle locale n'est pas encore clairement établi et plusieurs modèles d'effondrement de pores existent pour l'expliquer. Les causes retenues dans ces différents modèles sont l'échauffement par cisaillement, l'échauffement par déformation viscoplastique, l'échauffement des gaz contenus dans les pores lors de l'effondrement, ou l'échauffement à la suite de phénomènes hydrodynamiques (jet de matière, collision de parois, ...).

réaction chimique qui modifie les conditions de pression et de température vis-à-vis de l'état choqué (modèle ZND). Le pic de pression associé au choc inerte est appelé pic de Von Neuman alors que l'état thermodynamique derrière les réactions chimiques est appelé état CJ (Chapman-Jouguet)

Par simulation hydrodynamique de cet effondrement de pores, Najjar *et al.* [9] ont montré que pour assurer l'allumage du TATB, les pores devaient avoir une taille micrométrique ou sub-micrométrique. Dans ces conditions, la simulation prédit un échauffement supérieur à 2500 K pour des chocs compris entre 6 et 11 GPa. Ceci aboutit à un délai d'initiation de l'ordre de la nanoseconde compatible avec le phénomène de TCD.

1.3.4.3. Spectroscopie vibrationnelle sous choc

A notre connaissance il n'existe que deux études du spectre Raman du TATB sous choc. La première a été menée par Trott et Renlund avec des mesures jusqu'à 7,5 GPa [39-41]. La seconde a été menée au sein de ce laboratoire par Hébert *et al.* [87] et constitue le point de départ de cette thèse.

En plus de ces deux études, on trouve dans la littérature un travail de Hare *et al.* [44] portant sur le développement d'un générateur de choc innovant pour la spectroscopie sous choc dans lequel est présenté un spectre Raman du TATB sous choc à 5 GPa. Ce résultat est comparable à celui de Trott et Renlund pour la même pression.

1.3.4.4. Cinétiques de décomposition sous choc

A notre connaissance, il n'existe pas de mesure expérimentale permettant de déterminer la cinétique réactionnelle de décomposition du TATB dans les conditions de la détonation. En revanche, l'étude des produits de détonation ou d'échantillons de TATB soumis à des chocs légèrement sous-critiques a permis de mettre en évidence certains intermédiaires réactionnels.

Les produits de détonation finaux gazeux du TATB incluent de l'eau sous forme de vapeur, du dioxyde de carbone et du diazote. On trouve également en moindre quantité du monoxyde de carbone et des oxydes d'azote. En plus de ces produits gazeux, les produits de détonation du TATB comportent également des suies carbonées [92]. Ceci est dû au fort déséquilibre entre la quantité d'oxydant (atomes d'oxygène) et la quantité de réducteur (atomes de carbone et d'hydrogène) présentes dans la molécule.

Parmi les produits de détonation présents dans les suies, on trouve du graphite, des nano diamants et des agrégats de carbone [93-95]. On peut en particulier citer les travaux de Chevrot *et al.* [96]

et ceux de Bourasseau *et al.* [86, 97] sur la formation et la croissance des agrégats de carbone dans les produits de détonation et ceux de Pineau sur la formation de diamant à partir de graphite [98].

Östmark a réalisé l'étude par spectroscopie de masse en temps réel d'éjectas de cibles de TATB soumises à des chocs légèrement sous-critiques. Ces résultats semblent montrer que la première étape de décomposition du TATB sous choc est le relâchement d'un atome d'oxygène par dégradation d'un groupe nitro [99].

Sharma *et al.* ont étudié post mortem des échantillons de TATB soumis à des chocs légèrement sous-critiques par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), TLC (Thin Layer Chromatography, chromatographie en couche mince) et par CIMS (Chemical Ionization Mass Spectroscopy) [5, 64, 100]. Leurs résultats montrent l'apparition de furazanes et, en moindre quantité, de furoxanes comme des formes dégradées du TATB dans les sites identifiés comme des points chauds éteints. Ces auteurs indiquent la formation de furazanes à partir du TATB par relâchement d'eau. La séparation des atomes d'oxygène et d'hydrogène nécessaire à la formation du furazane serait encore une étape endothermique, alors que la formation d'eau à partir de ces atomes serait la première étape exothermique de la décomposition du TATB sous choc.

En l'absence de mesure expérimentale permettant de connaître l'intégralité de la cinétique de décomposition du TATB, des études par simulation en dynamique moléculaire ont été menées. Manaa et Fried [101] ont par exemple proposé une cinétique de décomposition dans laquelle le TATB se dégrade en furazane en libérant de l'eau. Les furazanes se dégradent ensuite en diazote et monoxyde de carbone ainsi qu'en un composé prenant la forme de chaînes carbonées sur lesquelles sont fixés des atomes d'azote. Ce dernier composé se dégrade ensuite en graphite et en diazote.

Oleynik *et al.* [102] proposent une cinétique où la première étape de la décomposition du TATB serait la séparation d'un groupement nitro, entraînant une modification de la structure du noyau carboné, induisant à son tour la séparation d'un deuxième groupement nitro. Cette étude appuie le choix de cette cinétique sur les résultats expérimentaux de décomposition thermique du TATB à pression ambiante et sous pression statique fournis par Glascoe *et al.* [103].

La cinétique de décomposition du TATB sous choc n'est pas encore clairement appréhendée. S'il semble admis que l'initiation à l'échelle moléculaire affecte en premier lieu le

groupement nitro, la nature de cette initiation fait encore débat. De plus, les différents modèles et études de décomposition ne permettent pas de disposer d'une cinétique complète mais seulement partielle. Il est donc nécessaire de collecter des données expérimentales pour permettre d'affiner les modèles et fournir des informations sur les intermédiaires réactionnels. En cela, l'étude du TATB sous choc par spectroscopie Raman doit permettre d'améliorer les connaissances sur les mécanismes d'initiation.

1.4. Bibliographie

1. Bowden, F. P. et Yoffe, A. D., *Initiation and Growth of Explosion in Liquids and Solids*. Cambridge University Press, New York, U.S.A. (1952).
2. Belajev, A. F., *The Production of Detonation in Explosives under the Action of a Thermal Impulse*, C. R. Acad. Sci. URSS **XVIII**, pp. 267 - 269 (1938).
3. Garner, W. E., 156. *The Initiation of the Detonation Wave in Solid Explosives*, J. Chem. Soc. **Part I**, pp. 720 - 722 (1934).
4. Garner, W. E., *Detonation or Explosion Arising out of Thermal Decomposition*, Trans. Faraday Soc. **34**, pp. 985 - 989 (1938).
5. Sharma, J., Forbes, J. W., Coffey, C. S. et Liddiard, T. P., *The Physical and Chemical Nature of Sensitization Centers Left from Hot Spots Caused in Triaminotrinitrobenzene by Shock or Impact*, J. Phys. Chem. **91**, pp. 5139 - 5144 (1987).
6. Tarver, C. M., Chidester, S. K. et Nichols, A. L., *Critical conditions for impact- and shock-induced hot spots in solid explosives*, J. Phys. Chem. **100**, pp. 5794 - 5799 (1996).
7. Bruckman, H. J. et Guillet, J. E., *Theoretical Calculations of Hot-Spot Initiation in Explosives*, Can. J. Chemistry **46**, pp. 3221 - 3228 (1968).
8. Johnson, J. N., Tang, P. K. et Forest, C. A., *Shock-wave initiation of heterogeneous reactive solids*, J. Appl. Phys. **57**, pp. 4323 - 4334 (1985).
9. Najjar, F. M., Howard, W. M. et Fried, L. E., *Grain-Scale Simulations of Hot-Spot Initiation for Shocked TATB*, Shock Compression of Condensed Matter - 2009, Nashville, Tennessee, USA., pp. 49 - 52 (2009).

10. Hébert, P. et Saint-Amans, C., *Study of the laser-induced decomposition of energetic materials at static high-pressure by time-resolved absorption spectroscopy*, Shock Compression of Condensed Matter - 2013, Seattle, Washington, USA, pp. 022002 1 - 6 (2013).
11. Root, S. et Gupta, Y. M., *Chemical Changes in Liquid Benzene Multiply Shock Compressed to 25 GPa*, J. Phys. Chem. A **113**, pp. 1268 - 1277 (2009).
12. Moore, D. S., Schmidt, S. C. et Shaner, J. W., *Simultaneous Multimode Pressure-Induced Frequency-Shift Measurements in Shock-Compressed Organic Liquid Mixtures by Use of Reflected Broadband Coherent Anti-Stokes Raman Scattering*, Phys. Rev. Lett **50**, pp. 1819 - 1822 (1983).
13. Schmidt, S. C., Moore, D. S. et Shaner, J. W., *Backward Stimulated Raman Scattering in Shock-Compressed Benzene*, Phys. Rev. Lett **50**, pp. 661 - 664 (1983).
14. Pangilinan, G. I. et Gupta, Y. M., *Temperature determination in shocked condensed materials using Raman scattering*, Appl. Phys. Lett. **70**, pp. 967 - 969 (1997).
15. Zheng, X., Song, Y., Zhao, J., Tan, D., Yang, Y. et Liu, C., *Nanosecond time-resolved Raman spectroscopy of molecular solids under laser-driven shock compression*, Chem. Phys. Lett. **499**, pp. 231 - 235 (2010).
16. Huang, L., Yang, Y., Wang, Y., Jin, P., Zheng, Z., Su, W. et Dlott, D. D., *Planar nanosecond shock wave generation and propagation in polyvinyl alcohol investigated by CARS* 27th International Congress on High-Speed Photography and Photonics, Xi'an, China, pp. 62795T 1 - 6 (2006).
17. Matsuda, A., Hongo, T., Nagao, H., Igarashi, Y., Nakamura, K. G. et Kondo, K.-I., *Materials dynamics under nanosecond pulsed pressure loading*, Sci. Technol. Adv. Mat. **5**, pp. 511 - 516 (2004).
18. McGrane, S. D., Brown, K. E., Dang, N. C., Bolme, C. A. et Moore, D. S., *Coherent Raman studies of shocked liquids*, Shock Compression of Condensed Matter - 2013, Seattle, Washington, USA, pp. 142021 1 - 6 (2013).
19. Hare, D. E., Franken, J., Dlott, D. D., L., C. E. et Flores, J. J., *Dynamics of a polymer shock optical microgauge studied by picosecond coherent Raman spectroscopy*, Appl. Phys. Lett. **65**, pp. 3051 - 3053 (1994).
20. Gustavsen, R. L. et Gupta, Y. M., *Time resolved Raman measurements in quartz shocked to 60 kbar*, J. Appl. Phys. **75**, pp. 2837 - 2844 (1994).

21. Gupta, Y. M., Horn, P. D. et Yoo, C. S., *Timer Resolved Raman spectrum of shock-compressed diamond*, Appl. Phys. Lett. **55**, pp. 33 - 35 (1989).
22. Boteler, J. M. et Gupta, Y. M., *Shock Induced Splitting of the Triply Degenerate Raman Line in Diamond*, Phys. Rev. Lett **71**, pp. 3497 - 3500 (1993).
23. Holmes, N. C., Nellis, W. J., Graham, W. B. et Walrafen, G. E., *Spontaneous Raman Scattering from Shocked Water*, Phys. Rev. Lett **55**, pp. 2433 - 2436 (1985).
24. Moore, D. S. et Schmidt, S. C., *Vibrational Spectroscopy of Materials under Extreme Pressure and Temperature*, J. Mol. Struct. **374**, pp. 101 - 112 (1995).
25. Moore, D. S., Schmidt, S. C., Shaw, M. S. et Johnson, J. D., *Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy of shock-compressed liquid nitrogen*, J. Chem. Phys. **90**, pp. 1368 - 1376 (1988).
26. Pangilinan, G. I. et Gupta, Y. M., *Time-Resolved Raman Measurements in Nitromethane Shocked to 140 kbar*, J. Phys. Chem. **98**, pp. 4522 - 4529 (1994).
27. Winey, J. M., Duvall, G. E., Knudson, M. D. et Gupta, Y. M., *Equation of state and temperature measurements for shocked nitromethane*, J. Chem. Phys. **113**, pp. 7492 - 7501 (2000).
28. Winey, J. M. et Gupta, Y. M., *Shock-Induced Chemical Changes in Neat Nitromethane: Use of Time-Resolved Raman Spectroscopy*, J. Phys. Chem. B **101**, pp. 10733 - 10743 (1997).
29. Dufort, S., *Mesures de températures sous choc par diffusion Raman*, J. Phys. -Paris, Colloque C4 **9**, pp. 137 - 144 (1987).
30. Delpuech, A. et Menil, A., *Raman scattering temperature measurement behind a shock wave*, Shock Waves in Condensed Matter - 1983, Santa - Fe, New Mexico, USA, pp. 309 - 312 (1984).
31. Delpuech, A., *The Use of Time-Resolved Spectrometries in the Study of Initiation of Explosives at Molecular Level*, 9th Symposium (International) on Detonation, Portland, Oregon, USA, pp. 172 - 179 (1989).
32. Dufort, S. et Delpuech, A., *A Molecular Mechanism for the Initiation of Secondary Explosives. Influence of a Sock Light-Coupling*, 8th Symposium (International) on Detonation, Albuquerque, New Mexico, USA, pp. 847 - 854 (1985).
33. Kobayashi, T., Sekine, T. et He, H., *Vibrational spectroscopy of shock-compressed nitromethane-d3*, J. Chem. Phys. **115**, pp. 10753 - 10757 (2001).

34. Gruzdkov, Y. A., Winey, J. M. et Gupta, Y. M., *Spectroscopic Study of Shock-Induced Decomposition in Ammonium Perchlorate Single Crystals*, J. Phys. Chem. A **112**, pp. 3947 - 3952 (2008).
35. Dreger, Z. A., Patterson, J. E. et Gupta, Y. M., *Static and shock compression of RDX single crystals: Raman spectroscopy*, 21st AIRAPT and 45th EHPRG Int. Conf. on High Pressure Science and Technology, University of Catania, Italy, pp. 042012 1 - 4 (2007).
36. Hemmi, N., Zimmerman, K. A., Dreger, Z. A. et Gupta, Y. M., *High spectral resolution, real-time, Raman spectroscopy in shock compression experiments*, Rev. Sci. Instrum. **82**, pp. 083109 1 - 5 (2011).
37. Hemmi, N., Dreger, Z. A., Gruzdkov, Y. A., Winey, J. M. et Gupta, Y. M., *Raman Spectra of Shock Compressed Pentaerythritol Tetranitrate Single Crystals : Anisotropic Response*, J. Phys. Chem. B **110**, pp. 20948 - 20953 (2006).
38. Trott, W. M. et Renlund, A. M., *Single-pulse Raman-scattering studies of heterogeneous explosive materials*, Appl. Optics **24**, pp. 1520 - 1525 (1985).
39. Trott, W. M. et Renlund, A. M., *Single-pulse Raman and photoacoustic spectroscopy studies of triaminotrinitrobenzene (TATB) and related compounds*, Southwest Conference on Optics, Albuquerque, New Mexico, USA, pp. 368 - 375 (1985).
40. Trott, W. M. et Renlund, A. M., *Time-resolved spectroscopic studies of detonating heterogeneous explosives*, 8th Symposium (International) on Detonation, Albuquerque, New Mexico, USA, pp. 691 - 700 (1986).
41. Trott, W. M. et Renlund, A. M., *Single-pulse Raman-scattering study of triaminotrinitrobenzene under shock compression*, J. Phys. Chem. **92**, pp. 5921 - 5925 (1988).
42. Dlott, D. D., Hambir, S. et Franken, J., *The New Wave in Shock Waves*, J. Phys. Chem. B **102**, pp. 2121 - 2130 (1998).
43. Franken, J., Hambir, S. A. et Dlott, D. D., *Picosecond Vibrational Spectroscopy of Shocked Energetic Materials Shock Compression of Condensed Matter - 1997*, Amherst, Massachusetts, USA, pp. 819 - 822 (1997).
44. Hare, D. E., Franken, J. et Dlott, D. D., *A New Methode for Studying Picosecond Dynamics of Shocked Solids: Application to Crystalline Energetic Materials*, Chem. Phys. Lett. **224**, pp. 224 - 230 (1995).

45. Moore, D. S., McGrane, S. D. et Funk, D. J., *Ultrafast Spectroscopic Investigation of Shock Compressed Energetic Polymer Films*, Shock Compression of Condensed Matter - 2003, Portland, Oregon, USA, pp. 1285 - 1288 (2003).
46. Jackson, C. L. et Wing, J. F., *LIX. - On Tribromtrinitrobenzol*, Amer. Chem. J. **10**, pp. 283 - 294 (1888).
47. Taylor Jr., F., *Synthesis of New High Explosives II, Derivatives of 1,3,5-Tribromo-2,4,6-Trinitrobenzene*, Rapport Technique No. NAVORD 4405, U.S. Naval Ordnance Laboratory (1956).
48. Loughran, E. D., Wewerka, E. M., Rogers, R. N. et Berlin, J. K., *The Influence of Metals on the Thermal Decomposition of s-Triaminotrinitrobenzene (TATB)*, International Symposium on Analytical Methods for Propellants and Explosives, Karlsruhe, Germany (1977). Disponible dans le rapport No. LA-UR-77-857, Los Alamos Scientific Laboratory (1977).
49. Stevens, L. L., Velisavljevic, N., Hooks, D. E. et Dattelbaum, D. M., *Hydrostatic compression curve for triamino-trinitrobenzene determined to 13.0 GPa with powder X-ray diffraction*, Propellants Explos. Pyrotech. **33**, pp. 286 - 295 (2008).
50. Cady, H. H. et Larson, A. C., *Crystal structure of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene*, Acta Crystallogr. **18**, pp. 485 - 495 (1965).
51. Cady, H. H., *Microstructural Differences in TATB that Results from Manufacturing Techniques*, 7th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, pp. 53 1 - 13 (1986).
52. Dobratz, B. M., *The Insensitive High Explosive Triaminotrinitrobenzene (TATB) : Development and Characterization - 1888 to 1994*, Rapport Bibliographique No. LA-13014-H, Los Alamos National Laboratory (1995).
53. Towns, T. G., *Vibrational-spectrum of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene*, Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr. **39**, pp. 801 - 804 (1983).
54. Sharma, J., Garrett, W. L., Owens, F. J. et Vogel, V. L., *X-Ray Photo-Electron Study of Electronic-Structure and Ultraviolet and Isothermal Decomposition of 1,3,5-Triamino-2,4,6-Trinitrobenzene*, J. Phys. Chem. **86**, pp. 1657 - 1661 (1982).
55. Belmas, R., *La transition choc-détonation dans les explosifs solides hétérogènes*, Rapport Technique No. CEA-R-6021, CEA / Le Ripault, Direction des applications militaires, département des explosifs (2003).

56. Dobratz, B. M. et Crawford, P. C., *LLNL Explosives Handbook, Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants*, Rapport Bibliographique No. UCRL - 52997 Change 2, Lawrence Livermore National Laboratory (1985).
57. Davidson, A. J., Dias, R. P., Dattelbaum, D. M. et Yoo, C. S., "*Stubborn*" triaminotrinitrobenzene: Unusually high chemical stability of a molecular solid to 150 GPa, *J. Chem. Phys.* **135**, pp. 174507 1 - 5 (2011).
58. Sharma, J. et Owens, F. J., *XPS Study of UV and Shock Decomposed Triamino-Trinitrobenzene*, *Chem. Phys. Lett.* **61**, pp. 280 - 282 (1979).
59. Williams, D. L., Timmons, J. C., Woodyard, J. D., Rainwater, K. A., Lightfoot, J. M., Richardson, B. R., Burgess, C. E. et Heh, J. L., *UV-induced degradation rates of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB)*, *J. Phys. Chem. A* **107**, pp. 9491 - 9494 (2003).
60. Peiris, S. M., Pangilinan, G. I. et Russell, T. P., *The laser-induced decomposition of TATB at static high pressure*, *Shock Compression of Condensed Matter - 1999*, Snowbird, Utah, USA, pp. 849 - 852 (1999).
61. Manaa, M. R., Schmidt, R. D., Overturf, G. E., Watkins, B. E., Fried, L. E. et Kolb, J. R., *Towards unraveling the photochemistry of TATB*, *Thermochim. Acta* **384**, pp. 85 - 90 (2002).
62. Skidmore, C. B., Idar, D. J., Buntain, G. A., Son, S. F. et Sander, R. K., *Aging and PBX 9502*, *Life Cycles of Energetic Materials Holiday Inn*, Fullerton, California, USA (1998), Disponible dans le Rapport No. LA-UR-98-1206, Los Alamos National Laboratory (1998).
63. Britt, A. D., Moniz, W. B., Chingas, G. C., Moore, D. W., Heller, C. A. et Ko, C. L., *Free Radicals of TATB*, *Propellants Explos.* **6**, pp. 94 - 95 (1981).
64. Sharma, J., Hoffsommer, J. C., Glover, D. J., Coffey, C. S., Santiago, F., Stolovy, A. et Yasuda, S., *Comparative Study of Molecular Fragmentation in Sub-Initiated TATB Caused by Impact, U.V., Heat and Electron Beams*, *Shock Waves in Condensed Matter - 1983*, Santa Fe, New Mexico, USA, pp. 543 - 546 (1983).
65. Owens, F. J., *Evidence of laser induced decomposition of triaminotrinitrobenzene from surface enhanced Raman spectroscopy*, *Mol. Phys.* **109**, pp. 2587 - 2592 (2011).
66. Pravica, M., Yulga, B., Liu, Z. X. et Tschauner, O., *Infrared study of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene under high pressure*, *Phys. Rev. B* **76**, pp. 064102 1 - 4 (2007).
67. Pravica, M., Yulga, B., Tkachev, S. et Liu, Z. X., *High-Pressure Far- and Mid-Infrared Study of 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzene*, *J. Phys. Chem. A* **113**, pp. 9133 - 9137 (2009).

68. Giefers, H. et Pravica, M., *Radiation-Induced Decomposition of PETN and TATB under Extreme Conditions*, J. Phys. Chem. A **112**, pp. 3352 - 3359 (2008).
69. Giefers, H., Pravica, M., Yang, W. et Liermann, P., *Radiation-induced decomposition of explosives under extreme conditions*, J. Phys. Chem. Solids **69**, pp. 2208 – 2212 (2008).
70. Boggs, T. L., Price, C. F., Zurn, D. E., Atwood, A. I. et Eisel, J. L., *Self-Deflagration Rates of 1,3,5-Triamino-2,4,6-Trinitrobenzene (TATB)*, 17th JANNAF Combustion Meeting, NASA Langley Research Center, Langley, Virginia, USA, pp. 557 - 558 (1970).
71. Deopura, B. L. et Gupta, V. D., *Vibration spectra of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene*, J. Chem. Phys. **54**, pp. 4013 - 4019 (1971).
72. Poulet, H. et Mathieu, J.-P., *Spectres de vibration et symétrie des cristaux*. Gordon & Breach, Paris (1970).
73. Sushchinskii, M. M., *Raman spectra of molecules and crystals*. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, Israel (1972).
74. Huang, Z., Chen, B. et Gao, G. Q., *IR vibrational assignments for TATB from the density functional B3LYP/6-31G(d) method*, J. Mol. Struct. **752**, pp. 87 - 92 (2005).
75. Vergoten, G., Fleury, G., Blain, M. et Odier, S., *Molecular-structure of aromatic nitro-derivatives .5. vibration-spectra and analysis by normal coordinate treatment of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene*, J. Raman Spectrosc. **16**, pp. 143 - 148 (1985).
76. Liu, H., Zhao, J. J., Ji, G. F., Wei, D. Q. et Gong, Z. Z., *Vibrational properties of molecule and crystal of TATB : A comparative density functional study*, Phys. Lett. A **358**, pp. 63 - 69 (2006).
77. McGrane, S. D. et Shreve, A. P., *Temperature-dependent Raman spectra of triaminotrinitrobenzene: Anharmonic mode couplings in an energetic material*, J. Chem. Phys. **119**, pp. 5834 - 5841 (2003).
78. McGrane, S. D., Barber, J. et Quenneville, J., *Anharmonic vibrational properties of explosives from temperature-dependent Raman*, J. Phys. Chem. A **109**, pp. 9919 - 9927 (2005).
79. Sui, H. L., Zhong, F. C., Cheng, K. M., Liu, X. Y. et Ju, X., *IR vibrational assignments for 1,3,5-triamine-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) based on the temperature-dependent frequency shifts*, Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr. **114**, pp. 137 - 143 (2013).

80. Satija, S. K., Swanson, B., Eckert, J. et Goldstone, J. A., *High-pressure Raman-scattering and inelastic neutron-scattering of triaminotrinitrobenzene*, J. Phys. Chem. **95**, pp. 10103 - 10109 (1991).
81. Olinger, B. et Cady, H. H., *The Hydrostatic Compression of Explosives and Detonation Products to 10 GPa (100 kbars) and their Calculated Shock Compression : Results for PETN, TATB, CO₂ and H₂O*, 6th Symposium (International) on Detonation, Coronado, California, USA, pp. 700 - 709 (1976).
82. Pastine, D. J. et Bernecke, R., *P,v,E,T equation of state for 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene*, J. Appl. Phys. **45**, pp. 4458 - 4468 (1974).
83. Liu, H., Zhao, J. J., Du, J. G., Gong, Z. Z., Ji, G. F. et Wei, D. Q., *High-pressure behavior of TATB crystal by density functional theory*, Phys. Lett. A **367**, pp. 383 - 388 (2007).
84. Fedorov, I. A. et Zhuravlev, Y. N., *Hydrostatic pressure effects on structural and electronic properties of TATB from first principles calculations*, Chem. Phys. **436**, pp. 1 - 7 (2014).
85. Landerville, A. C., Conroy, M. W., Budzevich, M. M., Lin, Y., White, C. T. et Oleynik, II, *Equations of state for energetic materials from density functional theory with van der Waals, thermal, and zero-point energy corrections*, Appl. Phys. Lett. **97**, pp. 251908 1 - 3 (2010).
86. Bourasseau, E., Maillet, J. B., Desbiens, N. et Stoltz, G., *Microscopic Calculations of Hugoniot Curves of Neat Triaminotrinitrobenzene (TATB) and of Its Detonation Products*, J. Phys. Chem. A **115**, pp. 10729 - 10737 (2011).
87. Hébert, P., Bouyer, V., Rideau, J., Doucet, M. et Terzulli, L. P., *Raman spectroscopy study of laser-shocked TATB-based explosives*, Shock Compression of Condensed Matter - 2011, Chicago, Illinois, USA, pp. 1585 - 1588 (2011).
88. Holy, J. A., *Raman spectroscopy of aminated and ultrafine 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene and PBX 9502 as a function of pressing pressure*, J. Phys. Chem. B **112**, pp. 7489 - 7498 (2008).
89. Foltz, M. F., *Pressure Dependence of the Reaction Propagation Rate of TATB at High Pressure*, Propellants Explos. Pyrotech. **18**, pp. 210 - 216 (1993).
90. Tarver, C. M., Kury, J. W. et Breithaupt, R. D., *Detonation waves in triaminotrinitrobenzene*, J. Appl. Phys. **82**, pp. 3771 - 3782 (1997).
91. Sollier, A., Manczur, P., Crouzet, B., Soulard, L., Quesada, J.-H., Chevalier, J.-M., Bouinot, D. et Matignon, C., *Single and double shock initiation of TATB-based explosive T2:*

Comparison of electromagnetic gauge measurements with DNS using different reactive flow models, 14th Symposium (International) on Detonation, Coeur d'Alene, Idaho, USA, pp. 563 - 572 (2010).

92. Volk, F. et Schedlbauer, F., *Analysis of post detonation products of different explosive charges*, Propellants Explos. Pyrotech. **24**, pp. 182 - 188 (1999).

93. Gorshkov, M. M., Grebenkin, K. F., Zherebtsov, A. L., Zaikin, V. T., Slobodenyukov, V. M. et Tkachev, O. V., *Kinetics of electrical Conductivity of TATB detonation products as an indicator of growth of carbon nanoparticles*, Combust. Explos. Shock Waves **43**, pp. 78 - 83 (2007).

94. Greiner, N. R., Phillips, D. S., Johnson, J. D. et Volk, F., *Diamonds in Detonation Soot*, Nature **333**, pp. 440 - 442 (1988).

95. Viecelli, J. A. et Ree, F. H., *Carbon clustering kinetics in detonation wave propagation*, J. Appl. Phys. **86**, pp. 237 - 248 (1999).

96. Chevrot, G., Sollier, A. et Pineau, N., *Molecular dynamics and kinetic study of carbon coagulation in the release wave of detonation products*, J. Chem. Phys. **136**, pp. 084506 1 - 10 (2012).

97. Bourasseau, E. et Maillet, J. B., *Coupling microscopic and mesoscopic scales to simulate chemical equilibrium between a nanometric carbon cluster and detonation products fluid*, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, pp. 7060 - 7070 (2011).

98. Pineau, N., *Molecular Dynamics Simulations of Shock Compressed Graphite*, J. Phys. Chem. C **117**, pp. 12778 - 12786 (2013).

99. Östmark, H., *Shock induced sub-detonation chemical reactions in 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene*, Shock Compression of Condensed Matter - 1995, Seattle, Washington, USA, pp. 871 - 874 (1995).

100. Sharma, J., Hoffsommer, J. C., Glover, D. J., Coffey, C. S., Forbes, J. W., Liddiard, T. P., Elban, W. L. et Santiago, F., *Sub-Ignition reactions at Molecular Levels in Explosives Subjected to Impact and Underwater Shock*, 8th Symposium (International) on Detonation, Albuquerque, New Mexico, USA, pp. 725 - 733 (1985).

101. Manaa, M. R. et Fried, L. E., *The Reactivity of Energetic Materials Under High Pressure and Temperature*, dans *Advances in Quantum Chemistry*, édité par Sabin, J. R. (Elsevier Academic Press Inc, San Diego), Vol. **69**, pp. 221 - 252 (2014)

102. Oleynik, I. I., Landerville, A. C. et White, C. T., *First-Principles Investigation of Reactive Molecular Dynamics in Detonating RDX and TATB*, Shock Compression of Condensed Matter - 2009, pp. 817 - 820 (2009).

103. Glascoe, E. A., Zaug, J. M., Armstrong, M. R., Crowhurst, J. C., Grant, C. D. et Fried, L. E., *Nanosecond Time-Resolved and Steady-State Infrared Studies of Photoinduced Decomposition of TATB at Ambient and Elevated Pressure*, J. Phys. Chem. A **113**, pp. 5881 - 5887 (2009).

Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux

Le but des travaux entrepris dans cette thèse est d'étudier par spectroscopie Raman le comportement sous choc d'un explosif à base de TATB jusqu'à des pressions de l'ordre de 30 GPa. Pour cela, nous avons développé un dispositif expérimental, qui se compose de plusieurs sous ensembles ayant chacun une fonction spécifique. Le premier est un ensemble de génération de choc permettant de mettre en pression l'échantillon dans la gamme de pressions visée. De plus, cette pression doit être maintenue pendant un temps suffisamment long pour que l'acquisition de spectre soit possible. L'ensemble suivant est celui de spectroscopie Raman. Il inclut un laser d'éclairement, dont la durée des impulsions détermine la durée maximale d'acquisition, des optiques de collection et un spectromètre. Enfin, des mesures complémentaires sont nécessaires. Il s'agit d'un dispositif de vélocimétrie qui doit permettre de mesurer la vitesse matérielle du milieu sous choc et d'en déduire la pression à partir des polaires de choc des différents matériaux ; et d'un ensemble de visualisation incluant une source d'éclairage et plusieurs caméras pour effectuer des visualisations sous choc de l'échantillon. Les moyens préexistants aux travaux de thèse sont décrits dans un premier paragraphe. On décrit ensuite deux ensembles de génération de choc et leurs performances ainsi que les outils nécessaires à leur caractérisation. Puis sont présentés l'ensemble de spectroscopie Raman et l'ensemble de visualisation. Enfin, on décrit une expérience complémentaire de compression quasi-statique.

2.1. Expérimentation de spectroscopie Raman sous choc préexistante

Avant le début de ces travaux, une première expérience exploratoire de spectroscopie Raman sous choc a été menée [1]. Elle comportait un générateur de choc, un dispositif de spectroscopie Raman et un dispositif de vélocimétrie. Le générateur de choc de cette expérience utilise le principe de l'impact de plaque, la plaque étant mise en vitesse par un phénomène d'interaction laser-matière confinée. Il se compose d'un laser Nd:YAG à 1064 nm délivrant une impulsion de 7 ns à mi-hauteur et d'énergie maximale 625 mJ, d'une lentille de focalisation, d'une fenêtre recouverte d'un dépôt à 3 couches, d'un espaceur, de la cible et d'un confinement transparent en verre. Les trois couches déposées sur la fenêtre sont, dans l'ordre d'application, un dépôt de graphite, un d'alumine et enfin un d'aluminium.

La Figure 2.1 présente les différents composants du dispositif, ainsi que le fonctionnement de celui-ci.

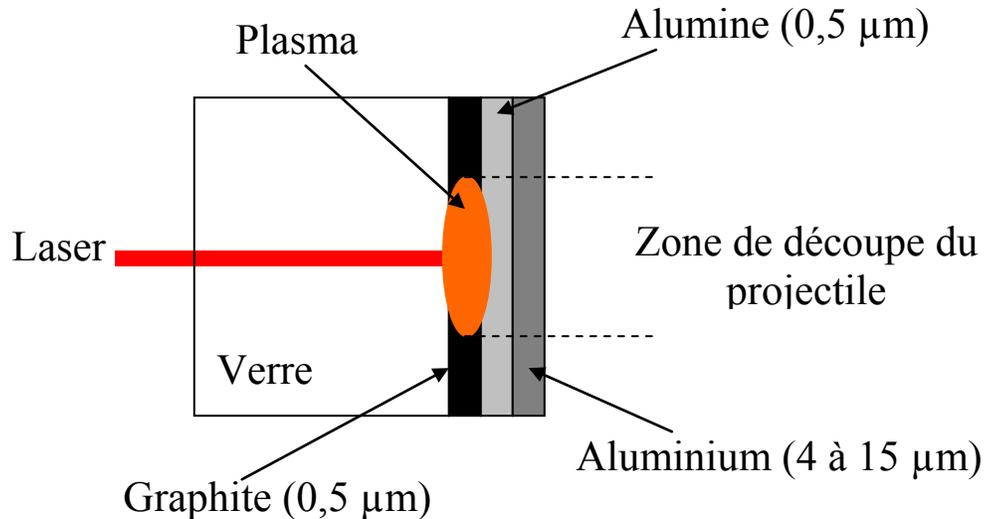


Figure 2.1 : Dispositif de génération de projectile par interaction laser/matière

Lors du fonctionnement, l'impulsion laser est focalisée par la lentille sur l'interface verre/graphite. L'interaction laser matière à cette interface induit la formation d'un plasma confiné qui se forme à partir du graphite puis s'étend vers la source du laser. Ce phénomène induit par réaction au confinement une onde de choc en direction opposée à la source laser. Cette onde de choc va venir découper un projectile dans le dépôt aluminium/alumine. Le dépôt d'alumine a pour rôle l'isolation thermique du dépôt d'aluminium de manière à ce qu'il ne soit pas endommagé par le flux thermique intense issu du plasma. Le projectile ainsi obtenu atteint une vitesse allant jusqu'à 3000 m/s environ, qui dépend de l'énergie déposée ; il a un diamètre de l'ordre de 1 mm. Pour cette expérience, les échantillons cible ont été obtenus par pressage d'un explosif à liant plastique à base de TATB non mis en forme. Ces échantillons ont une épaisseur de l'ordre de 300 µm mais présentent le défaut d'être peu reproductibles. En effet, les propriétés mécaniques d'un échantillon à l'autre présentent de fortes variations. Cette expérience a permis d'obtenir un spectre Raman sous choc vers 3 GPa. Cependant, les profils de vitesse obtenus en sortie de la cible montrent que les chocs ne sont plus soutenus et qu'ils ont déjà été fortement atténués, la simulation prédisant un choc de pression supérieure à 20 GPa à l'entrée de la cible. Pour obtenir des chocs plus reproductibles, plus longs et non atténués jusqu'à des pressions plus

élevées, il est nécessaire d'une part d'utiliser des cibles reproductibles et bien connues, d'autre part d'utiliser un générateur de choc fournissant des chocs soutenus, avec un maintien de la pression désirée pendant une durée plus longue. Pour obtenir des cibles plus reproductibles, l'option choisie a été d'usiner ces cibles dans un bloc d'explosif déjà mis en forme. De même que précédemment, il s'agit d'un explosif à liant plastique à base de TATB. Le nouvel ensemble de génération de choc est quant à lui décrit par la suite.

2.2. Générateur de choc par impact de plaque

La solution d'un générateur par impact de plaque est relativement bien maîtrisée au sein du CEA, et la mise au point d'un tel dispositif s'avère relativement simple du point de vue du dimensionnement. De plus, des travaux antérieurs au début de ma thèse ont déjà été menés avec un tel générateur (cf. paragraphe précédent). Notre générateur de choc par vol de plaque fonctionne sur le principe de l'impact d'une plaque mise en vitesse par explosif sur l'échantillon cible. La Figure 2.2 représente les différents composants de notre générateur.

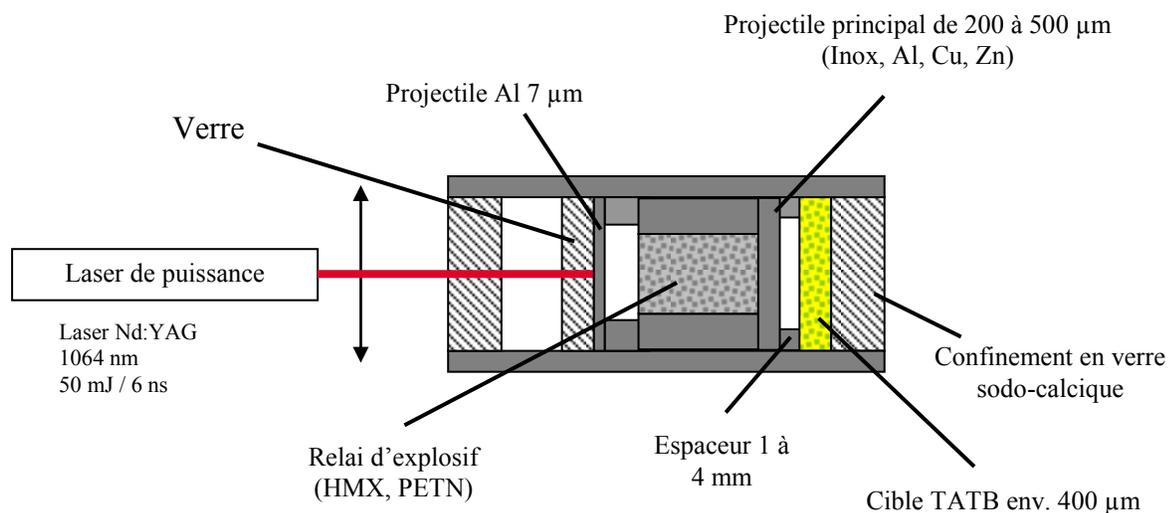


Figure 2.2 : Schéma du générateur de choc par vol de plaque

Ce générateur de choc peut se décomposer en trois étages (Figure 2.2). Le premier est le système d'amorçage, il se compose d'un laser Nd:YAG (Quantel Ultra) de longueur d'onde 1064 nm, d'une lentille, d'une fenêtre de verre avec un dépôt d'aluminium de 7 µm et d'un espaceur de 100 µm d'épaisseur. Le second est le générateur de vol de plaque, il se compose d'un relai d'explosif, d'un disque métallique et d'un espaceur de longueur variable. Le dernier est la cible qui se compose de l'échantillon et de sa fenêtre de confinement. Au sein du CEA, la mise en

forme d'explosif sous forme de relais est bien maîtrisée pour deux explosifs, l'octogène (HMX) et la pentrite. Nos relais sont donc composés de pentrite pressée ou de HMX pressé. Par ailleurs, le confinement, qui permettra de maintenir le choc en face arrière, doit être compatible avec la spectroscopie Raman, c'est-à-dire transparent dans les longueurs d'onde du visible et n'émettant pas ou très peu de signal Raman. Les confinements en LiF ou en verre sodo-calcique répondent à ces critères et sont donc utilisables dans notre expérience. On préférera le second pour une question de coût. Enfin, l'échantillon est une pastille de diamètre 8 mm et d'une épaisseur de 400 μm usinée dans la masse dans un explosif à liant plastique à base de TATB. Le liant représente moins de 5 % de l'échantillon et n'en change que les propriétés mécaniques (sans affecter les paramètres thermo-chimiques).

Lors du fonctionnement du générateur, le laser délivre une impulsion de 60 mJ d'une durée de 6 ns à mi-hauteur. L'impulsion est focalisée par une lentille de distance focale $f = 300$ mm sur l'interface aluminium/verre de la fenêtre aluminisée. Il se forme alors un plasma comprimé entre l'aluminium et le verre. Malgré la résistance du verre, ce plasma se détend vers la source laser. Par réaction, des ondes de compression se propagent dans la direction opposée pour former une onde de choc dans la feuille d'aluminium. Cette dernière est découpée par cisaillement sur la périphérie de la tache irradiée par le laser (effet de poinçon), et la partie centrale est propulsée par la poussée du plasma. Ceci aboutit à la formation d'un projectile de dimension similaire à celle de la tache laser, c'est-à-dire de l'ordre de 300 μm de diamètre. Ce premier étage est similaire au générateur de choc décrit dans le paragraphe précédent et repose sur les mêmes principes physiques d'interaction laser-matière confinée. La mise en vitesse du projectile se fait par accélérations successives au rythme des allers retours d'onde dans son épaisseur. Ceci induit une distance de vol minimale pour atteindre une vitesse stabilisée. Expérimentalement, on mesure qu'une distance de 100 μm est suffisante pour achever cette mise en vitesse, on utilise donc un espaceur de 100 μm .

Une fois sa vitesse maximale atteinte, le projectile d'aluminium impacte le relai d'explosif et le fait entrer en détonation selon un processus classique de "transition choc-détonation" [2, 3]. L'onde de détonation provoque ensuite la découpe d'une plaque projectile dans le disque métallique, poinçonné par la poussée des gaz selon un mécanisme analogue à la découpe de la feuille d'aluminium par la poussée du plasma. La plaque a un diamètre de 4 mm environ qui correspond au diamètre de l'explosif placé à son contact. Elle se met en vitesse au rythme des

allers retours d'ondes dans son épaisseur en parcourant l'espaceur dont la longueur est adaptée en fonction de la configuration. Une fois sa vitesse optimale atteinte, la plaque impacte l'échantillon et y génère un choc. Ce choc se propage de la surface impactée vers la zone de mesure (face "arrière"), où la présence d'une fenêtre de confinement permet de maintenir une pression constante ("choc maintenu") pendant un temps dépendant de la configuration (typiquement de quelques dizaines de nanosecondes à quelques centaines de microsecondes).

2.3. Dimensionnement d'un générateur de choc

Pour mettre au point le générateur de choc décrit précédemment, il est nécessaire d'en faire un prédimensionnement afin de choisir la nature et les épaisseurs de projectiles appropriées. Si l'on représente les trajectoires des différentes interfaces et des ondes qui se propagent dans l'ensemble cible/projectile/confinement dans un diagramme du plan $x-t$, on obtient le diagramme de marche suivant :

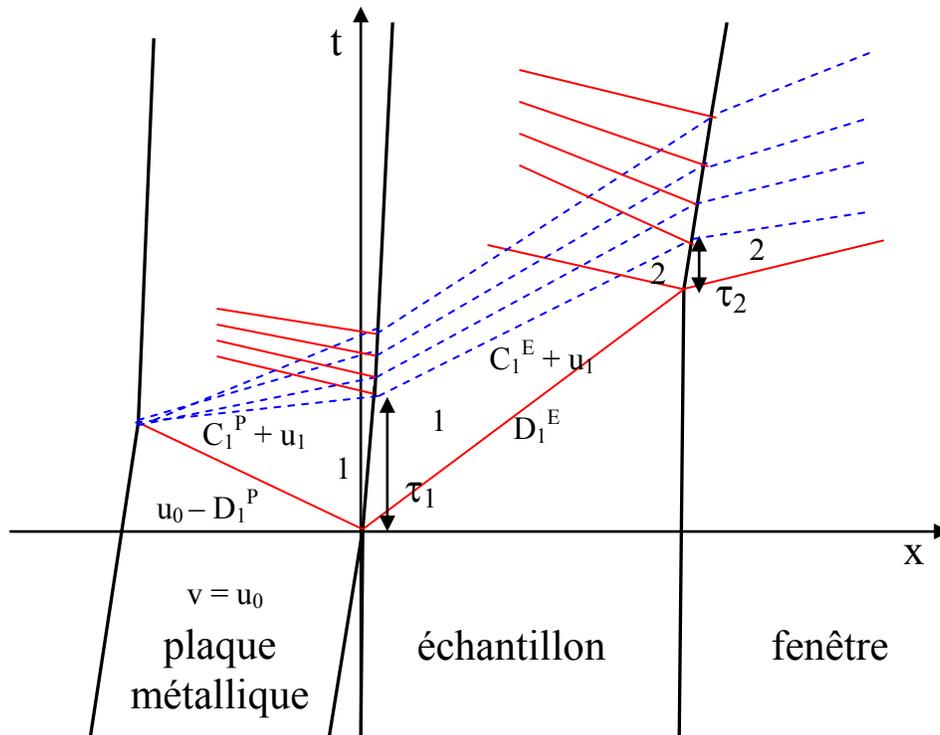


Figure 2.3 : Diagramme de marche d'un impact de plaque sur échantillon confiné, où x est la position selon l'axe de propagation du choc et t le temps.

En rouge sont représentées les ondes de choc et en bleu les faisceaux de détente. Avant l'impact ($t < 0$), l'échantillon et la fenêtre sont immobiles : les trajectoires des "particules" qui les constituent sont des droites verticales. La plaque métallique, représentée en $x < 0$, est animée d'une vitesse $v = dx/dt$ vers les x positifs de valeur u_0 . Tous les constituants sont à pression et température ambiantes (on suppose que la pression appliquée sur la plaque par les produits de détonation est relaxée). Lors de l'impact de la plaque, à $t = 0$ en $x = 0$, un choc de célérité D_1^E est induit dans l'échantillon, un second de célérité $u_0 - D_1^P$ (où D_1^P est la vitesse du choc dans le référentiel du projectile) est induit dans le projectile. Derrière ces deux chocs, le projectile et l'échantillon sont à l'état 1 caractérisé par la pression P_1 et la vitesse matérielle u_1 . Le choc induit dans le projectile se réfléchit sur la face arrière du projectile sous la forme d'un faisceau de détente qui traverse le projectile en sens inverse (vers les $x > 0$). La tête de détente a une vitesse $C_1^P + u_1$, où C_1^P est la vitesse du son dans le projectile à l'état choqué 1. Le temps τ_1 , qui sépare l'instant de l'impact et l'instant où le faisceau de détente provenant de la face arrière du projectile traverse l'interface projectile/échantillon, est appelé temps de maintien du choc dans l'échantillon. La tête de détente se déplace ensuite à la vitesse $C_1^E + u_1$ dans l'échantillon, où C_1^E est la vitesse du son dans l'échantillon à l'état 1. Le temps τ_2 , qui sépare l'instant d'arrivée du choc en face arrière de l'échantillon et l'instant d'arrivée du faisceau de détente à cette même position, est appelé temps de maintien dans la fenêtre. C'est le temps pendant lequel l'interface échantillon/fenêtre se trouve dans l'état 2. Le temps de maintien dans la fenêtre est particulièrement important pour nous puisqu'il correspond au temps pendant lequel l'échantillon peut être observé sous choc soutenu, c'est donc l'un des deux paramètres cruciaux de notre générateur de choc. Lorsque le choc issu de l'impact arrive à l'interface échantillon fenêtre, il est transmis dans la fenêtre et un choc est réfléchi dans la cible du fait de la plus faible impédance de cette dernière. L'état choqué observable correspond donc à un état ayant vu le passage d'un choc initial puis d'un choc réfléchi sur la fenêtre de confinement. La pression de choc sous laquelle la cible est dans cet état choqué est le deuxième paramètre crucial. A partir de ce diagramme, des polaires de choc des différents matériaux et de la théorie des chocs unidimensionnels, il est possible de calculer les pressions de choc dans les différents matériaux, les temps de débouché aux différentes interfaces vis à vis du temps d'impact et les temps de maintien à ces interfaces. Pour simplifier le calcul, on néglige l'interaction entre le choc réfléchi sur la fenêtre et l'onde de

détente qui traverse la cible. Cette hypothèse induit une erreur, de l'ordre de la nanoseconde, sur le calcul du temps τ_2 .

Le comportement sous choc d'un matériau est en partie défini par sa polaire de choc qui prend les formes suivantes :

$$P = \rho_0 C u + \rho_0 s u^2 \quad (2.1)$$

$$D = C + s u \quad (2.2)$$

Où P est la pression de choc

C la vitesse du son à l'état initial

u la vitesse matérielle de l'état choqué

s une grandeur sans unité propre au matériau

ρ_0 la densité initiale

D la célérité du choc

A partir des équations de polaires de choc des différents matériaux (eq. 2.1 et eq. 2.2) on peut tracer la Figure 2. qui représente dans le plan P-u ces polaires pour les différents matériaux. On repère ainsi l'état 1 et l'état 2 dans le plan P-u.

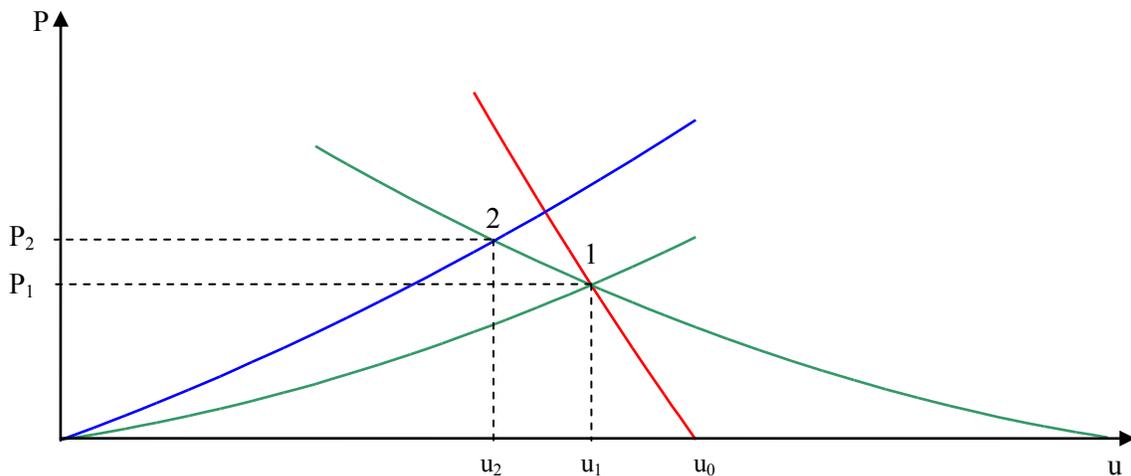


Figure 2.4 : Représentation dans le plan P-u des équations de polaires de choc des différents composants. En rouge le projectile, en vert l'échantillon et en bleu le confinement.

A partir de là, on obtient les équations suivantes pour le calcul de l'état 1 :

$$P_1 = \rho_{0e} C_e u_1 + \rho_e s_e u_1^2 = \rho_{0p} C_p (u_0 - u_1) + \rho_{0p} s_p (u_0 - u_1)^2 \quad (2.3)$$

$$D_{e1} = C_e + s_e u_1 \quad (2.4)$$

$$D_{p1} = C_p + s_p (u_0 - u_1) \quad (2.5)$$

Où l'indice 1 indique qu'il s'agit de l'état 1, l'indice p qu'il s'agit du projectile, et l'indice e qu'il s'agit de l'échantillon.

Les vitesses des têtes de détente s'obtiennent à partir du calcul de la vitesse du son dans l'état 1.

Par définition :

$$C = \left. \frac{1}{\rho} \frac{dP}{du} \right|_s \quad (2.6)$$

Où C est la vitesse du son dans le matériau.

On fait l'approximation que la polaire de choc (ou courbe d'Hugoniot) et la courbe de détente isentrope (courbe dans le plans P-u correspondant à une détente depuis l'état choqué à l'état ambiant de manière isentropique) sont confondues dans le plan P-u. On obtient alors :

$$C = \frac{\rho_0}{\rho} (C_0 + 2su) \quad (2.7)$$

Soit en tenant compte de la conservation de la masse au passage du choc :

$$C = \frac{D-u}{D} (C_0 + 2su) \quad (2.8)$$

En appliquant cette équation au projectile et à l'échantillon, on obtient :

$$C_p = \frac{D_p + u_1 - u_0}{D_p} (C_p + 2s_p [u_0 - u_1]) \quad (2.9)$$

$$C_{e1} = \frac{D_e - u_1}{D_e} (C_e + 2s_e u_1) \quad (2.10)$$

De même, on calcule l'état 2 à partir de l'équation suivante :

$$P_2 = \rho_{0c} C_c u_2 + \rho_{0c} s_c u_2^2 = \rho_{0e} C_e (2u_1 - u_2) + \rho_{0e} s_e (2u_1 - u_2)^2 \quad (2.11)$$

Où l'indice c indique une grandeur relative au confinement

En reprenant l'hypothèse simplificatrice présentée précédemment et connaissant les épaisseurs initiales des différents composants, il est facile de calculer le temps séparant l'émergence du choc de l'émergence de la tête de l'onde de détente à l'interface 2. Ce temps n'est autre que le temps τ_2 , c'est-à-dire le temps pendant lequel doit être effectuée l'observation de l'échantillon sous choc.

Pour estimer la vitesse d'impact u_0 de la plaque projectile sur l'échantillon, on utilise le modèle de Gurney. Ce modèle est issu d'essais expérimentaux et sert à prédire la vitesse d'un éclat produit par la fragmentation d'une enveloppe métallique par un explosif. Il prend en compte la forme de l'enveloppe, la masse de celle-ci, la masse d'explosif et la nature de l'explosif. Ce modèle s'exprime sous la forme suivante pour notre configuration (génération de vol de plaque par explosif confiné radialement) :

$$V = \sqrt{2E} \left(\frac{1 + \left(1 + 2 \frac{M}{M_u}\right)^3}{6 \left(1 + \frac{M}{M_u}\right)} + \frac{M}{M_u} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

Où :

V est la vitesse stabilisée de la plaque projectile

$\sqrt{2E}$ est le coefficient de Gurney pour un explosif donné

M_u est la masse utile d'explosif, c'est-à-dire celle qui participe à la mise en vitesse de la plaque

M est la masse de la plaque découpée et mise en vitesse.

La masse utile d'explosif se calcule à l'aide d'une seconde formule (cf. annexe A1) qui intègre notamment la masse du confinement radial et la géométrie de l'explosif. On obtient ainsi la vitesse stabilisée de la plaque projectile qui est également la vitesse recherchée à l'impact. Cette vitesse dépend du confinement, de la plaque, de la masse d'explosif, de sa nature et de la géométrie générale du dispositif.

Les relais d'explosif accessibles au sein du laboratoire sont constitués d'un cylindre d'explosif de diamètre 4 mm et de hauteur 5 mm confiné dans une bague d'acier de diamètres intérieur 4 mm et extérieur 8 mm et de même hauteur. Ils sont obtenus par pressage d'une poudre dans la bague jusqu'à la densité souhaitée. Trois types de relais sont disponibles, composés de pentrite (PETN) pressée à une masse volumique de 1 g/cm^3 ou d'octogène (HMX) pressé à une masse volumique de 1,45 ou $1,65 \text{ g/cm}^3$ selon la densité d'énergie voulue (le rendement énergétique d'un explosif condensé augmente avec sa densité initiale). Les précédents travaux expérimentaux au sein du laboratoire ont montré que la découpe des plaques reste possible avec le relai à base de pentrite jusqu'à $400 \mu\text{m}$ d'épaisseur pour l'aluminium et l'acier. Le cuivre et le zinc étant des métaux moins résistants au cisaillement que l'acier, il est raisonnable de penser que leur découpe est possible jusqu'à au moins $500 \mu\text{m}$. En conséquence, on pourra utiliser des plaques de 100, 200, 300 et $400 \mu\text{m}$ pour l'ensemble des matériaux et des plaques de $500 \mu\text{m}$ en plus pour le cuivre et le zinc.

En calculant (eq. 2.12) les valeurs de vitesse stabilisée pour les différentes plaques et les différents relais d'explosif et en introduisant cette vitesse dans les équations issues de la théorie des chocs plans (eq. 2.1 à 2.11), on calcule des couples pression de choc/temps de maintien à l'interface 2. Comme cela sera présenté ultérieurement, le temps d'acquisition du dispositif de spectroscopie Raman est de 10 ns et celui du dispositif de visualisation est de 20 ns. Le tableau suivant (Tableau 2.1) présente les différentes configurations expérimentales avec un temps de maintien raisonnable, c'est-à-dire a minima de l'ordre de 30 ns pour prendre en compte une éventuelle incertitude sur les temps de fonctionnement du générateur de choc et des dispositifs de mesures. Dans ce tableau figurent, en fonction de la configuration expérimentale, les valeurs théoriques pour la vitesse de la plaque projectile, la pression de choc à l'interface 2 et le temps de maintien à cette interface. Ces valeurs ont été calculées avec la polaire de choc du verre proposée par Alexander *et al.* [4] ($\rho=2500 \text{ kg/m}^3$; $C=2360 \text{ m/s}$; $s=1,540$).

Tableau 2.1 : Configurations de génération de choc possibles

Configuration	V_{plaque} (m/s)	P_{choc} (GPa)	t_{maintien} (ns)
HMX 1,65 Al 200	3716	34,4	28
HMX 1,65 Al 300	3457	31,1	48
HMX 1,65 Al 400	3235	28,4	70
HMX 1,65 Inox 200	2928	34,6	47
HMX 1,65 Inox 300	2529	28,1	79
HMX 1,65 Inox 400	2232	23,6	115
HMX 1,65 Cu 200	2811	32,6	53
HMX 1,65 Cu 300	2403	26,1	90
HMX 1,65 Cu 400	2104	21,7	131
HMX 1,65 Cu 500	1874	18,5	174
HMX 1,65 Zn 200	3021	32	51
HMX 1,65 Zn 300	2632	26,3	88
HMX 1,65 Zn 400	2337	22,2	130
HMX 1,65 Zn 500	2105	19,2	176
HMX 1,45 Al 200	3358	29,9	30
HMX 1,45 Al 300	3102	26,9	58
HMX 1,45 Al 400	2886	24,4	75
HMX 1,45 Inox 200	2590	29,1	49
HMX 1,45 Inox 300	2215	23,3	84
HMX 1,45 Inox 400	1940	19,4	120
HMX 1,45 Cu 200	2479	27,3	56
HMX 1,45 Cu 300	2097	21,6	96
HMX 1,45 Cu 400	1822	17,8	138
HMX 1,45 Cu 500	1613	15,1	183
HMX 1,45 Zn 200	2679	26,9	55
HMX 1,45 Zn 300	2310	21,9	96
HMX 1,45 Zn 400	2036	18,4	141
HMX 1,45 Zn 500	1823	15,8	190
PETN 1 Al 200	2626	18,4	40
PETN 1 Al 300	2370	16	70
PETN 1 Al 400	2164	14,1	104
PETN 1 Inox 200	1895	18,1	55
PETN 1 Inox 300	1571	14,6	93
PETN 1 Inox 400	1345	11,9	133
PETN 1 Cu 200	1797	17,5	64
PETN 1 Cu 300	1473	13,3	108
PETN 1 Cu 400	1251	10,8	154
PETN 1 Cu 500	1089	9	202
PETN 1 Zn 200	1974	17,6	66
PETN 1 Zn 300	1651	13,8	115
PETN 1 Zn 400	1423	11,3	167
PETN 1 Zn 500	1252	9,6	223

On constate que l'accès à des pressions inférieures à 9 GPa est impossible avec les configurations disponibles. En conséquence un second générateur de choc sera nécessaire pour couvrir la gamme de pressions comprises entre 0 et 9 GPa. Sa description fera l'objet d'une partie ultérieure.

2.4. Mesure de vitesse

L'approche analytique présentée au paragraphe précédent repose sur des hypothèses simplificatrices (déformation uniaxiale, comportement hydrodynamique des matériaux) et sur des formules empiriques (Modèle de Gurney, polaire du verre...). Elle permet de pré-dimensionner notre générateur de choc, mais pas de s'affranchir de sa caractérisation expérimentale. Pour réaliser cette caractérisation et pour déterminer la pression à chaque tir, il est nécessaire de disposer d'une mesure de vitesse résolue en temps. Elle doit servir à déterminer la vitesse réelle des projectiles lors de la caractérisation et la vitesse de l'interface échantillon/fenêtre lors du fonctionnement normal (c'est-à-dire pendant les expériences de spectroscopie Raman). Pour effectuer cette mesure de vitesse, nous disposons de deux types d'interféromètres.

Le dispositif VISAR (Velocity Interferometer System for Any Reflector) fonctionne sur le principe de l'effet Doppler, selon lequel une onde lumineuse diffusée par la surface sondée subit des variations de longueur d'onde proportionnelles à la vitesse de cette surface. En séparant cette lumière diffusée en deux faisceaux, l'un retardé par rapport à l'autre, et en recombinant ces deux faisceaux (Figure 2.5), on crée des franges d'interférences, qui permettent de déterminer un déphasage, puis un décalage de longueur d'onde, et finalement la vitesse au cours du temps [5-7]. En pratique, le montage comprend trois sous-ensembles (Figure 2.6).

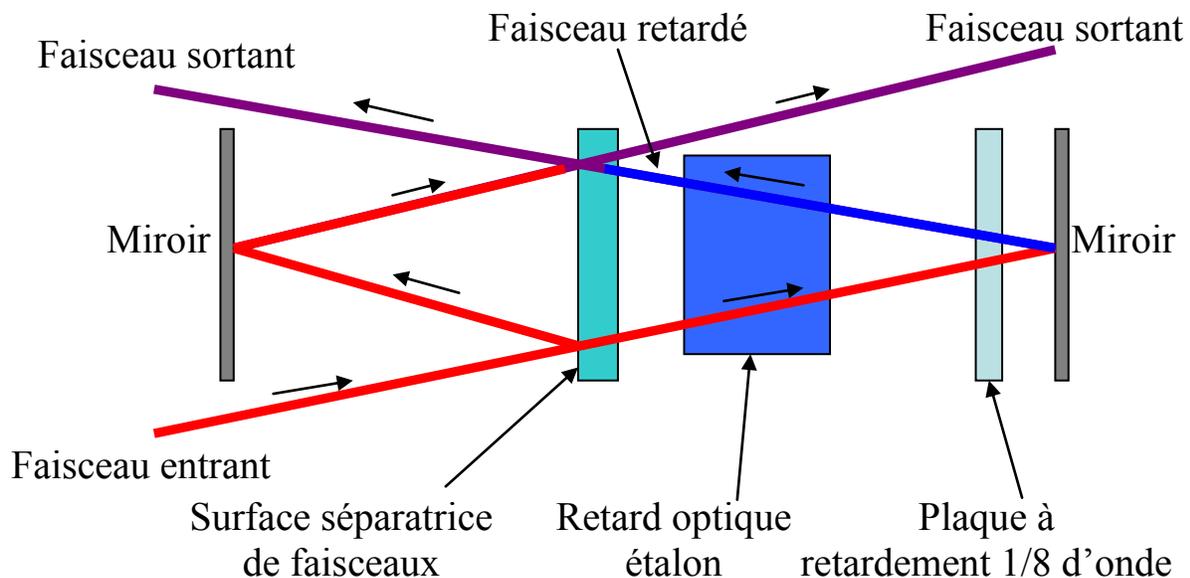


Figure 2.5 : Schéma de l'interféromètre du VISAR

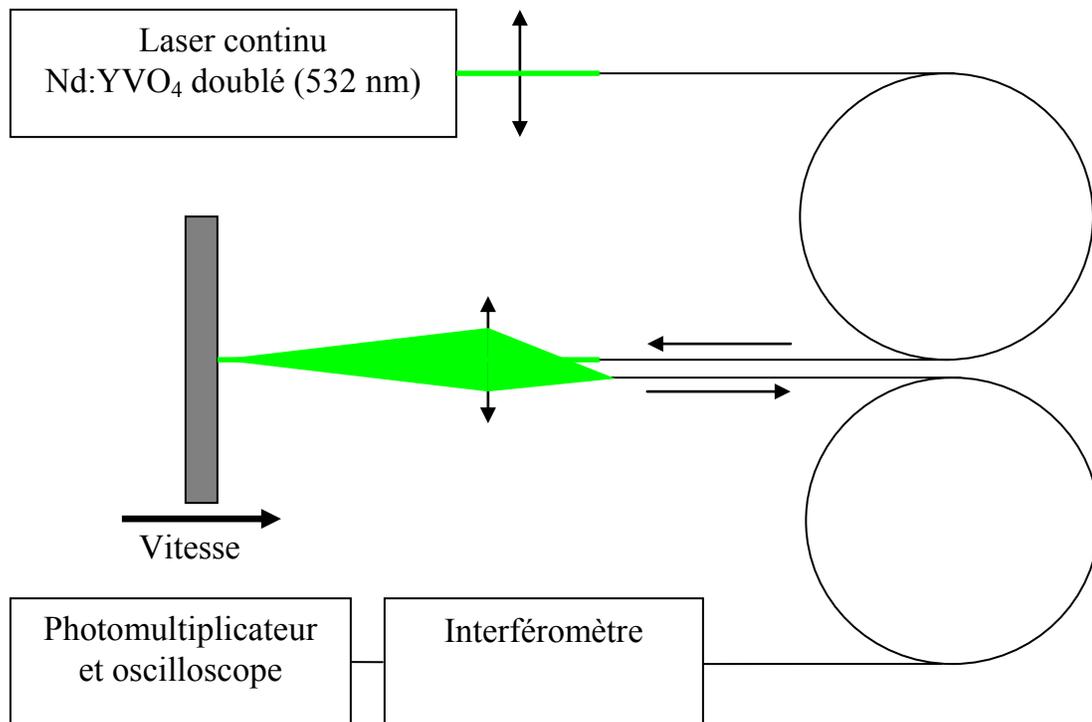


Figure 2.6 : Schéma structurel de dispositif VISAR

L'ensemble optique comprend un laser continu monomode Nd:YVO₄ doublé à 532 nm (Coherent Verdi) qui peut délivrer une puissance allant jusqu'à 5,5 W, une lame séparatrice avec un polariseur, des lentilles de focalisation et de collecte de la lumière, un interféromètre de Mach-Zehnder avec un étalon de verre permettant de contrôler le retard entre les deux faisceaux, et des fibres optiques nécessaires au transport de la lumière. L'ensemble d'enregistrement et traitement du signal comprend un oscilloscope et deux photomultiplicateurs associés à un amplificateur différentiel par voie ; la bande passante de cet ensemble est de 0,6 GHz, ce qui donne une résolution temporelle de 1,5 ns environ. Enfin le dernier ensemble est constitué du logiciel d'analyse qui permet de traiter les signaux pour en déduire la vitesse. La précision sur la mesure de la vitesse est de l'ordre de 5 m/s dans nos conditions expérimentales [8]. Le principe de fonctionnement de ce dispositif est plus précisément décrit en annexe A2. Le principal défaut de ce dispositif est qu'en cas de perte temporaire de signal, la mesure de vitesse est faussée pour tout événement ultérieur, même si le signal est récupéré à un niveau correct. Il s'avère de plus bien adapté pour des surfaces réfléchissantes mais nettement moins performant pour des surfaces fortement diffusantes.

Le second dispositif est un dispositif de vélocimétrie hétérodyne (VH), il fonctionne sur le principe de l'interférométrie de déplacement [9, 10]. La Figure 2.7 présente le schéma de la VH pour une configuration à deux lasers.

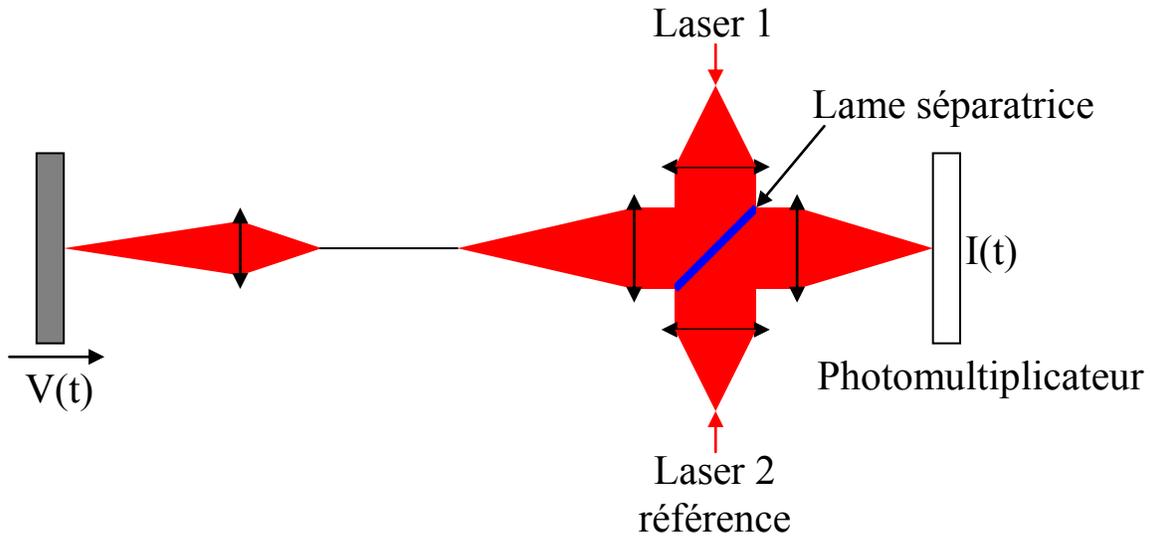


Figure 2.7 : Schéma du fonctionnement de la VH

La VH se compose deux lasers, un laser de mesure à la longueur d'onde $1,55 \mu\text{m}$ et un de référence légèrement décalé par rapport à cette longueur d'onde, d'un interféromètre, d'un ensemble de traitement électronique avec une bande passante de $12,5 \text{ GHz}$, ce qui donne une résolution théorique de $0,1 \text{ ns}$.

Lors du fonctionnement, le Laser 1 est utilisé pour éclairer l'objet dont on cherche à mesurer la vitesse ($V(t)$). La lumière réfléchiée est ensuite collectée puis focalisée sur un photomultiplicateur via un ensemble optique. Un second laser qui sert de référence à une longueur d'onde légèrement décalée par rapport au laser 1 est focalisé au même point sur le photomultiplicateur. L'interaction lumineuse au niveau de la tache induit une intensité variable ($I(t)$). L'intensité perçue par le capteur en tenant compte de sa bande passante prend la forme suivante (le détail des calculs pour aboutir à cette équation est donné dans l'annexe A3) :

$$I(t) = I_1 + I_2 \cos(2k(y(t) + v_0 t)) \quad (2.13)$$

Où $I(t)$ est l'intensité mesurée par le capteur

I_1 et I_2 sont des constantes dépendant du système

v_0 est une vitesse virtuelle induite par le décalage de fréquence entre les deux lasers

t est le temps

$y(t)$ est la position de la surface en mouvement en fonction du temps

k est le vecteur d'onde égale à $2\pi/\lambda_0$, avec λ_0 la longueur d'onde du laser 1

Si l'on fait l'hypothèse que la vitesse est localement constante sur un intervalle de temps dt alors l'équation 2.10 peut se réécrire comme suit :

$$I(t) = I_1 + I_2 \cos(2k(v + v_0)t) \quad (2.14)$$

Où v est la vitesse de l'interface pendant l'intervalle dt

On peut alors effectuer une transformée de Fourier sur l'intensité pendant l'intervalle dt de manière à extraire une fréquence à partir de laquelle on accède à la vitesse de la surface en mouvement. Dans le cas d'une vitesse variable sur le temps dt , cette opération aboutit à la mesure de la fréquence moyenne et donc de la vitesse moyenne sur le temps dt . Dans le cas de plusieurs objets en mouvement dans le champ de mesure, animés de différentes vitesses, la transformée de Fourier fournit plusieurs fréquences associées à ces vitesses. En pratique, on effectue cette transformée de Fourier dans une fenêtre de largeur dt glissant avec un pas δt . De cette manière, si $\delta t < dt$, on obtient un recouvrement entre deux fenêtres qui permet de s'assurer de la continuité du signal de vitesse ainsi mesuré. La taille dt de la fenêtre utilisée définit alors la résolution temporelle de la mesure tant qu'elle reste supérieure à celle induite par la bande passante du dispositif d'acquisition. Cependant, selon le principe d'indétermination d'Heisenberg, il est impossible de connaître simultanément la position et la vitesse d'un objet. Plus la précision sera grande sur une de ces deux grandeurs plus celle sur l'autre sera limitée. De ce fait, plus on réduit la taille de la fenêtre sur laquelle est effectuée la transformée de Fourier, et donc plus on localise l'interface à une position $y(t)$ précise, plus on dégrade la précision sur la mesure de la vitesse. Inversement, plus la fenêtre est grande, plus la précision sur la vitesse est élevée, mais plus l'incertitude sur la position de l'interface $y(t)$ et de ce fait sur la position temporelle augmente.

Pour notre dispositif, la précision temporelle est comprise entre 2 et 10 ns selon la précision souhaitée sur la vitesse (de 100 à 20 m/s).

La VH ne présente pas le même problème que le VISAR concernant la perte de signal, puisqu'une perte temporaire de signal n'empêche pas d'exploiter la suite de la mesure. En fait, la mesure de $y(t)$ et non pas de $v(t)$ permet de conserver l'information sur la position même après une telle perte temporaire. Par ailleurs, la VH est bien adaptée à la mesure de vitesse de surface fortement diffusante. Enfin ce dispositif fonctionne à 1,55 μm et n'est donc pas affecté par le fonctionnement de notre dispositif de spectroscopie Raman fonctionnant à 532 nm.

Lors des mesures de mise en vitesse de projectile, on préférera utiliser le VISAR qui est plus précis. En revanche, lors des acquisitions de spectre Raman, la cible est éclairée par une impulsion laser de longueur d'onde 532 nm. Ceci vient perturber le fonctionnement des photomultiplicateurs du VISAR qui sont saturés par cette impulsion. Pour cette raison, l'usage du VISAR n'est pas compatible avec le dispositif de spectroscopie Raman, il est donc préférable d'utiliser la VH.

2.5. Caractérisation de la fenêtre de confinement

Avant d'effectuer la calibration de notre générateur, il convient de caractériser notre fenêtre en verre sodo-calcique. En effet, la pression de choc appliquée dans l'échantillon au moment et à l'endroit où l'on effectue la mesure Raman dépend des propriétés de cette fenêtre (cf. étude analytique). Dans le paragraphe 2.3, on a supposé que la polaire du choc du verre était égale à celle proposée par Alexander *et al.* donnée par l'eq. 2.15.

$$P = 2500u \times (2360 + 1.540u) \quad (2.15)$$

Où P est la pression en Pa,

u est la vitesse matérielle dans le verre en m/s

Cette expression n'est autre que l'équation 2.1 où $\rho_0 = 2500 \text{ g/cm}^3$, $C_0 = 2360 \text{ m/s}$ et $s = 1,54$.

Toutefois, de nombreuses données sont disponibles sur les verres dans la littérature. Il existe ainsi un nombre important de polaires qui ont été proposées sans qu'une polaire de choc unique ne soit admise pour les différents verres (Figure 2.8).

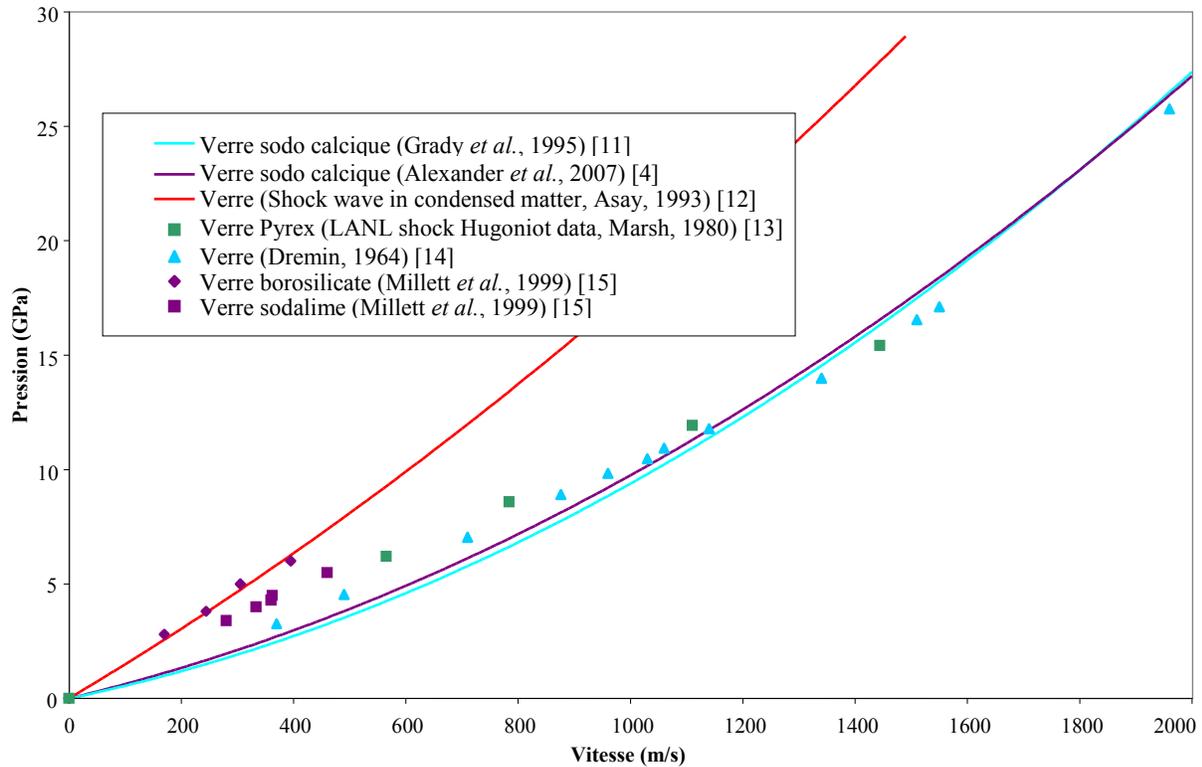


Figure 2.8 : Proposition de polaire de choc du verre disponible dans la littérature.

Pour établir la polaire de choc de notre verre, nous avons réalisé des impacts de projectile métallique sur nos fenêtres en verre et mesuré la vitesse avant et après impact. En effet, lorsqu'un projectile impacte une cible, la vitesse de l'interface cible/projectile après impact et la pression à cette interface dépendent de la vitesse initiale du projectile, de sa polaire de choc et de la polaire de choc de la cible (eq. 2.3). Connaissant la polaire de choc et la vitesse initiale du projectile, on obtient en mesurant la vitesse de l'interface projectile/cible un point dans le plan $P - u$ appartenant à la polaire de choc de la cible. En répétant l'opération pour plusieurs vitesses différentes, on obtient une série de points sur la polaire de la cible (Figure 2.9).

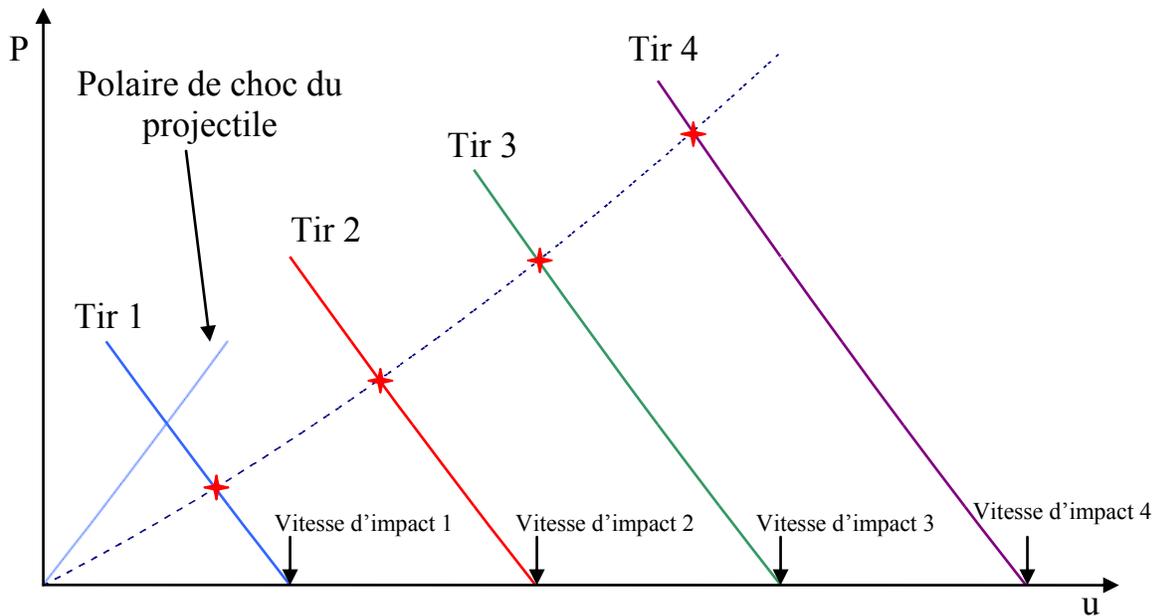


Figure 2.9 : Principe de la mesure d'une polaire de choc inconnue (en pointillés) par mesures de vitesses d'interface après impacts.

Pour réaliser ces expériences, nous avons effectué des tirs à l'aide de notre générateur de choc par impact de plaque en supprimant l'échantillon et des tirs pour lesquels le vol de plaque a été obtenu à l'aide du canon électrique de l'ENSMA.

Le canon électrique fonctionne selon le principe de la découpe et de la mise en vitesse d'un projectile par plasma confiné. Il est en cela similaire au premier étage du générateur de choc décrit au paragraphe 2.2. Ici aussi, le plasma provient de la sublimation d'une fine couche d'aluminium. Toutefois, ce n'est plus une irradiation laser qui produit cette sublimation mais un courant électrique intense. Ainsi, le canon se compose d'une batterie de condensateurs associée à un dispositif de charge, d'un éclateur (interrupteur haute tension), d'un fusible en aluminium de section $20 \times 5000 \mu\text{m}$, d'un film isolant de $30 \mu\text{m}$ d'épaisseur, d'un disque métallique dans lequel est découpé le projectile et d'un fut/guide. On place la cible à l'extrémité du fut/guide (Figure 2.10).

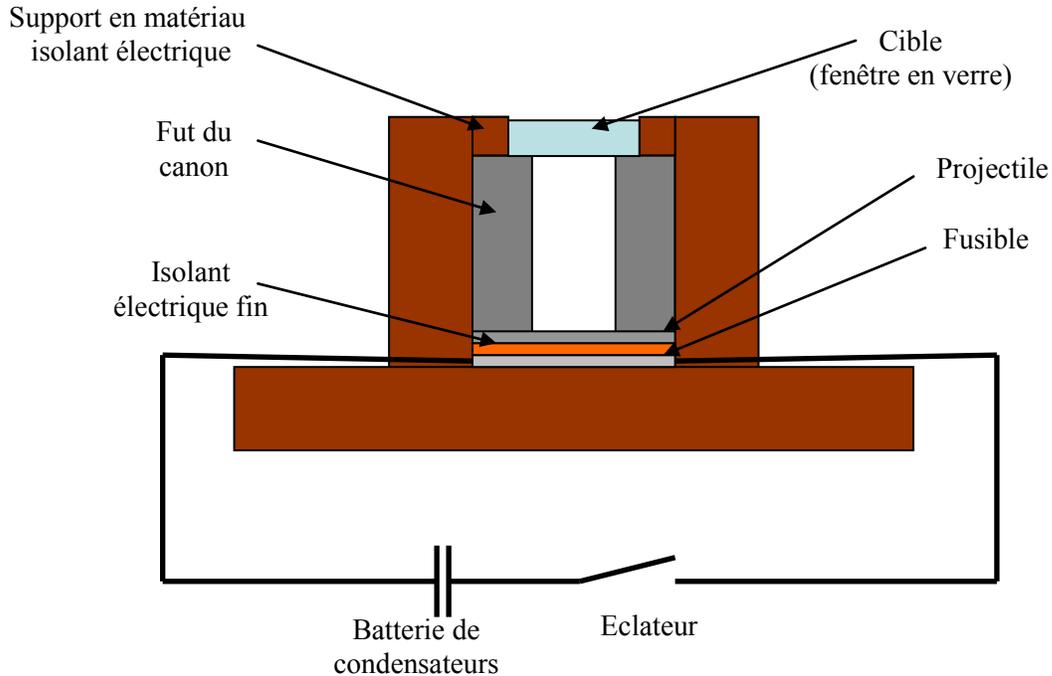


Figure 2.10 : Schéma de principe d'un canon électrique.

Lors du fonctionnement du canon, on charge les condensateurs jusqu'à une tension prédéfinie, typiquement 1 à 5 kV. On ferme ensuite l'éclateur, ce qui entraîne la décharge des condensateurs à travers le fusible. Du fait des forts courants traversant le fusible (plusieurs kA), ce dernier s'échauffe très fortement par effet Joule jusqu'à former un plasma. Un film d'isolant évite que le projectile soit également traversé par le courant électrique. Le plasma issu du fusible se trouve alors confiné entre d'une part le bâti du canon en matériau isolant et d'autre part, le film isolant et le projectile. En cherchant à se détendre, le plasma va découper le projectile puis le pousser dans le fût du canon. La tension de charge des condensateurs définit l'énergie délivrée dans le fusible et donc disponible pour la mise en vitesse du projectile. Lors des essais menés à l'ENSMA, nous avons effectué des mises en vitesse jusqu'à 1250 m/s.

Pour que la mesure de vitesse soit correcte, elle doit être corrigée d'un indice qui dépend de la fenêtre utilisée [16]. Ceci est dû au changement d'indice lors du passage du choc dans la fenêtre (cf. annexe A4). Cette correction prend la forme suivante :

$$v' = nv \quad (2.16)$$

Où v' est la vitesse mesurée de l'interface échantillon/fenêtre
 n est l'indice de correction de la fenêtre, il découle du changement d'indice de réfraction dans la fenêtre lors du passage du choc.
 v est la vitesse réelle de l'interface échantillon/fenêtre

Pour mesurer la correction d'indice pour une fenêtre donnée, la méthode la plus simple consiste à effectuer un impact symétrique. Dans ce type d'expérience, un projectile dont la face avant est plane est mis en vitesse et vient impacter une cible également plane constituée du même matériau. Le fait de faire un impact plan permet de s'approcher au maximum du cas d'un choc unidimensionnel et donc d'un cas simple. Lors de ces expériences, on mesure par une technique quelconque la vitesse de vol de l'impacteur juste avant l'impact. On mesure ensuite la vitesse de l'interface impacteur/cible à l'aide d'un dispositif interférométrique fonctionnant à la longueur d'onde où l'on cherche à établir l'indice. A partir de l'équation 2.3, on établit que pour un impacteur et une cible composée du même matériau, la vitesse de l'interface doit être égale à la moitié de la vitesse de vol de l'impacteur. On connaît donc a priori cette vitesse, et comme on la mesure, la comparaison entre mesure et résultat attendu fournit la correction à apporter à la mesure, c'est-à-dire la correction d'indice. La Figure 2.11 présente dans le plan $P-u$ les polaires de choc (eq. 2.1) pour la cible et l'impacteur et le point fourni par l'équation 2.3, où V est la vitesse de vol de l'impacteur.

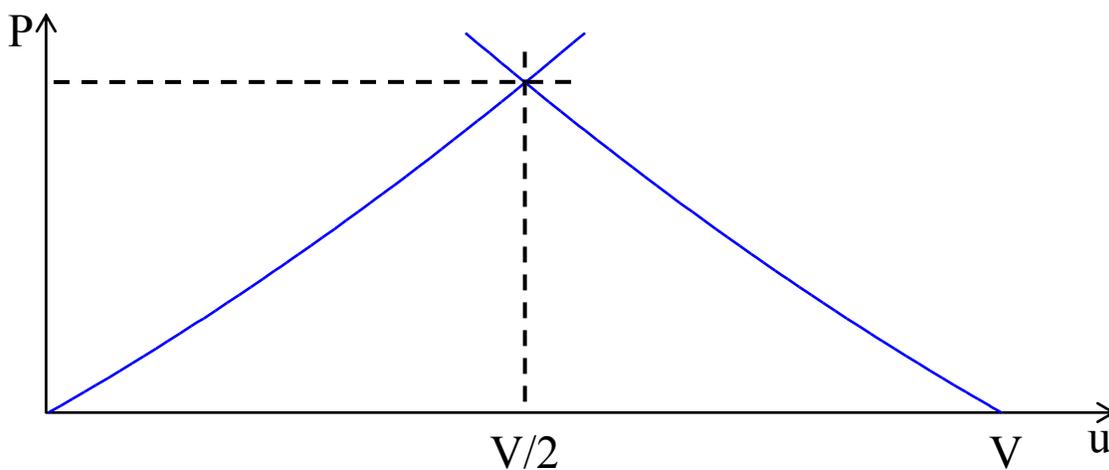


Figure 2.11 : Représentation dans le plan $P - u$ d'un impact symétrique

On constate également sur cette figure que si le choc est toujours soutenu en face arrière de la cible, la vitesse de surface libre est également égale à V .

Cependant n'ayant pas la possibilité de mener une campagne de mesures dédiées qui nécessiterait la mise en œuvre d'impacts symétriques, nous avons choisi d'utiliser les résultats issus de la littérature pour la correction d'indice dans la fenêtre de verre sodocalcique. Trois études [17-19] ont été réalisées pour étudier la variation d'indice sous choc du verre sodocalcique, variation qui permet de définir la correction de vitesse adéquate. Ces trois études ont été réalisées à 532 nm. Elles s'accordent sur une correction de vitesse quasi linéaire en dessous d'une vitesse matérielle mesurée de 800 m/s avec un facteur de correction de l'ordre de 1,1137. Seules deux des études concernent le domaine de vitesses supérieures à cette valeur. Alexander [18] préconise alors une correction qui fait intervenir la puissance 2,6 de la vitesse matérielle là où Gupta *et al.* [19] préconisent l'usage de la même correction qu'en dessous de 800 m/s. Jusqu'à 2000 m/s, la différence entre les deux corrections proposées reste cependant faible avec un écart de l'ordre du pourcent. Nous avons donc choisi d'utiliser un facteur de correction de 1,1137 pour nos essais ; en effet la majorité des tirs de caractérisation ont été réalisés à des vitesses inférieures à 800 m/s. A défaut de mesures disponibles pour d'autres longueurs d'onde, on utilisera cette correction pour toutes nos mesures de vitesse y compris celles à une longueur d'onde différente de 532 nm, comme c'est par exemple le cas pour la VH. Deux essais ont été réalisés dans la même configuration (vitesse d'interface de l'ordre de 1450 m/s) avec dans un cas une mesure de vitesse par VISAR et dans l'autre une mesure par VH. La vitesse mesurée par VH est de 5% plus faible que celle mesurée par VISAR. L'approximation d'absence de variation d'indice du verre entre 532 nm et 1550 nm est donc raisonnable.

Dans le cadre de nos mesure d'impact de projectile sur des fenêtres en verre dont le principe est présenté au début de cette sous partie, nous avons obtenu des vitesses matérielles à l'interface projectile/verre supérieures à 730 m/s pour les tirs réalisés avec notre générateur de choc par vol de plaque et inférieures à 560 m/s à l'aide du canon électrique de l'ENSMA. Ces vitesses ont systématiquement été mesurées à l'aide d'un dispositif VISAR fonctionnant à 532 nm. La Figure 2.12 présente les points expérimentaux obtenus en incluant la correction proposée par Gupta (losanges bleu et rouge) et les polaires de choc utilisées pour représenter le comportement de notre verre.

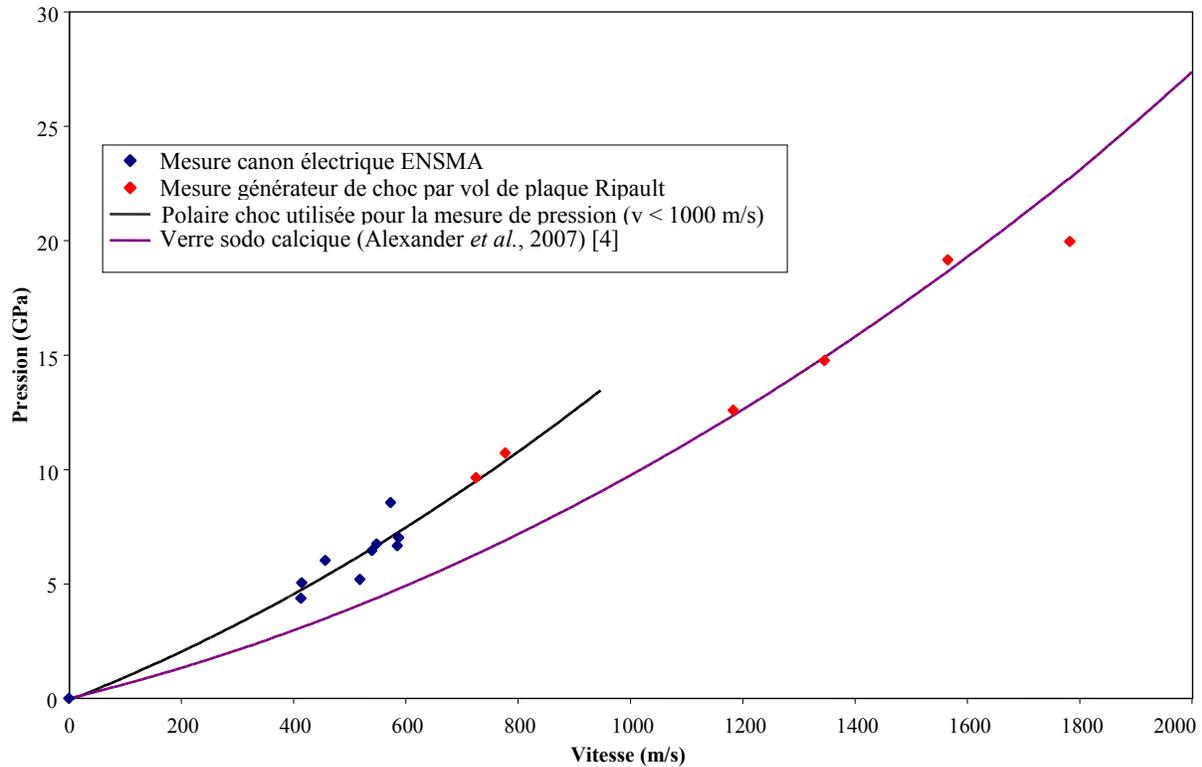


Figure 2.12 : Proposition de polaire de choc à partir de points expérimentaux pour notre verre.

A des vitesses inférieures à 1000 m/s, nos points sont en bon accord avec ceux mesurés par Millett *et al.* [15] et avec ceux présentés par Marsh [13]. Pour des vitesses matérielles supérieures à 1000 m/s, nos points sont en accord avec ceux présentés par Marsh [13] et ceux mesurés par Dremin *et al.* [14], et ils se trouvent proches des polaires proposées par Alexander *et al.* [4] et Grady *et al.* [11]. En conséquence, pour une vitesse matérielle supérieure à 1000 m/s, on calculera la pression à partir de la polaire de choc proposée par Alexander *et al.* [4] (eq. 2.15). A une vitesse inférieure à 1000 m/s en revanche, on utilisera la polaire ayant les caractéristiques suivantes : $\rho_0 = 2500 \text{ Kg/m}^3$, $C_0 = 3743 \text{ m/s}$, $s = 1,44$. Cette polaire représentée en noir dans la Figure 2.12 est en effet plus à même de décrire le comportement observé en dessous de 1000 m/s. Ce choix implique un changement de pente dans la polaire de choc du verre. Ce comportement a déjà été observé et décrit [20], il a fait l'objet d'études poussées et s'explique par un phénomène de densification irréversible du verre sous choc [21].

2.6. Caractérisation des chargements avec générateur à impact de plaque

La première étape de la caractérisation du générateur de choc consiste à étudier l'envol des projectiles. Cela doit permettre de connaître la vitesse d'impact, de calculer la distance de vol nécessaire pour optimiser cette vitesse et d'estimer la forme du projectile à l'impact. Pour cela, on effectue des mesures de mise en vitesse de la plaque ainsi qu'une visualisation transverse de cette dernière. A partir de ces mesures, on peut étudier la reproductibilité du temps de fonctionnement du générateur de choc ainsi que celle de la vitesse stabilisée de la plaque. A partir de la vitesse, et du déplacement qui s'en déduit, on peut mesurer la distance au bout de laquelle la vitesse du projectile est stabilisée et donc la distance minimale à parcourir avant l'impact. Ceci définit la longueur minimale de l'espaceur. On limite par ailleurs au plus juste cette longueur de manière à éviter que le projectile se déforme en vol. Pour chaque configuration, nous avons réalisé la mesure de la mise en vitesse, avec un dispositif VISAR ou un système VH. Pour certaines configurations, nous avons également effectué cette mesure une seconde fois pour mesurer l'écart de temps au début de la mise en vitesse et la différence de vitesse stabilisée. Ce type de test donne un ordre de grandeur des décalages pouvant intervenir d'un tir à l'autre et permet donc d'estimer la reproductibilité de fonctionnement du générateur de choc à vol de plaque. Enfin, nous avons réalisé une série de visualisations transverses de la découpe d'une plaque d'aluminium par HMX (à densité $1,45 \text{ g/cm}^3$). Cette mesure a permis d'estimer la courbure du projectile.

La Figure 2.13 présente deux courbes de mises en vitesse obtenues successivement pour la configuration PETN1/Zn $500 \mu\text{m}$. Chaque courbe se compose de deux parties, la phase de croissance de la vitesse qui présente une allure typique des mises en vitesse par explosif où les allers-retours sont bien visibles et une deuxième phase où la vitesse se stabilise, phase pendant laquelle on souhaite impacter l'échantillon.

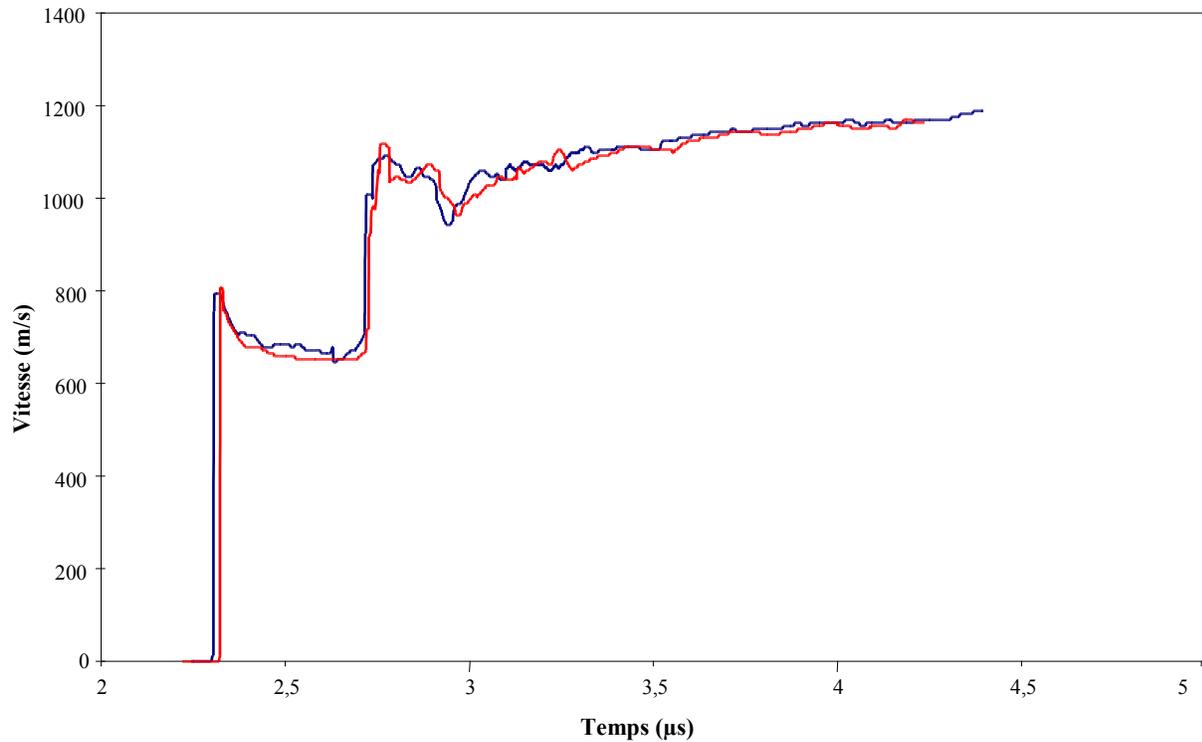


Figure 2.13 : Courbes de vitesse mesurées pour deux tirs successifs de la configuration PETN1/Zn 500 μm . L'écart au début de la mise en vitesse est de 17 ns et la vitesse stabilisée est de 1170 m/s avec un écart de 2 m/s.

La Figure 2.14 présente dans le plan $x - t$ la phase d'accélération du projectile par les allers-retours successifs d'onde.

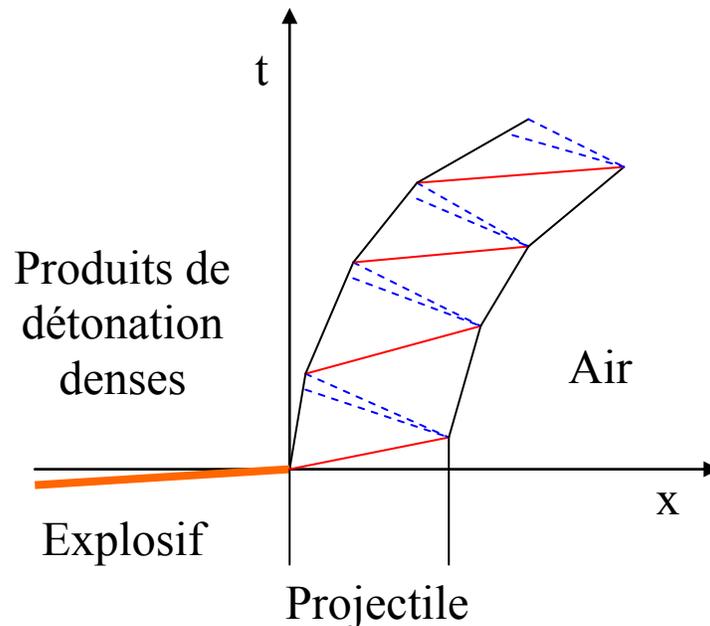


Figure 2.14 : Représentation dans le plans $x - t$ de la mise en vitesse d'un projectile par explosif.

L'onde de détonation incidente (en orange) est transmise sous forme de choc (en rouge) dans le projectile et le met en vitesse. Ce choc se réfléchit en détente (en bleu pointillé) lors du débouché en face avant. Cette détente en traversant le projectile va à son tour augmenter la vitesse du projectile. Elle se réfléchit en choc sur les produits de détonation de l'explosif en débouchant en face arrière du projectile. Ce choc augmente encore la vitesse en traversant le projectile. Ces allers-retours se répètent en s'amortissant jusqu'à ce que le projectile soit à l'équilibre mécanique et ait atteint sa vitesse stabilisée.

On note sur la Figure 2.13 une bonne reproductibilité au niveau de la vitesse stabilisée atteinte par le projectile ainsi qu'une reproductibilité correcte en termes de temps de fonctionnement du relai d'explosif. L'incertitude sur le délai de fonctionnement du laser est de l'ordre de la nanoseconde. D'après la mesure, l'incertitude sur le délai de fonctionnement du générateur de vol de plaque est de l'ordre de 10 ns. Ceci signifie qu'un tir de référence permet de faire l'ensemble des réglages nécessaires pour utiliser une configuration donnée en situation de mesure. La vitesse stabilisée est cependant inférieure à la prédiction du modèle de Gurney. Comme ce modèle ne tient pas compte de l'énergie dissipée par la découpe et la déformation du projectile, on en déduit que pour cette configuration, cette énergie est non négligeable devant celle convertie en énergie cinétique du projectile. De ce fait, la pression de choc réellement appliquée sera moindre que celle calculée dans le prédimensionnement.

Ces mesures ont permis de choisir un espaceur adapté pour chaque configuration. En effet en intégrant la vitesse on obtient le déplacement du projectile en fonction du temps et ainsi la distance à parcourir avant qu'il n'atteigne sa vitesse stabilisée. Dans la majorité des cas, un espaceur de 1 mm est suffisant pour permettre la mise en vitesse du projectile. On limite par ailleurs la longueur des espaceurs afin de réduire les déformations pendant le vol. A partir des données obtenues et de la polaire de choc du verre, on recalcule, à partir des équations 2.1 à 2.8, la pression de choc pour les vitesses stabilisées réellement mesurées. On obtient ainsi une limite basse de pression de choc accessible avec ce dispositif de 5 GPa et non pas 9 comme prédit par le modèle de Gurney. Un second générateur de choc reste nécessaire pour couvrir la gamme de pression 0 à 5 GPa.

La Figure 2.15 présente les visualisations transverses effectuées pour la configuration HMX 1,45/Al 300 μ m à différents instants après la détonation de l'explosif. Pour réaliser chacune de ces images, un tir a été réalisé et les valeurs de déplacement et de temps par rapport à

l'émergence du choc ont été mesurées par VISAR. Les produits de détonation sont confinés dans la bague qui est fermée à l'extrémité par le projectile. En cherchant à se détendre (vers la gauche sur les clichés), ils vont mettre en vitesse le projectile. De gauche à droite, on observe le déplacement de plus en plus prononcé du projectile à mesure qu'il se met en vitesse. Sur le dernier cliché (1^{er} cliché en partant de la droite), la déformation induite par les produits de détonation est suffisante pour entraîner la découpe du projectile de sa plaque d'origine, le jet de couleur blanche est composé de produits de détonation qui s'échappent par l'ouverture. A partir de ce moment, les produits de détonation continuent de pousser le projectile mais commencent également à le contourner en poursuivant leur détente.

On note que la partie centrale du projectile reste à peu près plane et que la courbure du projectile ne devient importante que sur ses bords. On note également que le projectile ne semble avoir qu'un mouvement de translation, c'est-à-dire que la surface avant du projectile reste verticale, perpendiculaire à la direction de déplacement. La région plane au centre du projectile a un diamètre d'environ 3,5 mm. Ceci implique que le choc généré lors de l'impact sur l'échantillon cible sera plan sur un diamètre proche de 3,5 mm dans cette configuration. Plus généralement, nous avons constaté que le projectile demeure plan sur au moins 2 mm de diamètre quelle que soit la configuration utilisée.

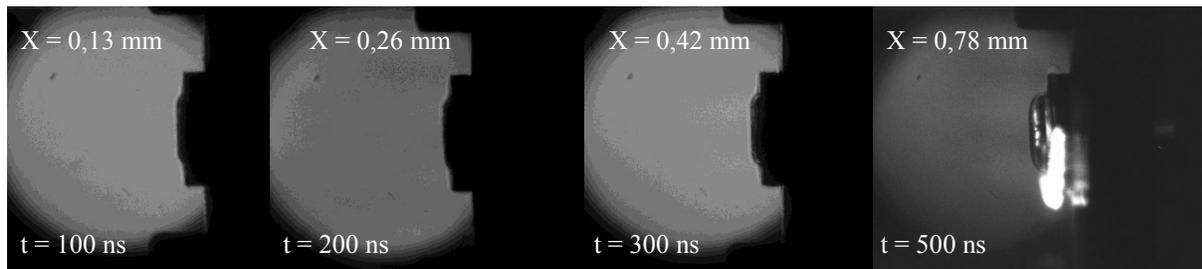


Figure 2.15 : Visualisation transverse à l'aide d'une caméra rapide de la mise en vitesse d'un projectile d'aluminium de 300 µm d'épaisseur par un relai de HMX 1,45. Le temps de pose pour chaque image est de 20 ns.

Nous avons ensuite mesuré la vitesse à l'interface échantillon/fenêtre de confinement à l'aide d'un système VH. Ces mesures avaient d'une part pour but de mesurer précisément le temps d'émergence du choc, et d'autre part, de déterminer la pression de choc expérimentale, connaissant la polaire de choc de la fenêtre de confinement (cf. §2.5). Elles fournissent de plus la forme temporelle du profil de choc et les temps de maintien de la pression pour les différentes

configurations. La Figure 2.16 présente la mise en vitesse de l'interface échantillon/fenêtre de confinement pour une configuration PETN1/Zn 500 μm avec un échantillon de 400 μm et une fenêtre de confinement en verre sodo-calcique. A partir de cette mesure, on déduit le temps de maintien pendant lequel le matériau est dans un état choqué avec une pression stable (temps noté τ_2 sur la Figure 2.3), ici 91 ns. On déduit également la pression de choc à partir de la vitesse mesurée sur le plateau (ici 670 m/s), en tenant compte de la correction d'indice optique du verre et de sa polaire de choc. Pour ce tir, cette pression de choc est 6,5 GPa.

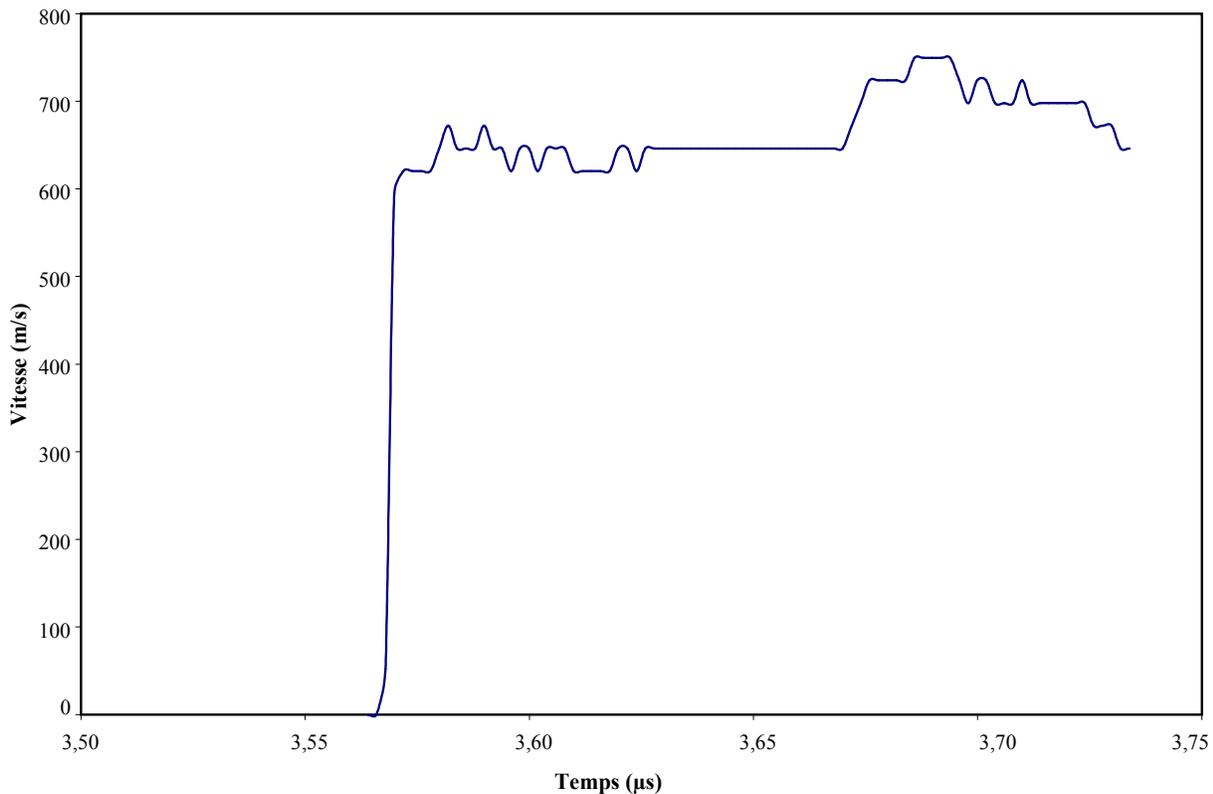


Figure 2.16 : Mesure par VH de la vitesse de l'interface échantillon/verre dans une configuration PETN1/Zn 500 μm .

Nous avons de plus comparé nos résultats expérimentaux à des simulations obtenues à l'aide d'un code hydrodynamique interne au CEA. Ces simulations ont été réalisées en géométrie 2D axisymétrique avec une description lagrangienne. Le verre composant la fenêtre est modélisé par un comportement hydrodynamique établi à partir d'une polaire de choc. Les autres matériaux sont régis par une équation d'état. De plus la modélisation du matériau composant le projectile comprend également un modèle d'endommagement de type contrainte de rupture. La pression

exercée par les produits de détonation sur la face arrière du projectile est obtenue à partir d'un code de calcul de thermochimie interne. Les résultats incluent la mise en vitesse de la plaque projectile par explosif, la transmission du choc dans la cible, la vitesse de l'interface échantillon/fenêtre et pression à cette même interface. La Figure 2.17 présente le résultat de la simulation pour la configuration PETN 1/Zn 500 μ m 50 ns après le débouché du choc à l'interface échantillon/verre.

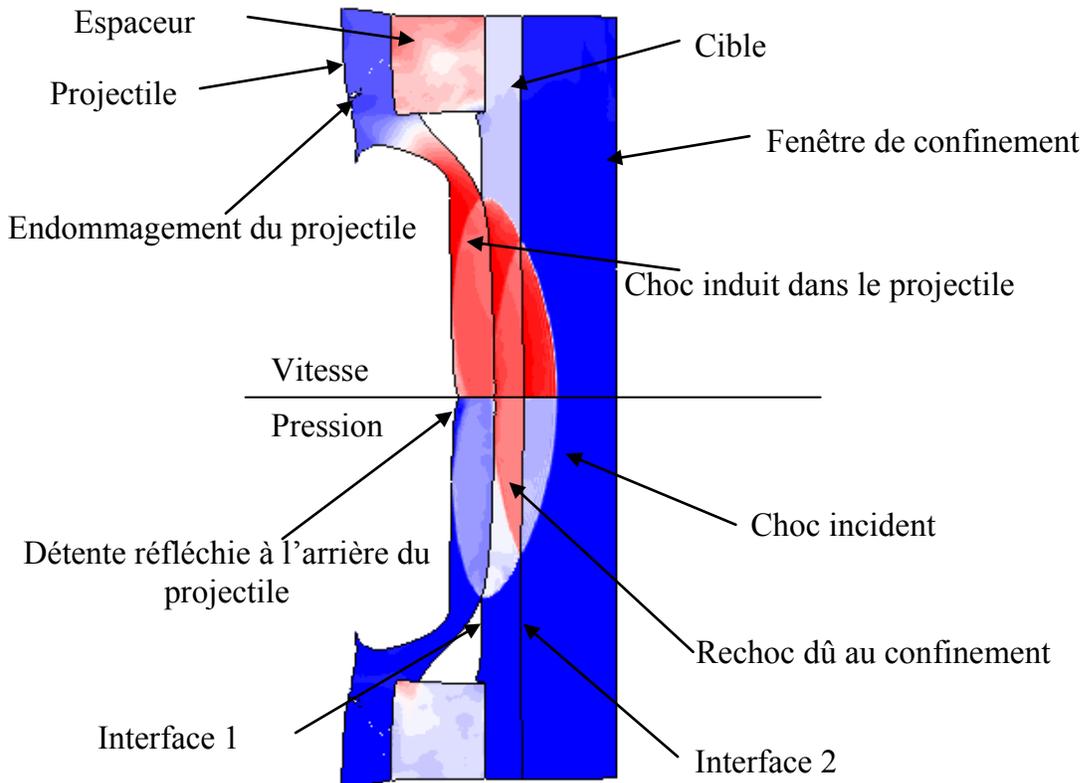


Figure 2.17 : Simulation à l'aide d'un code hydrodynamique interne au CEA de la configuration PETN1/Zn 500 μ m/TATB 400 μ m/verre. Sur la partie haute est figurée la vitesse et sur la partie basse la pression, à l'instant $t = 2,35 \mu$ s après l'amorçage de la charge. Le bleu figure des valeurs faibles ($P = 0$ GPa dans la fenêtre et l'échantillon), le rouge des valeurs élevées ($P = 8,5$ GPa dans la fenêtre et l'échantillon, $V = 550$ m/s à l'interface).

Cette figure montre qualitativement les isocontours de la vitesse matérielle axiale (moitié supérieure) et la pression (moitié inférieure). En rouge sont représentées les valeurs les plus élevées et en bleu les plus faibles. Pour visualiser les différentes ondes, on a choisi d'utiliser des échelles de couleurs différentes pour chaque composant, d'où l'absence de légende. Conformément aux prédictions théoriques 1D (cf. §2.3), on observe un choc induit dans la cible, un choc réfléchi ("rechoc") dû au confinement plus impédant que l'échantillon, une onde de choc

induite dans le projectile et par réflexion une onde de détente générée en face arrière du projectile. Cependant on note une courbure non négligeable du choc en particulier sur sa périphérie. Cette courbure est supérieure à la courbure du projectile, ce qui s'explique par la différence de vitesse entre le projectile et la vitesse supérieure du choc généré aux points d'impact. La Figure 2.18 présente ce principe de manière discrétisée pour le rendre plus visible. A l'instant t , la partie centrale du projectile, qui se déplace à la vitesse V_1 , impacte l'échantillon et génère un choc transmis qui se déplace à la vitesse $V_2 \gg V_1$. A l'instant $t + dt$, les éléments directement au contact de l'élément central (initialement en retrait de $V_1 \times dt$) impactent à leur tour et génèrent un choc qui se déplace également à la vitesse V_2 . Durant le temps dt , la tête du choc a parcouru la distance $V_2 \times dt$. L'opération se répète à l'instant $t + 2dt$. Au final, on constate que la courbure du projectile (qui se caractérise par un écart de position entre le centre et l'extérieur égal à $V_1 \times dt$) est inférieure à la courbure du choc (qui se caractérise par un écart de position entre le centre et l'extérieur égal à $V_2 \times dt$) du fait que $V_2 \gg V_1$.

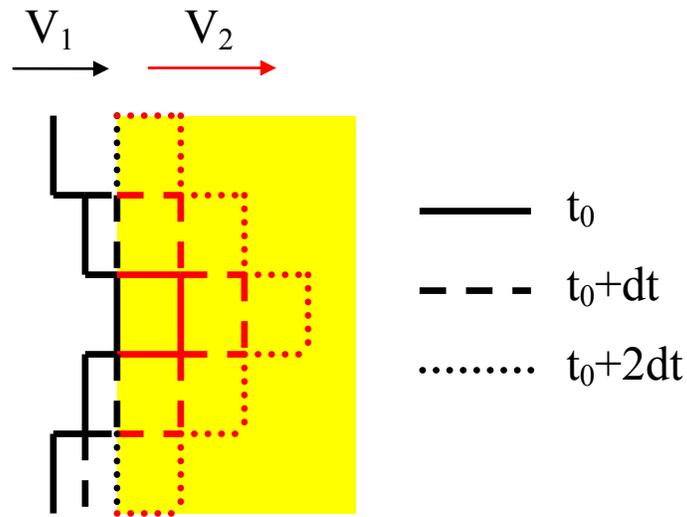


Figure 2.18 : Courbure du choc induite par un projectile courbe, représentation schématique.

La courbure reste malgré tout faible à proximité du centre de la zone choquée, du fait que la courbure du projectile dans cette région est très faible.

On note de plus sur la Figure 2.17 l'absence d'effet significatif d'ondes transmises via l'espaceur, de sorte que ces effets peuvent être négligés.

La Figure 2.19 présente la mise en vitesse simulée de l'interface échantillon/verre en fonction du rayon. L'oscillation dans le front de montée est due à un artefact numérique. On constate que la

vitesse prédite par simulation reste proche de celle observée expérimentalement (550 m/s selon la simulation contre 670 m/s pour la mesure expérimentale).

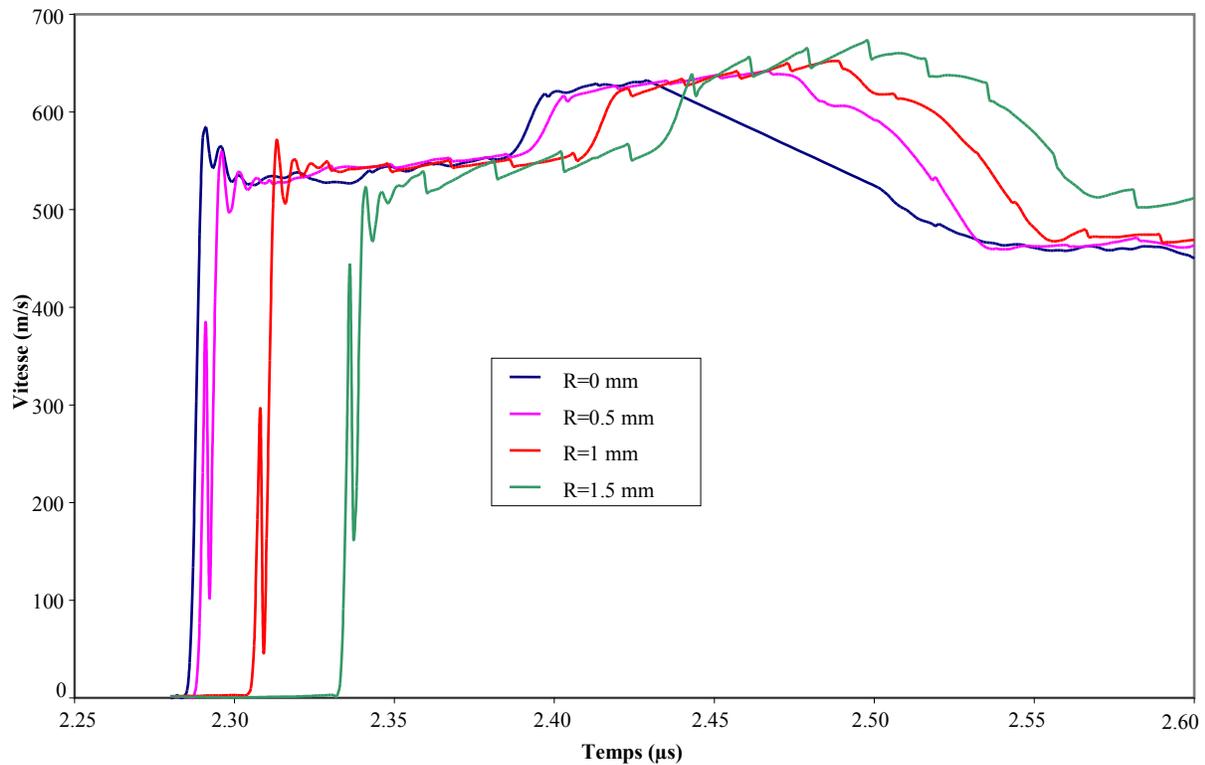


Figure 2.19 : Mise en vitesse de l'interface échantillon/fenêtre en fonction du rayon. Résultats de simulation

L'écart entre ces deux valeurs s'explique par l'usage dans le calcul de la polaire proposée par Alexander pour le verre, la détermination de la polaire pour les faibles vitesses n'étant intervenue qu'a posteriori (cf. §2.5). On note de plus que la forme générale du choc, forme du profil de pression et temps de maintien, est bien reproduite par simulation (Figure 2.19 et Figure 2.16). Cette simulation permet de plus, de calculer les effets induits par la courbure en fonction du rayon. On note que pour un diamètre inférieur à 2 mm (soit $R \leq 1$ mm) le choc émerge intégralement en moins de 20 ns (temps de montée du front d'accélération). Pour un diamètre de 1 mm ce temps tombe à 5 ns. Ceci signifie que pour une zone de 1 mm ou moins de diamètre et centrée, sondée au moins 5 ns après le débouché du choc, le choc peut être considéré comme plan, il en est de même pour la zone de rayon 1 mm avec un temps de mise en pression de 20 ns. Au-delà de ce rayon cependant la courbure du choc devient importante et l'approximation d'un

choc plan perd en validité. Ceci sera en particulier visible sur les visualisations qui couvrent une zone de diamètre 6 mm et qui seront présentées au Chapitre 4.

La caractérisation expérimentale de notre générateur de choc par vol de plaque a permis de mettre en évidence un décalage entre les prédictions du modèle de Gurney et les mises en vitesse expérimentales lorsque l'énergie nécessaire à la découpe du projectile n'est plus négligeable devant celle convertie en énergie cinétique. Dans les faits, ce générateur permet de couvrir la gamme de pression comprise entre 5 et 30 GPa.

2.7. Générateur de choc à milieu atténuateur

Pour couvrir la gamme de pression inférieure à 5 GPa, nous avons choisi d'abandonner le principe de l'impact de plaque, au profit d'un générateur à milieu transmetteur (Figure 2.20), dans lequel un tampon inerte poreux atténue une onde de choc produite par détonation avant de la transmettre à l'échantillon. Nous avons choisi cette méthode car elle a déjà été utilisée dans la littérature pour explorer des pressions comprises entre 3 et 7,5 GPa sur des échantillons de TATB pur pressés [22].

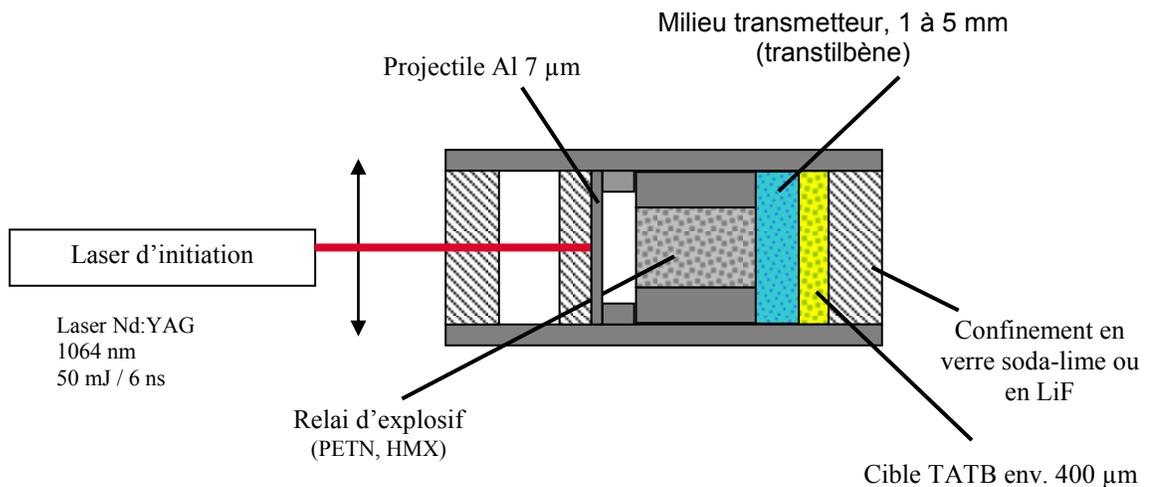


Figure 2.20 : Schéma du générateur de choc à milieu transmetteur

Ce générateur se compose de trois étages. Le premier est l'ensemble d'amorçage qui est identique à celui utilisé dans le générateur de chocs par impact de plaque. Le deuxième est l'ensemble de génération de chocs qui inclut un relai d'explosif en pentrite et une pastille de milieu atténuateur.

Le dernier est l'ensemble cible qui est identique à celui du générateur de choc par vol de plaque. L'amorçage aboutit à la mise en détonation du relai d'explosif par une transition choc-détonation. L'onde de détonation se propage dans l'explosif jusqu'à l'interface explosif/milieu atténuateur. Pour assurer l'équilibre hydrodynamique de part et d'autre de cette interface, une onde de choc est induite dans le milieu transmetteur, et une onde est réfléchiée dans les produits de détonation. L'onde de choc transmise a initialement un profil temporel proche de celui de l'onde de détonation dans l'explosif. Elle peut être décomposée en un pic initial de pression suivi d'une détente plus lente (détente de Taylor). Cette onde de choc s'atténue pendant sa propagation dans le milieu, d'autant plus que celui-ci est poreux. Un choc atténué est donc transmis dans l'échantillon de TATB. Il le traverse jusqu'à l'interface échantillon-fenêtre, où un nouveau processus de transmission/réflexion détermine l'état de l'échantillon dans la zone où sera effectuée la mesure Raman. En faisant varier l'épaisseur du milieu atténuateur, on fait varier la distance sur laquelle l'onde est atténuée et donc la pression de choc à l'interface de sortie. Au vu de la littérature, nous avons choisi comme milieu atténuateur du transtilbène en poudre pressé à 2 000 bars sous la forme de pastilles de diamètre 8 mm et de longueur variable. Le tampon ainsi créé a une masse volumique proche de $1,14 \text{ g/cm}^3$. La masse volumique du transtilbène sous forme de cristal étant $1,16 \text{ g/cm}^3$, il apparaît que ce tampon est légèrement poreux. Les propriétés dynamiques disponibles dans la littérature pour ce matériau étant très limitées et l'influence de la porosité sur le comportement étant très complexe, l'utilisation de ce générateur passera par sa caractérisation sous la forme d'un abaque établi empiriquement donnant la pression de choc et le temps de maintien en fonction de l'épaisseur du tampon atténuateur.

2.8. Caractérisation des chargements avec générateur à milieu atténuateur

Ce générateur n'ayant pas fait l'objet d'un prédimensionnement, une campagne dédiée est nécessaire pour caractériser ses performances en fonction de l'épaisseur du tampon de transtilbène. Pour cela, nous avons effectué une série de tirs où la vitesse de l'interface échantillon/fenêtre a été mesurée à l'aide d'un dispositif VH. Les épaisseurs de tampon organique utilisées pour ces essais étaient comprises entre 1 et 5 mm. Les essais ont permis de définir le profil de pression obtenu par ce générateur. La Figure 2.21 présente le profil de vitesse obtenu

pour un tampon de 1025 μm de transtilbène. Le profil se compose d'un choc initial maintenu pendant environ 50 ns, suivi d'une détente relativement lente. Aux vues de ces mesures, il est raisonnable de considérer la pression comme quasi-constante sur un intervalle de temps de l'ordre de 100 ns, largement supérieur à la durée de fonctionnement du dispositif de spectroscopie Raman et au temps de pose de notre caméra rapide qui sont de l'ordre de la dizaine de nanosecondes.

A partir de cette série d'essais, nous avons pu établir un abaque pour estimer la vitesse d'interface échantillon/fenêtre et le temps de débouché de choc en fonction de l'épaisseur du tampon de transtilbène.

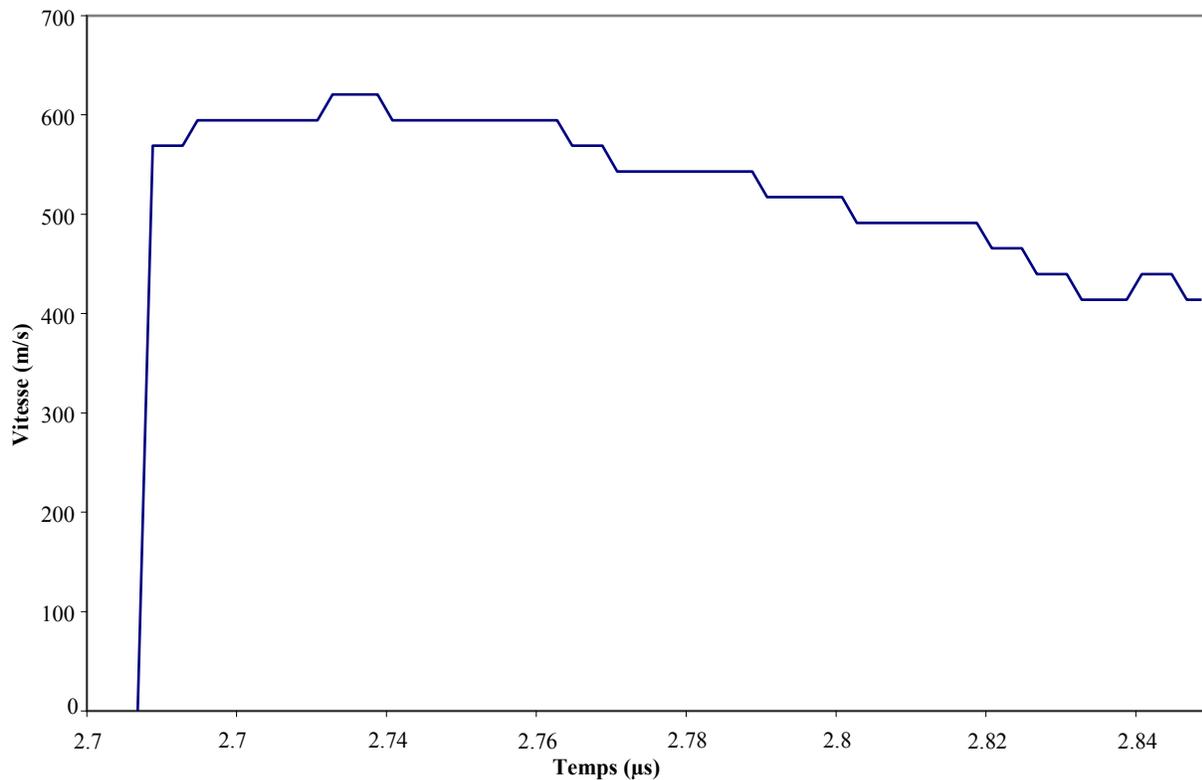


Figure 2.21 : Mise en vitesse de l'interface échantillon/verre à l'aide d'un générateur de choc à milieu atténuateur, avec un tampon de transtilbène de 1025 μm d'épaisseur.

La Figure 2.22 présente l'évolution de la vitesse d'interface maximale mesurée en fonction de l'épaisseur. On note un décrochage dans les valeurs de vitesse pour des épaisseurs inférieures à $\sim 1,5$ mm. L'origine exacte de ce phénomène n'est pas connue mais une perforation du tampon par les produits de détonation est envisageable. La Figure 2.23 présente le temps de

débouché du choc en fonction de l'épaisseur du tampon et une régression linéaire qui approxime convenablement les points expérimentaux. Ceci aboutit à une vitesse de propagation du choc dans le tampon de 3740 m/s constante en fonction de la pression de choc. A partir de ces abaques, nous avons pu définir un domaine d'usage de notre générateur et obtenir une caractérisation suffisante pour pouvoir l'utiliser avec la précision temporelle requise pour la spectroscopie Raman. Ce générateur permet de couvrir des pressions comprises entre 1 et 6 GPa. Pour obtenir des pressions inférieures à 1 GPa, il suffirait d'augmenter encore l'épaisseur du tampon, mais la gamme de pression 0 à 1 GPa ne présente pas un intérêt particulier pour notre étude. En effet, les premières traces probables de réactivité du TATB ont été observées pour des configurations d'impact complexes (impact de barreau, impact de balle, Suzan test [23]) où les pressions à l'impact sont de l'ordre de 2 GPa [24]. De plus, les phénomènes de transition choc détonation dans le TATB ne se produisent pas avant 7 GPa [2].

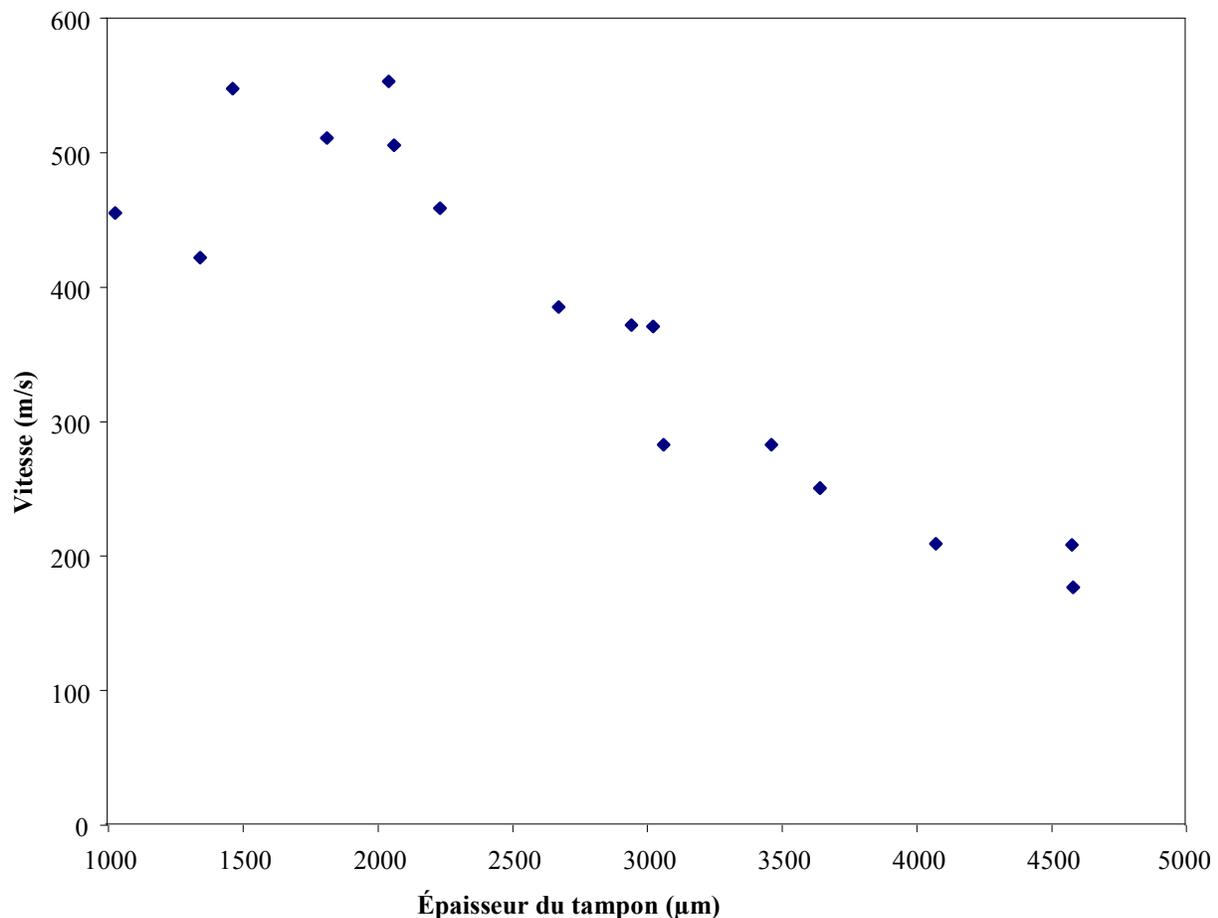


Figure 2.22 : Vitesse de l'interface échantillon/fenêtre pour un confinement en verre et un échantillon en TATB fonction de l'épaisseur du tampon de transtilbène.

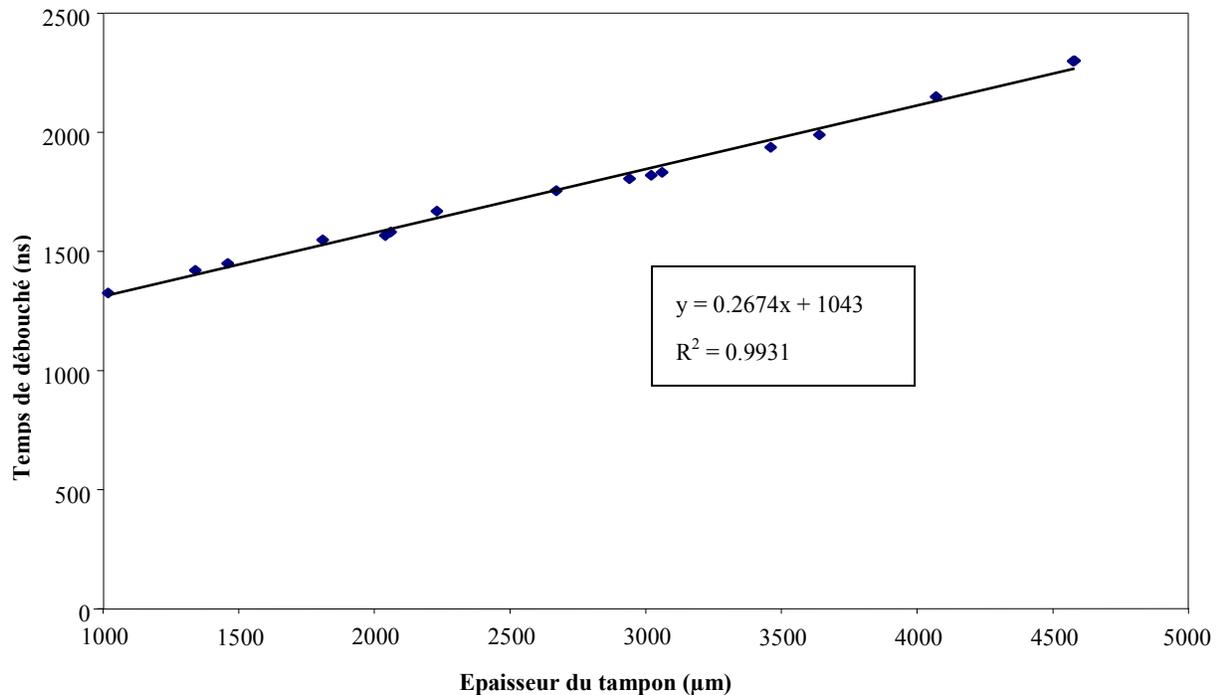


Figure 2.23 : Temps de débouché du choc à l’interface échantillon/fenêtre de confinement en verre fonction de l’épaisseur du tampon de transilbène pour un échantillon de TATB

2.9. Dispositif de spectroscopie Raman sous choc

Pour l’acquisition de spectres Raman sous choc, nous avons couplé notre générateur de chocs à un ensemble de spectroscopie Raman (Figure 2.24). Cet ensemble comporte un laser d’éclairement Nd:YAG (Coherent Surelite) doublé en fréquence à l’aide d’un cristal KDP, qui délivre des impulsions de durée 7 ns, de longueur d’onde 532 nm, et d’énergie maximale 300 mJ. Il comprend également un dispositif de focalisation et de collecte de la lumière et un spectromètre (Andor Shamrock SR-303i) de focale 0,3 m couplé à un capteur ICCD (Andor DH720) doté d’un temps de pose variable réglé à 10 ns. Ce spectromètre contient 3 réseaux, de 300, 1200 et 1800 traits / mm. Pour chaque acquisition de spectre, on choisira le réseau le mieux adapté en fonction de la plage de fréquences que l’on veut observer et de la précision de mesure voulue.

Lors du fonctionnement du dispositif de spectroscopie, le laser Nd:YAG délivre une impulsion qui est focalisée sur l’interface échantillon / fenêtre de confinement. La tache obtenue a un diamètre de l’ordre de 1 mm. L’énergie déposée sur la tache est limitée à 15 mJ du fait de la photosensibilité du TATB, qui se dégrade sous l’effet d’une exposition lumineuse intense [25-28]. La lumière diffusée par la surface est collectée et collimatée par une lentille biconvexe de

diamètre 40 mm et de focale 100 mm. Elle traverse ensuite un filtre notch (filtre coupe bande dont la bande de coupure est très fine) de diamètre 50 mm avec une coupure à 532 nm avec une incidence normale pour maximiser la coupure. Ce filtre permet de ne conserver que la lumière issue de la diffusion Raman sur l'échantillon en coupant la lumière issue de la diffusion Rayleigh. Le faisceau est ensuite refocalisé par une lentille biconvexe de focale 100 mm et de diamètre 40 mm dans une fibre optique qui achemine la lumière jusqu'au spectromètre. La lumière est ensuite diffusée sur le réseau du spectromètre choisi selon le type d'observation voulue, puis collectée par le capteur ICCD sur un temps de pose de 10 ns.

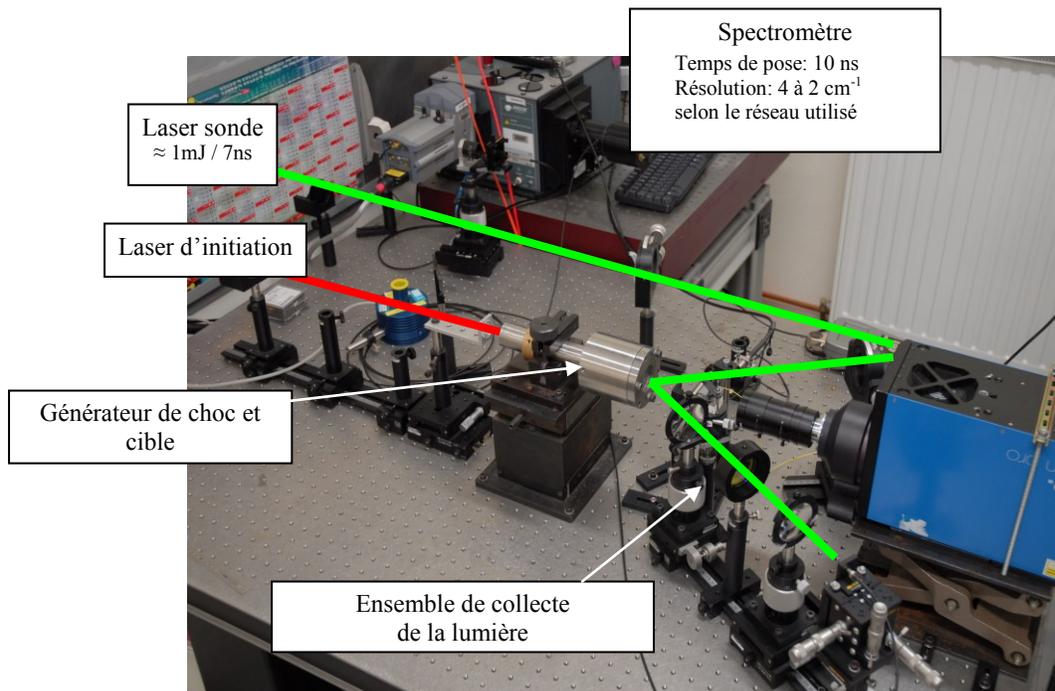


Figure 2.24 : Dispositif expérimental de spectroscopie Raman sous choc

Pour calculer la résolution théorique de notre spectromètre, qui est dans une configuration Czerny-Turner (Figure 2.25), on utilise les formules suivantes :

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{10^6 \cos \beta}{k.n.L_B} \quad (2.17)$$

$$\sin \alpha + \sin \beta = 10^{-6} k.n.\lambda \quad (2.18)$$

$$D = \beta - \alpha \quad (2.19)$$

Où : $\frac{d\lambda}{dx}$ est la dispersion linéaire dans le plan focal du spectromètre, c'est-à-dire sur le capteur de sortie, en nm / mm

β , l'angle de diffraction

k , l'ordre de diffraction

n , la densité de traits du réseau en traits / mm

L_B , la longueur focale du spectromètre en mm

λ , la longueur d'onde centrale sur laquelle est réglé le spectromètre en nm

D , l'angle de déviation du spectromètre, constante dépendant de l'appareil

d_c , la dimension d'un pixel du capteur sur l'axe horizontal du plan focal du spectromètre en mm.

Les grandeurs L_B et D sont des données fournies par le constructeur du spectromètre. Dans notre cas, L_B vaut 0,303 m et D vaut 0,134 rad. Par ailleurs, on travaille dans le cadre de cette expérience au premier ordre de diffraction c'est-à-dire avec une valeur de k égale à 1.

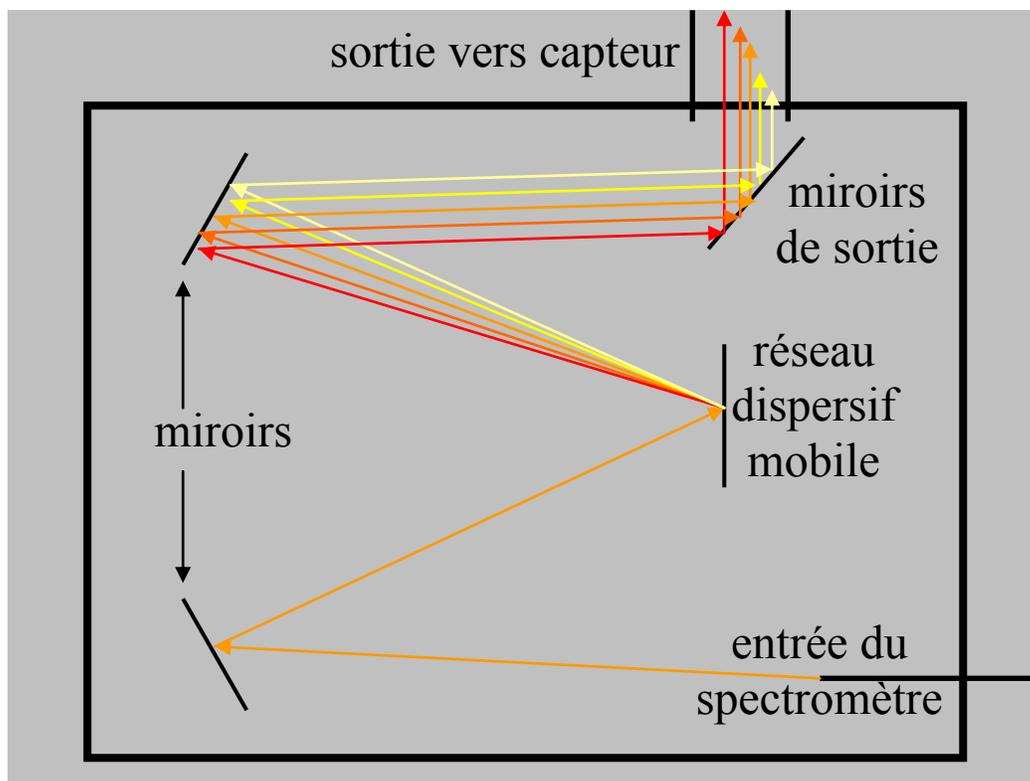


Figure 2.25 : Spectromètre avec une architecture Czerny-Turner

A partir de la dispersion linéaire sur le capteur et de la taille des pixels du capteur, on peut définir la largeur spectrale couverte par un seul pixel comme suit :

$$p = \frac{d\lambda}{dx} d_c \quad (2.20)$$

Où d_c est la taille d'un pixel

p est la largeur spectrale d'un pixel (précision)

La résolution se définit comme la différence minimum de valeur associée à deux informations pour qu'elles soient considérées comme non unique, c'est-à-dire dans notre cas la différence de longueur d'onde entre deux photons pour que ceux-ci ne soient pas perçus comme une seule tache par le capteur. On montre que cette valeur est égale à deux fois la précision p (cf. Annexe A5). A partir de la résolution en nm, on calcule celle en cm^{-1} en fonction du réseau utilisé et de sa position. On obtient alors les résolutions données dans le Tableau 2.2 pour un éclairage à 532 nm en fonction des différents réseaux et de leur positionnement.

Tableau 2.2. Résolution du dispositif en fonction de la configuration

Configuration	Précision en nm	Résolution en cm^{-1}
Réseau 300 traits / mm centré à 532 nm	0,41	14
Réseau 1200 traits / mm centré à 560 nm	0,08	3
Réseau 1800 traits / mm centré à 550 nm	0,04	1,5
Réseau 1800 traits / mm centré à 566 nm	0,04	1,5

Lors des mesures, l'acquisition a été faite sur la partie Stokes du spectre Raman à l'aide des réseaux 1200 traits/mm et 1800 traits/mm. Le premier permet d'acquérir la majorité du spectre du TATB. Le second permet de faire des mesures plus précises sur des zones d'intérêt.

L'une des difficultés de la réalisation de spectre Raman sous choc tient à l'aspect très bref de la nature de la sollicitation. L'acquisition durant 10 ns, le résultat obtenu est la moyenne de l'intensité reçue par le capteur pendant ces 10 ns. De plus, notre échantillon n'est éclairé par le laser sonde que pendant 7 ns. De ce fait, la moyenne faite par le capteur comprend 3 ns de noir (sauf bruit du capteur) qui ne contribue pas au résultat de la mesure et 7 ns de mesure utile. La durée réelle de mesure est alors de 7 ns, ce qui est ainsi notre résolution temporelle. La répétition de l'expérience à différents instants après le choc permet de connaître l'évolution temporelle du spectre Raman au passage du choc et dans les instants qui suivent.

2.10. Analyse des spectres Raman

Pour effectuer la mesure des modes de vibration présents dans le spectre Raman, il est nécessaire de faire un traitement du signal recueilli. Le spectre comprend une ligne de base et des raies associées aux modes de vibration. La ligne de base est un bruit de fond dû à de la diffusion à 532 nm sur l'échantillon (diffusion Rayleigh) qui n'est pas complètement filtrée. Le traitement commence donc par la suppression de cette ligne de base. On approxime ensuite chaque raie à l'aide d'une fonction de type Gauss-Lorentz, c'est-à-dire par la somme d'une gaussienne et d'une lorentzienne dont les moyennes sont identiques (pseudo fonction de Voigt). On peut alors déduire la position de la raie, qui est la valeur moyenne de la fonction Gauss-Lorentz, l'intensité, qui est la valeur maximale de la fonction, et la largeur à mi-hauteur qui correspond à la largeur spectrale de l'ensemble des points dont la valeur d'intensité est supérieure à la moitié de l'intensité maximale. Les différentes étapes de cette analyse sont présentées dans la Figure 2.26.

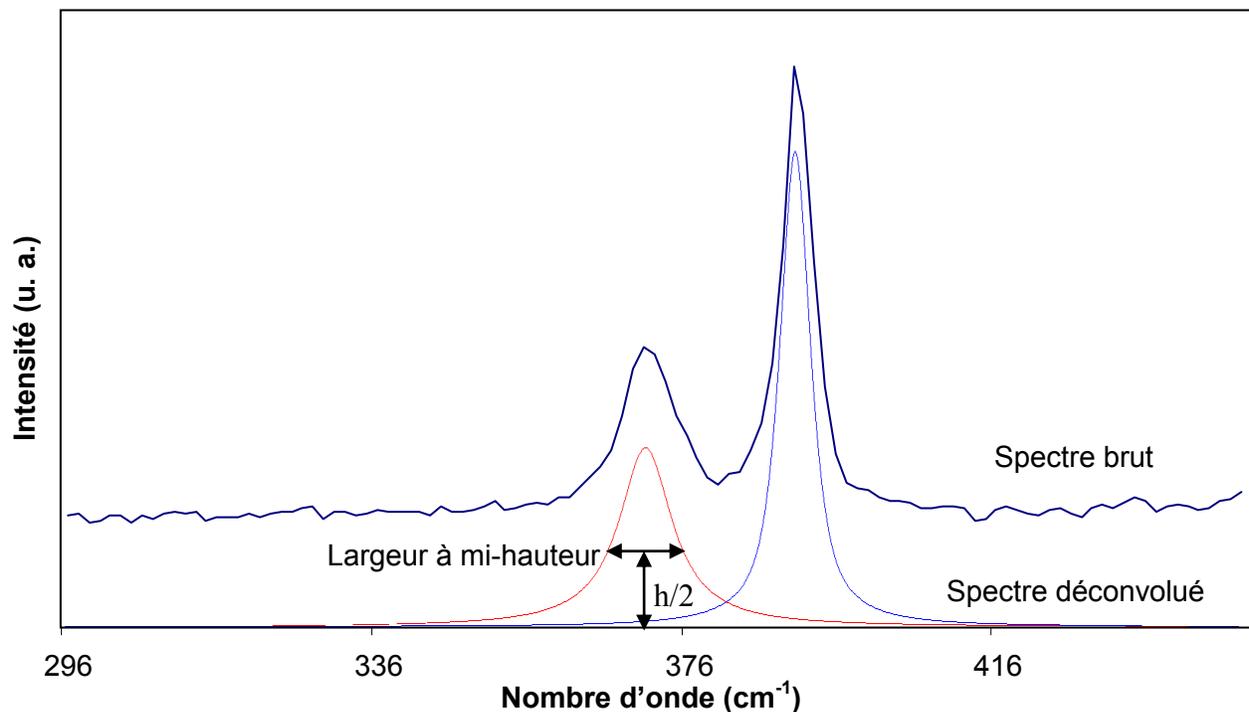


Figure 2.26 : Présentation des différentes étapes du traitement du spectre Raman.

2.11. Visualisations sous choc

Pour effectuer des visualisations sous choc de l'interface échantillon-fenêtre observée 'de face' à travers la fenêtre, nous utilisons deux dispositifs différents (Figure 2.27). Pour la réalisation d'images intégrales de l'échantillon, nous disposons d'une caméra rapide (PCO Dicam Pro, ICCD 1280 x 1024 pixels de $6,7 \times 6,7 \mu\text{m}$) qui permet de réaliser une ou deux images avec un temps de pose de 20 ns. Les deux images doivent être séparées par un temps de 960 ns pour des clichés de 20 ns et au minimum de 500 ns quelle que soit la durée des clichés. En conséquence, on se limite à l'usage de la première image, la seconde étant trop décalée dans le temps.

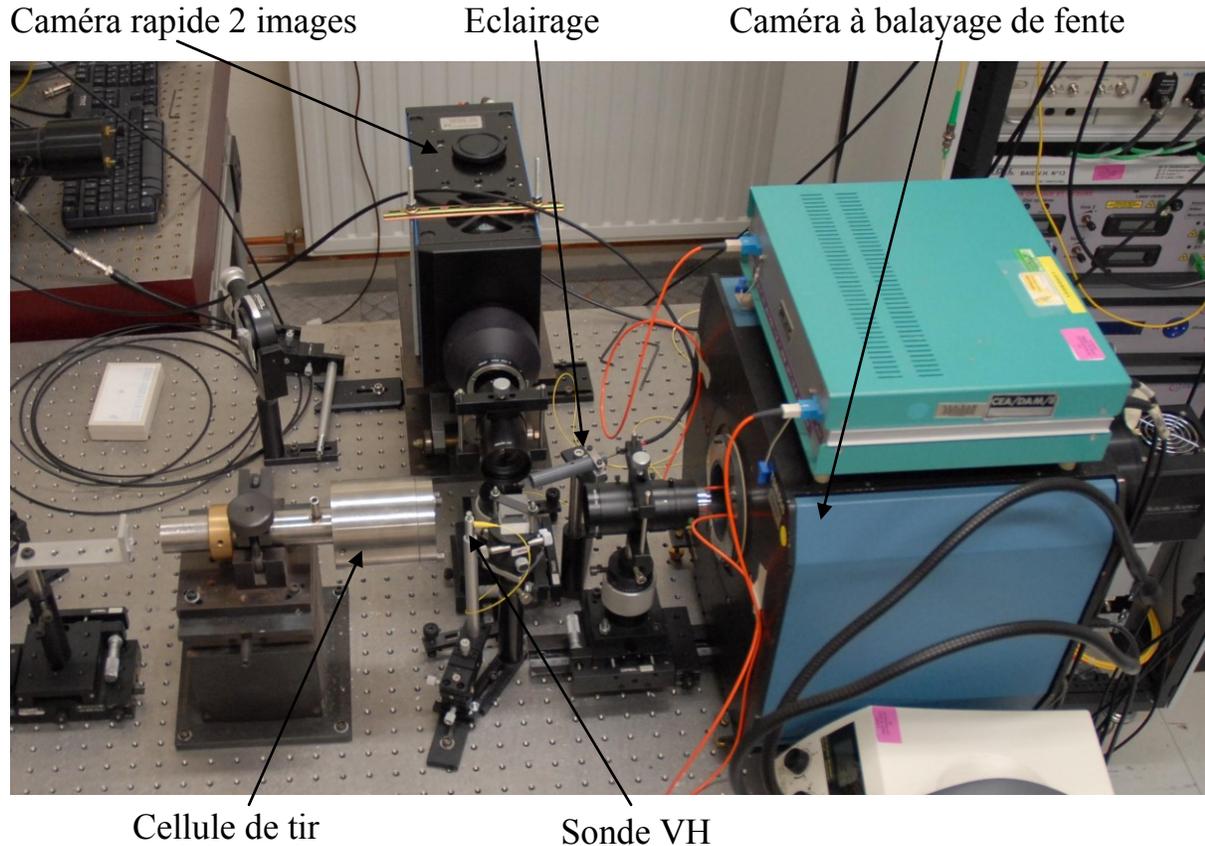


Figure 2.27 : Montage de visualisation sous choc disposant de 2 voies de mesure. Une voie avec une caméra rapide à image intégrale et une voie avec une caméra à balayage de fente

Pour la visualisation résolue en temps, nous utilisons une caméra à balayage de fente (Thomson-CSF TSN 506 N) associée à un capteur ICCD (Imagestar 9000) de 3056×3056 pixel

(pixel de $12 \times 12 \mu\text{m}$) qui permet de produire un cliché sur lequel on observe l'évolution temporelle d'un diamètre de l'échantillon. De manière générale, les clichés ont une durée de 900 ns à 1 μs . Pour éclairer la scène, nous disposons de deux sources de lumière. La première est un flash photographique qui émet en lumière blanche pendant une durée de 625 μs . La seconde source est un laser à colorant (BMI AL. 152 SI modifié) qui délivre une impulsion à 596 nm de 60 μJ pendant 50 μs . Cette seconde source est plus intense que le flash mais a une plage spectrale beaucoup plus limitée.

Lorsque nous réalisons une mesure en spectroscopie Raman, nous pouvons simultanément réaliser facilement un type de visualisation en parallèle (Figure 2.28).

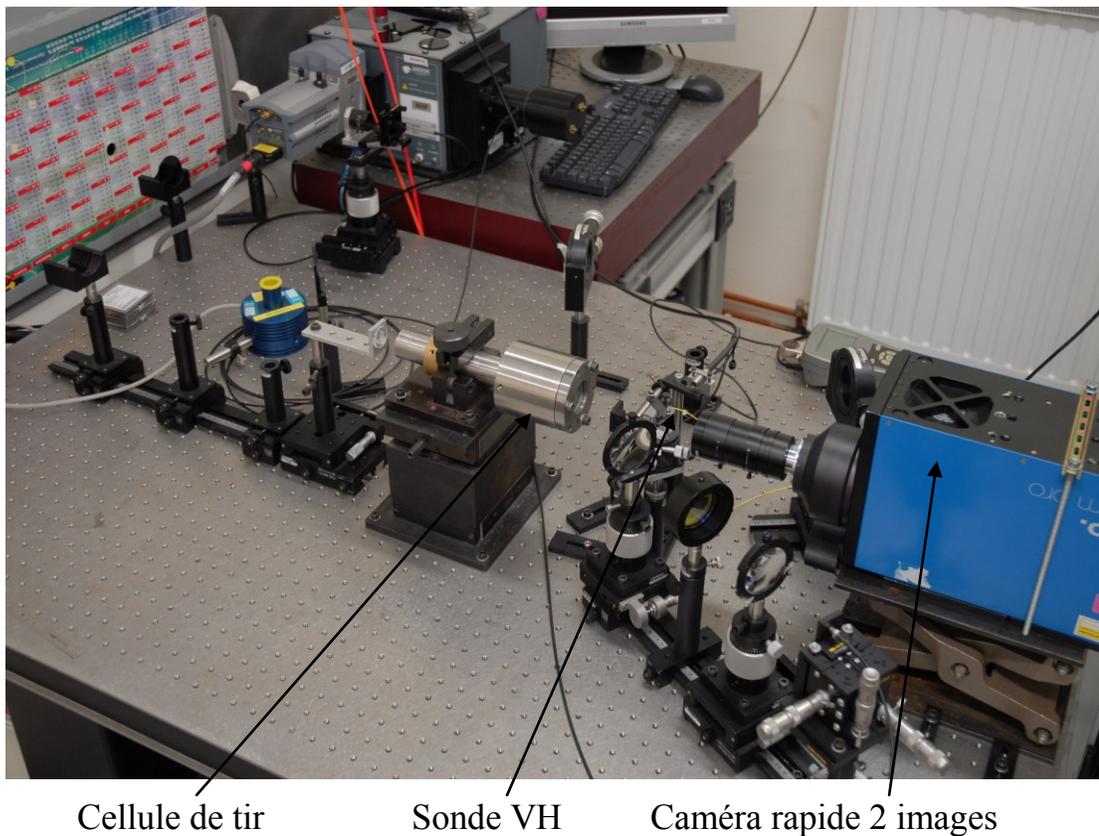


Figure 2.28: Montage de spectroscopie Raman avec une voie de visualisation en image intégrale simultanée

Dans ce cas, on choisit entre la caméra à image intégrale et la caméra à balayage de fente. Pour des raisons d'encombrement la caméra à balayage de fente est dans ce cas un Optoscope SC 40

associé à un capteur CCD (Anima PX 40, 1390 x 1024 pixels de 22,5 x 22,5 μm). Ceci implique une résolution légèrement inférieure du fait que ce capteur est plus petit et dispose de moins de pixels que celui de la TSN 506 N.

2.12. Rappel sur les caméras à balayage de fente

Une caméra à balayage de fente (CBF) est un dispositif qui permet d'observer au travers d'une fente l'évolution temporelle d'un phénomène se propageant dans l'espace. Il existe deux types de CBF, les CBF optomécaniques et les CBF optoélectroniques que nous avons utilisées. Le principe de fonctionnement d'une CBF optoélectronique est décrit Figure 2.29.

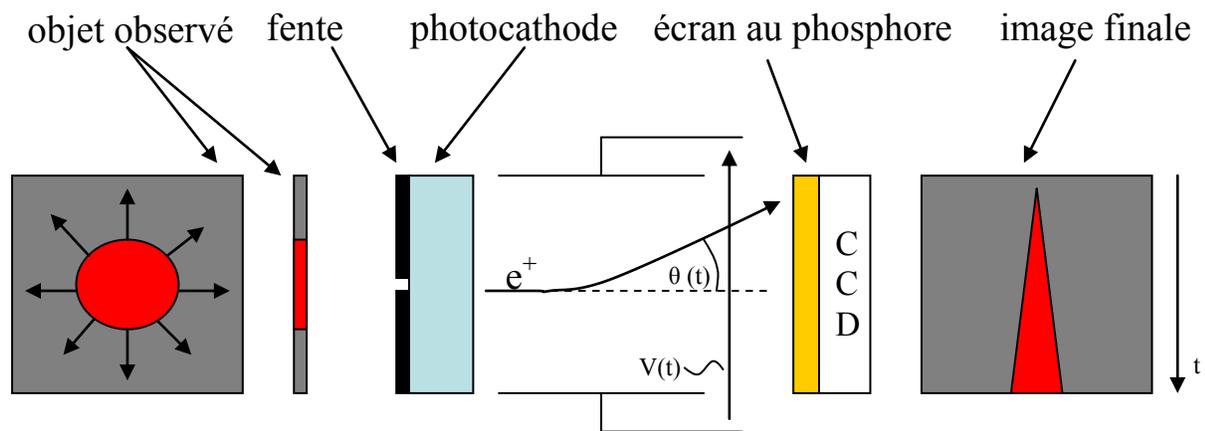


Figure 2.29 : Principe de fonctionnement d'une caméra à balayage de fente optoélectronique.

Supposons que l'on observe une surface (en gris à gauche) sur laquelle un front s'étend de manière circulaire avec le temps (cercle rouge). On projette l'image de cet objet sur une fente à l'aide d'un dispositif optique (objectif photographique, jeu de lentille, ...). L'image est alors en partie occultée par la fente et on ne conserve qu'une tranche de l'image. Les photons collectés impactent ensuite une photocathode générant ainsi un flux d'électrons qui passe ensuite dans un champ électrique $V(t)$ généré par deux électrodes. Le champ électrique $V(t)$ induit une déviation des électrons d'un angle $\theta(t)$. Les électrons impactent ensuite un écran phosphoré ce qui entraîne l'émission de photons. Ceux-ci sont immédiatement captés par un capteur CCD qui fournit une image.

En faisant varier le champ $V(t)$ dans le temps, on fait également varier l'angle $\theta(t)$ et donc la position à laquelle les électrons impactent l'ensemble écran phosphoré / capteur CCD.

Lors du fonctionnement, on applique un champ électrique $V(t)$ tel que la variation de position d'impact des électrons sur le capteur en fonction du temps soit linéaire.

On obtient alors un cliché sur lequel la tranche de l'image observée défile avec le temps selon un axe parallèle au champ $V(t)$ (cliché de droite).

La résolution temporelle d'un tel dispositif se calcule de la manière suivante :

$$r = e_f / v_b \quad (2.21)$$

Où r est la résolution théorique

e_f est la largeur de la fente (exprimée en μm)

v_b est la vitesse de balayage au niveau du capteur (exprimée en $\mu\text{m/ns}$)

Cependant, pour obtenir la résolution réelle on doit également tenir compte du fait que le capteur se compose de pixels. Elle s'exprime sous la forme :

$$R = (E(e_f / e_p) + 1) \times e_p / v_b \quad (2.22)$$

Où $E()$ est la fonction partie entière

e_p est la taille d'un pixel dans le sens de balayage

Ce calcul donne par exemple pour des images réalisées avec une fente de $100 \mu\text{m}$ à une vitesse de balayage de l'ordre de $40 \mu\text{m/}$ à l'aide de la CBF TSN 506, le capteur se composant de pixels de $12 \mu\text{m} \times 12 \mu\text{m}$, une résolution de $2,7 \text{ ns}$.

2.13. Dispositif de spectroscopie Raman sous pression statique

Pour comprendre l'évolution du spectre Raman du TATB sous choc, il est utile de connaître et de comprendre son évolution sous pression statique. Pour cela, une expérience a été

réalisée au laboratoire. Cette expérience fait appel à une cellule à enclumes diamant pour la mise sous pression statique et à un dispositif de spectroscopie Raman.

La cellule à enclumes de diamant (CED) se compose de deux diamants, d'un joint métallique percé et d'un dispositif de mise en pression (Figure 2.30). L'échantillon est inséré dans le trou percé dans le joint métallique. Les deux extrémités de ce trou sont ensuite fermées par les diamants qui sont taillés de manière à présenter une face plane à l'échantillon. Leur face extérieure est également plane et de grande surface. Le diamant inférieur est fixe par rapport au bâti alors que le diamant supérieur est lié à une partie mobile. Lors de la mise en pression, on exerce un effort sur cette partie mobile, et du fait de l'équilibre du dispositif, le bâti va exercer une force identique de même direction mais de sens contraire. La géométrie des diamants va permettre de concentrer ces forces, exercées initialement sur une large surface, sur leur surface intérieure qui, elle, est très faible (de l'ordre de quelques milliers de μm^2). De cette manière il est possible d'atteindre des pressions élevées (plusieurs centaines de GPa) au niveau de l'échantillon. L'échantillon utilisé se présente sous la forme d'un cylindre de quelques dizaines à quelques centaines de microns de diamètre et de quelques dizaines de microns d'épaisseur. Les diamants étant transparents, il est possible de faire des mesures optiques au travers comme par exemple de la spectroscopie Raman.

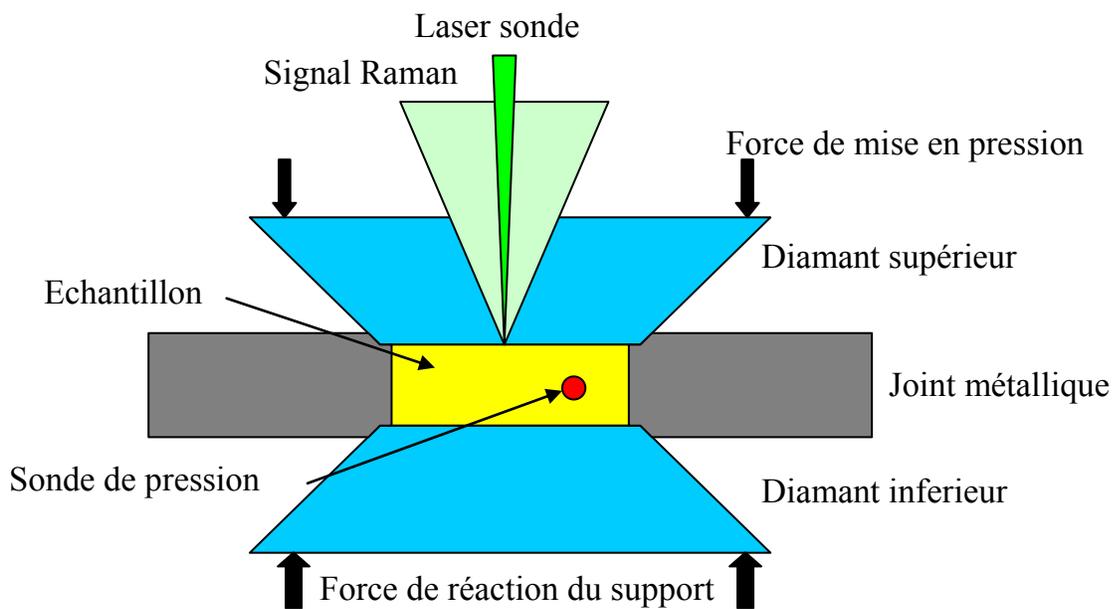


Figure 2.30 : Dispositif de spectroscopie Raman en CED

Pour mesurer la pression, on place une sonde dans l'échantillon. Cette sonde est habituellement un cristal de rubis [29-31] ou de samarium [32]. Ces matériaux présentent la particularité d'être fluorescents lorsqu'ils sont éclairés à l'aide d'un laser adapté. La lumière qu'ils réémettent par fluorescence a une longueur d'onde qui dépend de la pression à laquelle ils sont soumis. D'autres matériaux fluorescents peuvent également être utilisés comme sonde. Les diamants de la cellule ont également été proposés comme sonde de pression. En effet, le signal Raman qui peut en être obtenu dépend de la pression et a fait l'objet de calibration en fonction de la pression [33, 34].

L'ensemble de spectroscopie Raman comporte un laser sonde continu à 532 nm. Le signal Raman est collecté en réflexion et analysé à l'aide d'un spectromètre disposant d'un réseau de 1800 traits/mm. Le logiciel de traitement permet de "recoller" plusieurs spectres acquis à la même pression mais pour des positions différentes du réseau à condition que le recouvrement des spectres soit suffisant.

L'acquisition sous pression statique présente l'avantage de ne pas nécessiter de résolution temporelle dans l'acquisition des spectres. Il est donc possible d'augmenter la durée d'acquisition d'un spectre et ainsi de produire des spectres de grandes qualités. La seule contrainte relative au TATB est sa photosensibilité.

A l'aide de cette méthode, l'évolution du spectre Raman du TATB sous pression statique a pu être étudiée [1, 35, 36]. Les résultats ainsi obtenus pourront être comparés à ceux obtenus sous choc (cf. Chapitre 3).

2.14. Bibliographie

1. Hébert, P., Bouyer, V., Rideau, J., Doucet, M. et Terzulli, L. P., *Raman spectroscopy study of laser-shocked TATB-based explosives*, Shock Compression of Condensed Matter - 2011, Chicago, Illinois, USA, pp. 1585 - 1588 (2011).
2. Belmas, R., *La transition choc-détonation dans les explosifs solides hétérogènes*, Rapport Technique No. CEA-R-6021, CEA / Le Ripault, Direction des applications militaires, département des explosifs (2003).
3. Tarver, C. M., Chidester, S. K. et Nichols, A. L., *Critical conditions for impact- and shock-induced hot spots in solid explosives*, J. Phys. Chem. **100**, pp. 5794 - 5799 (1996).

4. Alexander, C. S., Chhabildas, L. C. et Templeton, D. W., *The Hugoniot elastic limit of soda-lime glass*, Shock Compression of Condensed Matter - 2007, Waikoloa, Hawai'i, USA, pp. 733 - 738 (2007).
5. Barker, L. M., *Laser Interferometry in Shock-Wave Research*, Exp. Mech. **12**, pp. 209 - 215 (1972).
6. Barker, L. M. et Hollenbach, R. E., *Laser Interferometer for Measuring High Velocities of any Reflecting Surface*, J. Appl. Phys. **43**, pp. 4669 - 4675 (1972).
7. Barker, L. M. et Schuler, K. W., *Correction to Velocity-per-Fringe Relationship for VISAR Interferometer*, J. Appl. Phys. **45**, pp. 3692 - 3693 (1974).
8. Barker, L. M., *The Accuracy of VISAR Instrumentation*, Shock Compression of Condensed Matter - 1997, Amherst, Massachusetts, USA, pp. 833 - 836 (1997).
9. Mercier, P., Benier, J., Azzolina, A., Lagrange, J. M. et Partouche, D., *Photonic doppler velocimetry in shock physics experiments*, J. Phys. IV **134**, pp. 805-812 (2006).
10. Mercier, P., Bénier, J., Frugier, P. A., Contencin, G., Veaux, J., Lauriot-Basseuil, S. et Debruyne, M., *Heterodyne velocimetry and detonics experiments*, 28th International Congress on High-Speed Imaging and Photonics, Canberra, Australia, SPIE Proceedings **7126** (2008).
11. Grady, D. E. et Chhabildas, L. C., *Shock-wave properties of soda-lime glass*, 14th U.S. Army Symposium on Solid Mechanics, Myrtle Beach, South Carolina, USA, pp. 29 - 38 (1995).
12. Asay, J. R. et Shahinpoor, M., *High-Pressure Shock Compression of Solids*, dans *Shock Wave and High Pressure Phenomena* Springer Science & Business Media, New York, **Vol. 1**, (1993)
13. Marsh, S. P., *LASL Shock Hugoniot Data*. University of California Press, Berkeley, California, USA (1980).
14. Dremin, A. N. et Adadurov, G. A., *The Behavior of Glass Under Dynamic Loading*, Sov. Phys. - Sol. State **6**, pp. 1379 - 1384 (1964).
15. Millett, J. C. F., Bourne, N. K. et Rosenberg, Z., *Measurements of strain in a shock loaded, high-density glass*, Shock Compression of Condensed Matter - 1999, Snowbird, Utah, USA, pp. 607 - 610 (2000).
16. Barker, L. M. et Hollenbach, R. E., *Shock-wave studies of PMMA, fused silica, and sapphire*, J. Appl. Phys. **41**, pp. 4208 - 4226 (1970).

17. Dandekar, D. P., *Index of refraction and mechanical behavior of soda lime glass under shock and release wave propagations*, J. Appl. Phys. **84**, pp. 6614 - 6622 (1998).
18. Alexander, C. S., *Index of refraction of shock loaded soda-lime glass*, Shock Compression of Condensed Matter - 2009, Melville, USA, pp. 1431 - 1434 (2009).
19. Gupta, Y. M., Shock Compression of Condensed Matter - 2013, Seattle, Washington, USA, Présentation orale (2013).
20. Lopatin, C. M., Bless, S. J. et Brar, N. S., *Dynamic Unloading Behavior of Soda Lime Glass*, J. Appl. Phys. **66**, pp. 593 - 595 (1989).
21. De Resseguier, T., Cottet, F. et Migault, A., *A 1D model for glass dynamic behaviour under explosive loading*, Shock Compression of Condensed Matter - 1993, Colorado Springs, Colorado, USA, pp. 1071 - 1074 (1993).
22. Trott, W. M. et Renlund, A. M., *Single-pulse Raman-scattering studies of heterogeneous explosive materials*, Appl. Optics **24**, pp. 1520 - 1525 (1985).
23. Kennedy, J. E., *Impact and Shear Ignition by Nonshock Mechanisms*, dans *Non-Shock Initiation of Explosives*, édité par Asay, B. W. (Springer, Berlin, Germany), **Vol. 5**, pp. 555 - 581 (2010)
24. Dobratz, B. M. et Crawford, P. C., *LLNL Explosives Handbook, Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants*, Rapport Bibliographique No. UCRL - 52997 Change 2, Lawrence Livermore National Laboratory (1985).
25. Manaa, M. R., Schmidt, R. D., Overturf, G. E., Watkins, B. E., Fried, L. E. et Kolb, J. R., *Towards unraveling the photochemistry of TATB*, Thermochim. Acta **384**, pp. 85 - 90 (2002).
26. Owens, F. J., *Evidence of laser induced decomposition of triaminotrinitrobenzene from surface enhanced Raman spectroscopy*, Mol. Phys. **109**, pp. 2587 - 2592 (2011).
27. Peiris, S. M., Pangilinan, G. I. et Russell, T. P., *The laser-induced decomposition of TATB at static high pressure*, Shock Compression of Condensed Matter - 1999, Snowbird, Utah, USA, pp. 849 - 852 (1999).
28. Sharma, J. et Owens, F. J., *XPS Study of UV and Shock Decomposed Triamino-Trinitrobenzene*, Chem. Phys. Lett. **61**, pp. 280 - 282 (1979).
29. Barnett, J. D., Block, S. et Piermarini, G. J., *An Optical Fluorescence System for Quantitative Pressure Measurement in the Diamond-Anvil Cell*, Rev. Sci. Instrum. **44**, pp. 1 - 9 (1973).

30. Sharma, S. M. et Gupta, Y. M., *Relating the ruby R-line spectra to deformation under shock and hydrostatic loading*, Shock Compression of Condensed Matter - 1989, Albuquerque, New Mexico, USA, pp. 887 - 892 (1989).
31. Piermarini, G. J., *Diamond Anvil Cell Techniques*, dans *Static Compression of Energetic Materials*, édité par Peiris, S. M. et Piermarini, G. J. (Springer, Virginia, USA), pp. 1 - 74 (2008)
32. Datchi, F., Le Toullec, R. et Loubeyre, P., *Improved calibration of the SrB₄O₇:Sm²⁺ optical pressure gauge: Advantages at very high pressures and high temperatures*, J. Appl. Phys. **81**, pp. 3333 - 3339 (1997).
33. Baonza, V. C., Taravillo, M., Arencibia, A., Caceres, M. et Nuñez, J., *Diamond as Pressure Sensor in High-Pressure Raman Spectroscopy using Sapphire and other Gem Anvil Cells*, J. Raman Spectrosc. **34**, pp. 264 - 270 (2003).
34. Baer, B. J., Chang, M. E. et Evans, W. J., *Raman shift of stressed diamond anvils: Pressure calibration and culet geometry dependence*, J. Appl. Phys. **104**, pp. 034504 1 - 4 (2008).
35. Satija, S. K., Swanson, B., Eckert, J. et Goldstone, J. A., *High-pressure Raman-scattering and inelastic neutron-scattering of triaminotrinitrobenzene*, J. Phys. Chem. **95**, pp. 10103 - 10109 (1991).
36. Davidson, A. J., Dias, R. P., Dattelbaum, D. M. et Yoo, C. S., *"Stubborn" triaminotrinitrobenzene: Unusually high chemical stability of a molecular solid to 150 GPa*, J. Chem. Phys. **135**, pp. 174507 1 - 5 (2011).

Chapitre 3 : Résultats en Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman, qui fait partie des spectroscopies vibrationnelles, permet d'obtenir des informations sur les liaisons intra et inter moléculaires dans un matériau. Elle permet par ailleurs de suivre l'évolution de ces liaisons lors de la sollicitation du matériau (échauffement, mise sous pression, ...). Cette technique est donc tout à fait pertinente pour l'étude du comportement d'un explosif soumis à une sollicitation par choc, ce qui est une étape nécessaire pour la compréhension des mécanismes qui régissent le phénomène de transition choc/détonation.

A l'aide du dispositif expérimental décrit au Chapitre 2, nous avons étudié par spectroscopie Raman le comportement du TATB sous choc jusqu'à une pression de 30 GPa, voisine de la pression seuil avant la détonation (pic ZND ou pic de Von Neuman).

Les résultats obtenus sont présentés dans ce chapitre et comparés aux résultats disponibles dans la littérature ainsi qu'à ceux obtenus sous pression statique. Ces travaux ont fait l'objet d'une présentation à la 45th International Annual Conference of ICT [1].

3.1. Rappels théoriques sur la spectroscopie Raman

L'effet Raman a été mis en évidence en 1928 par C. V. Raman et K. S. Krishnan [2-4] et de manière indépendante par G. Landsberg et L. Mandelstam [5]. Cet effet consiste en la diffusion inélastique de la lumière par un matériau du fait de la dynamique des atomes qui le constituent. A partir de l'analyse de la lumière diffusée, on peut déduire les fréquences de vibrations des ensembles atomiques dont elle est issue. La théorie détaillée de l'effet Raman peut être trouvée dans la littérature, par exemple dans les références suivantes [6-8].

On présentera dans cette partie une approche théorique simplifiée de l'origine physique de l'effet Raman selon l'approche classique et selon l'approche quantique. On s'intéressera également à l'effet sur le spectre Raman de la pression et de la température, auxquelles est soumis un matériau choqué.

3.1.1. Approche classique du phénomène de diffusion Raman

Si l'on considère un ensemble d'atomes reliés par des liaisons chimiques au sein d'une molécule ou d'un cristal, il possède un tenseur de polarisabilité $\bar{\alpha}$. Soit Q les coordonnées

normales des atomes dans l'ensemble atomique et ν_v une fréquence de vibration de la molécule ou du cristal. Dans l'hypothèse harmonique, on peut alors écrire $\bar{\alpha}$ sous la forme :

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q \quad (3.1)$$

Avec :

$$Q = Q_0 \cos(2\pi \nu_v t) \quad (3.2)$$

Où α_{ij} est la composante ij du tenseur $\bar{\alpha}$ qui dépend des distances interatomiques
 Q est l'expression de la variation de la distance interatomique en fonction du temps t du fait de la vibration de l'ensemble atomique à la fréquence ν_v .

On considère maintenant une source monochromatique de fréquence ν_0 qui éclaire l'ensemble atomique. Cette onde est décrite par le champ électrique \vec{E} :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi \nu_0 t) \quad (3.3)$$

Dans ces conditions, le champ électrique \vec{E} induit un moment dipolaire dans l'ensemble atomique qui lui-même va induire une émission secondaire (phénomène de diffusion). Le moment dipolaire induit \vec{P} s'exprime comme suit :

$$\vec{P} = \bar{\alpha} \vec{E} \quad (3.4)$$

L'expression scalaire du champ induit P est alors :

$$P = (\alpha_{ij})_0 E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_v)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_v)t)] \quad (3.5)$$

Ainsi, l'onde électromagnétique diffusée présente trois composantes monochromatiques :

$$P_R = (\alpha_{ij})_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (3.6)$$

de même longueur d'onde que la longueur d'onde excitatrice (diffusion Rayleigh) ;

$$P_S = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_v) t) \quad (3.7)$$

à une fréquence plus faible (diffusion Raman Stokes) ;

$$P_{AS} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_v) t) \quad (3.8)$$

à une fréquence plus élevée (diffusion Raman anti-Stokes).

On constate que l'émission d'un signal Raman implique que $(\partial \alpha_{ij} / \partial Q)_0$ soit non nul et donc que la vibration associée induise une variation du tenseur de polarisabilité de l'ensemble. On constate donc qu'il est possible qu'un mode de vibration n'induisse pas d'émission Raman. Ainsi, seuls certains modes sont observables par cette technique.

3.1.2. Approche quantique du phénomène de diffusion Raman

La description classique de l'effet Raman a permis d'expliquer son origine et les fréquences auxquelles il se manifeste. Cependant, les intensités diffusées aux fréquences Stokes et anti-Stokes prédites par l'approche classique ne correspondent pas aux observations expérimentales. Pour que les résultats soient concordants, il faut recourir à une description quantique du phénomène Raman. Cette approche est décrite en détail dans de nombreux ouvrages dont ceux de Sushchinskii [7] et Placzek [8]. On se contentera ici d'une présentation qualitative de cette approche et de donner les expressions des intensités qu'elle permet de prédire.

Dans cette approche, un photon de fréquence ν_i interagit avec une molécule située dans un état fondamental E comportant schématiquement deux niveaux d'énergie vibrationnelle $v = 0$ et $v = 1$. La différence d'énergie entre ces deux états correspond à la variation d'énergie de la molécule lors de la vibration du mode associé à la fréquence ν_v . L'absorption du photon fait passer la molécule dans un état d'énergie virtuel E' en lui apportant l'énergie $h\nu_i$. La molécule réémet ensuite un photon pour revenir dans un de ces états d'énergie stables. Il existe alors deux possibilités, soit l'énergie ainsi émise est égale à l'énergie absorbée et la molécule revient à son état d'énergie d'origine (diffusion Rayleigh), soit elle émet une énergie différente et revient dans un état d'énergie stable différent de celui d'origine (effet Raman). Pour notre modèle simple, ce dernier cas peut être dédoublé. Soit la molécule est initialement à l'état $v = 0$ et revient dans l'état $v = 1$ (émission Stokes). Soit elle se trouve initialement dans l'état $v = 1$ et revient dans l'état $v = 0$ (émission anti-Stokes). Ce phénomène est représenté sur la Figure 3.1.

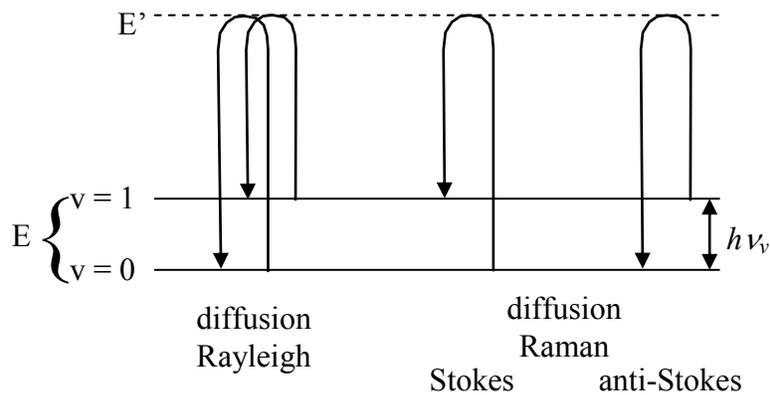


Figure 3.1 : Représentation schématique des diffusions Rayleigh et Raman

Le fait que le niveau $v = 0$ soit nettement plus peuplé que le niveau $v = 1$ dans les conditions ambiantes explique que le signal Stokes soit nettement plus intense que le signal anti-Stokes. Dans la majorité des applications, on mesure donc uniquement le signal Stokes.

L'approche quantique permet de prédire l'intensité réelle des raies Raman. Les intensités des émissions Stokes et anti-Stokes prédites par cette approche sont :

$$I_S = C_i I_0 \frac{(\nu_i - \nu_v)^4}{1 - \exp(-h\nu_v / k_B T)} \quad (3.9)$$

et

$$I_{AS} = C_i I_0 \frac{(\nu_i + \nu_v)^4}{\exp(-h\nu_v / k_B T) - 1} \quad (3.10)$$

Où C_i est une constante regroupant les termes constants autres que I_0

I_0 est l'intensité de l'onde excitatrice

ν_i est la fréquence de l'onde incidente

ν_v est le décalage de fréquence induit par l'effet Raman

On note que dans les équations 3.9 et 3.10, l'intensité diffusée par effet Raman dépend de la température et du mode de vibration à l'origine de l'interaction.

3.1.3. Mesure des spectres Raman

En pratique, un spectre Raman se compose de différentes raies dont les positions sont repérées par rapport à la position de l'onde incidente. La différence entre la position d'une raie et la position de la longueur d'onde incidente est appelée déplacement Raman (δ) et s'exprime en nombre d'onde (cm^{-1}). Il est donné par l'équation suivante :

$$\delta_{position} = \frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_d} \quad (3.11)$$

Où λ_i la longueur d'onde incidente

λ_d la longueur d'onde diffusée

Le déplacement Raman est indépendant de la longueur d'onde incidente utilisée pour générer le signal Raman.

3.1.4. Effet de la pression sur le spectre Raman

L'augmentation de la pression a pour effet d'entraîner une compression de l'ensemble atomique et de ce fait une réduction des distances interatomiques dans cet ensemble. Dans l'approximation harmonique, la fréquence de vibration d'une liaison ne dépend pas de sa longueur. Il en découle que le spectre Raman n'est pas modifié par la pression. Cependant, la fréquence de vibration de la liaison est affectée par des effets anharmoniques qui induisent une dépendance de la fréquence de vibration à la longueur de la liaison inter atomique et donc à la pression.

Sous l'effet de la pression et en l'absence d'autres phénomènes induits par la pression (changement de phase, apparition de contraintes anisotropes locales, ...), les fréquences de vibration des liaisons se déplacent vers des valeurs plus élevées.

3.1.5. Effet de la température sur le spectre Raman

L'augmentation de la température a pour effet de dilater l'ensemble atomique et donc d'allonger les liaisons interatomiques. Comme précédemment, il est nécessaire de renoncer à l'approximation harmonique pour comprendre l'effet de la température.

On montre ainsi que l'élévation de la température induit un déplacement des modes de vibration des liaisons vers des fréquences plus faibles, en l'absence d'autres phénomènes concomitants. Toutefois, cet effet est en général inférieur à celui de la pression.

L'élévation de la température a également pour effet d'induire un élargissement des raies du spectre. Ceci est dû à l'agitation thermique qui augmente avec la température et qui induit un élargissement des modes de vibration.

3.2. Spectroscopie Raman du TATB sous pression statique

Avant de réaliser des mesures de spectres Raman sous choc, l'évolution du spectre Raman du TATB en poudre a été étudiée sous pression statique au laboratoire [9]. Des mesures ont pu être effectuées jusqu'à 24 GPa, pression à partir de laquelle la fluorescence de l'échantillon était trop importante pour que les raies Raman puissent être détectées. L'évolution des modes de

vibration $\nu_{\text{s N-O}}$, $\nu_{\text{N-O}}$, $\nu_{\text{C-N}}$, δ_{NO_2} et ρ_{NO_2} est représentée sur la Figure 3.2. Dans la littérature, on attribue le mode δ_{NO_2} soit à la vibration à 832 cm^{-1} [10], soit à celle à 882 cm^{-1} [11].

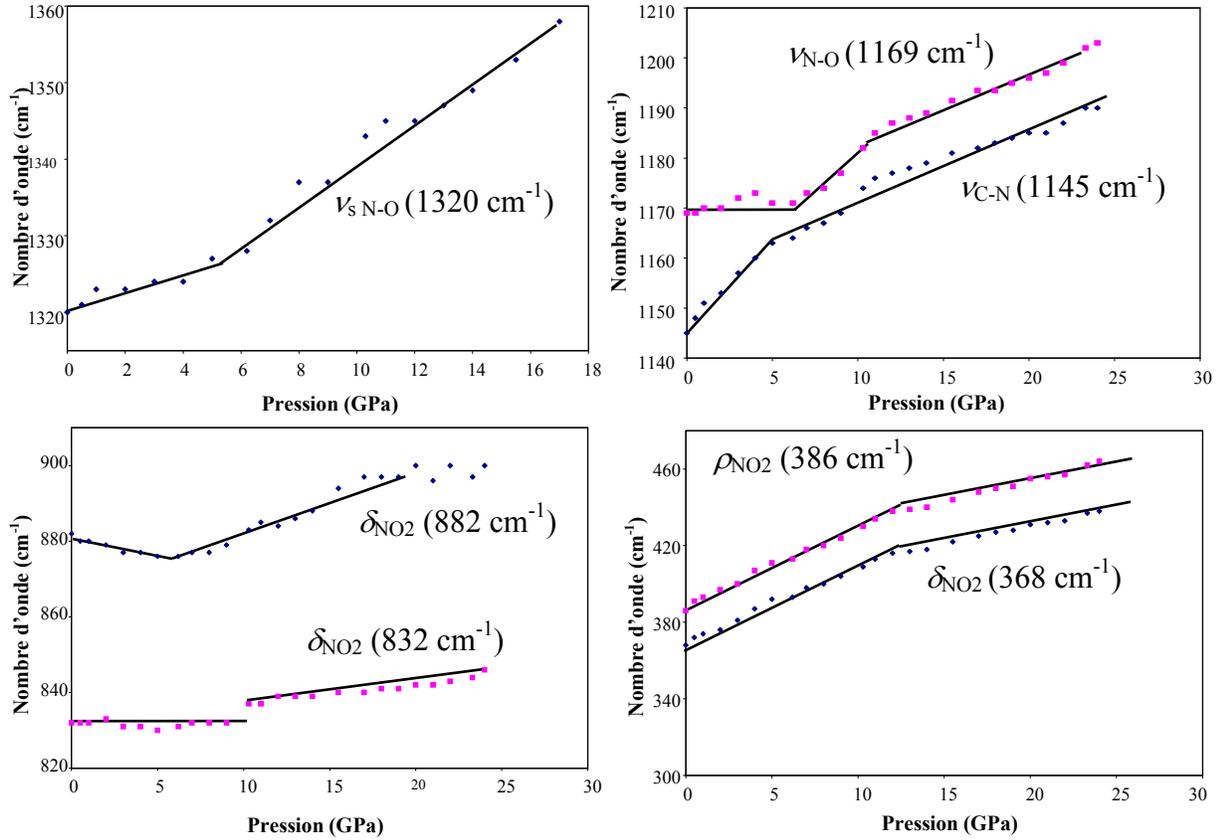


Figure 3.2 : Déplacement des principaux modes de vibration du TATB sous pression statique mesuré lors d'une étude au sein du laboratoire [9].

Dans notre étude [9], on observe que les raies à 832 et 882 cm^{-1} qui sont associées au mode δ_{NO_2} et la raie à 1169 cm^{-1} associée au mode $\nu_{\text{C-N}}$ présentent un déplacement différent de celui attendu sous pression (cf. § 3.1.3). En effet, la raie à 832 cm^{-1} présente un déplacement pratiquement nul jusqu'à 10 GPa , pression à laquelle on observe un saut de 5 cm^{-1} de son déplacement. Au-delà, la pente de son déplacement devient positive avec une pente de $0,7 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$.

La raie à 882 cm^{-1} se déplace légèrement vers les basses fréquences jusqu'à 5 GPa puis vers les hautes fréquences avec une pente positive de $1,5 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$. La raie à 1169 cm^{-1} présente un déplacement pratiquement nul jusqu'à 6 GPa . A partir de cette pression, sa pente augmente pour atteindre $1,9 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ jusqu'à 11 GPa , puis elle diminue jusqu'à $1,3 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$.

On observe également que la raie à 1145 cm^{-1} associée au mode $\nu_{\text{C-N}}$ se déplace avec une pente de $3,5\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ jusqu'à 5 GPa . A partir de cette pression, sa pente diminue pour atteindre $2,2\text{ GPa}$. On observe aussi une variation locale de la pente autour de 12 GPa .

Par ailleurs, la raie à 1169 cm^{-1} présente une forte augmentation de sa largeur à mi-hauteur jusqu'à 6 GPa avant de diminuer jusqu'à 10 GPa . La largeur à mi-hauteur de la raie à 1145 cm^{-1} ne varie pratiquement pas jusqu'à 12 GPa . A partir de 12 GPa , ces deux raies s'élargissent lentement avec la pression (Figure 3.3).

La largeur des autres raies n'évolue pas de façon significative avant 10 GPa , pression à partir de laquelle ces raies s'élargissent lentement avec la pression.

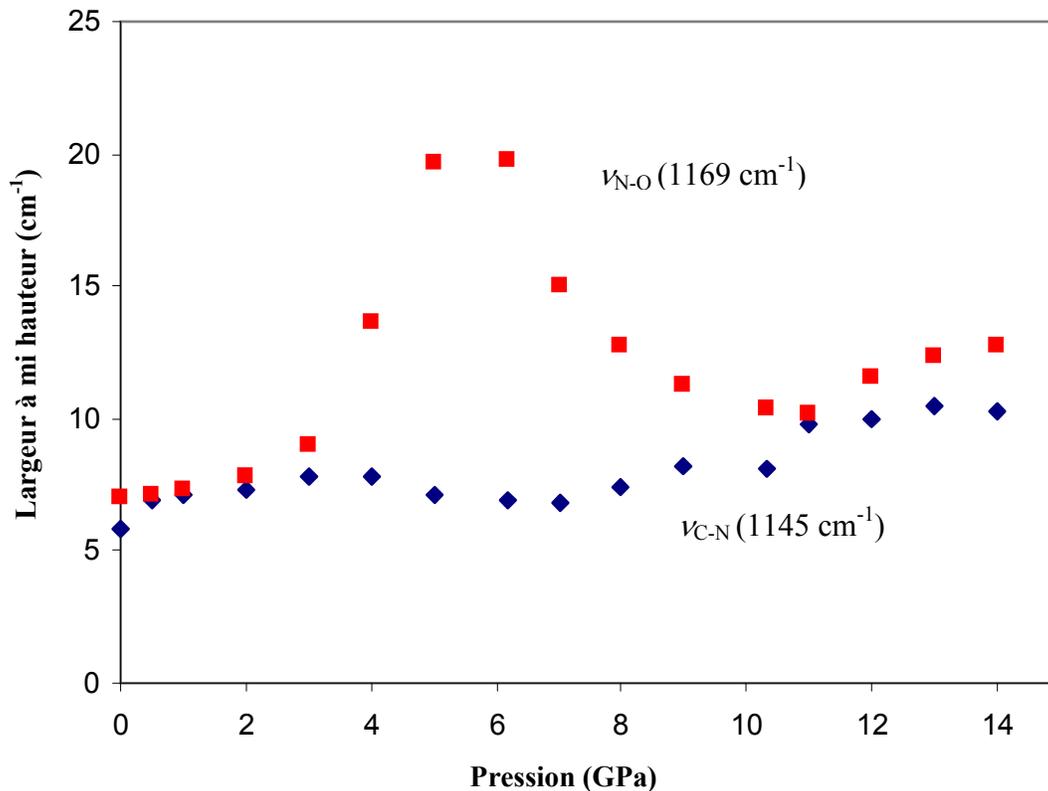


Figure 3.3 : Variation de la largeur à mi-hauteur des raies associées au mode $\nu_{\text{N-O}}$ et $\nu_{\text{C-N}}$ sous l'effet de la pression en régime statique.

Le déplacement de la raie à 1320 cm^{-1} associée au mode $\nu_{\text{s N-O}}$ présente une pente de $1,2\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ jusqu'à 5 GPa et de $2,6\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ au-delà.

Enfin, les déplacements des raies à 368 et 386 cm^{-1} présentent des pentes pratiquement parallèles. Jusqu'à 12 GPa , elles sont égales à $4,8\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, puis à $2,3\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ au-delà de cette pression.

Une expérience comparable à la notre a été menée par Satija *et al.* [11] sur des monocristaux de TATB jusqu'à 16 GPa avec un milieu transmetteur de pression composé d'un mélange méthanol/éthanol 1:4 permettant d'assurer les conditions hydrostatiques jusqu'à 8 GPa, pression à laquelle le mélange se solidifie. Les résultats de cette expérience sont présentés dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Déplacements des modes de vibration sous pression statique jusqu'à 8 GPa observés par Satija *et al.* [11]

Pression (GPa)	δ_{NO_2} (882 cm^{-1})	$\nu_{\text{C-N}}$ (1145 cm^{-1})	$\nu_{\text{N-O}}$ (1169 cm^{-1})
1	-0,8	+4,1	+0,8
2	-3,1	+8,8	+1,6
3	-4	+12,6	+1,9
4	-3,8	+16,2	+2,5
5	-3,7	+18,6	+3
6	-3,4	+21,1	+3,6
7	-3,1	+23	+5,2
8	-1,8	+25,8	+8,2

Nos résultats sont en bon accord avec ceux de Satija *et al.* qui observent des déplacements très proches des nôtres. Ils ont également observé le même comportement de la largeur à mi-hauteur de la raie à 1169 cm^{-1} .

Les déplacements des raies à 1145 et 1169 cm^{-1} et l'évolution de la largeur à mi-hauteur de cette dernière indiquent la présence d'un couplage important entre les modes $\nu_{\text{C-N}}$ et $\nu_{\text{N-O}}$ qui leur sont associés. Celui-ci augmente jusqu'à 5 GPa puis diminue au-delà. Ce couplage aboutit à un phénomène de croisement évité dans lequel ces deux modes, de symétrie identique, commencent à se mélanger.

L'évolution de ce couplage ainsi que des raies à 832, 882 et 1320 cm^{-1} s'explique par l'évolution du réseau de liaisons hydrogènes présent dans le TATB sous l'effet de la pression [11]. Ce réseau, représenté sur la Figure 3.4, est composé de liaisons hydrogènes intra et inter moléculaires affectant les groupements nitro et amino.

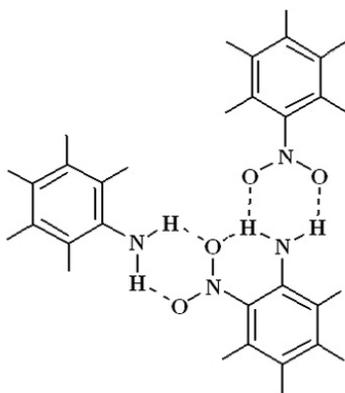


Figure 3.4 : Représentation d'un plan de molécules de TATB avec en pointillé les liaisons hydrogène.

Sous l'effet de la pression, ce réseau se renforce et induit des contraintes sur les groupements NO_2 et NH_2 qui contrebalancent les effets induits par l'augmentation de la pression. A partir de 5 GPa, les contraintes induites par la pression deviennent prédominantes et l'évolution des modes tend à devenir plus proche de l'évolution classique attendue sous pression.

On a également constaté un changement dans la pente des déplacements des raies à 368, 386, 832, 1145 et 1165 cm^{-1} qui se produit entre 10 et 12 GPa. Ce changement observé sur plusieurs raies du spectre Raman du TATB n'est pas dû à un changement de phase puisque le TATB présente une seule phase jusqu'à 28 GPa [12]. En revanche, le TATB présente un changement de compressibilité entre 8 et 10 GPa [13]. L'hypothèse avancée par Stevens *et al.* pour expliquer cette variation est un changement de la nature des liaisons entre les plans de molécule de la maille triclinique du TATB autour de 8 GPa. Ce changement induirait le passage de liaisons de type Van der Waals vers des liaisons covalentes. Cette hypothèse a cependant été rejetée par Davidson *et al.* [12] qui observent des changements similaires dans l'évolution du spectre Raman mais pas de changement de phase. Il semble donc que ce changement soit dû à un changement de compressibilité sans changement de structure du TATB.

3.3. Spectres Raman sous choc

Afin de mieux comprendre les mécanismes moléculaires mis en jeu dans un échantillon de TATB lors du passage d'un choc et pouvant conduire à son amorçage, nous avons enregistré

des spectres Raman à différentes pressions de choc. La Figure 3.5 présente les spectres Raman obtenus avant choc et pour des pressions de choc comprises entre 2,9 et 10,5 GPa. Ces spectres ont été enregistrés avec un réseau 1200 traits/mm permettant d'obtenir une résolution de 4 cm^{-1} . L'intensité des différents spectres a été multipliée pour des raisons de lisibilité. Les principaux modes de vibration du TATB sont identifiés sur le spectre de référence enregistré avant choc. On constate que l'intensité relative des pics du signal Raman sous choc diminue progressivement jusqu'à 8,5 GPa, pression au-delà de laquelle le signal disparaît totalement. L'augmentation de l'énergie déposée par le laser sonde jusqu'au seuil provoquant une dégradation mécanique du TATB par ablation n'a pas permis de faire apparaître un signal au-delà de cette pression. Cette perte de signal sera analysée en détail et interprétée au chapitre 4. La faible intensité du signal Raman sous choc et la résolution spectrale limitée rendent délicate la discrimination des modes à 368 et 386 cm^{-1} et celle des modes à 1145 et 1169 cm^{-1} . Pour l'étude de ces modes, l'usage du réseau 1800 traits/mm est nécessaire. Les spectres obtenus avec ce réseau seront présentés ultérieurement dans cette partie.

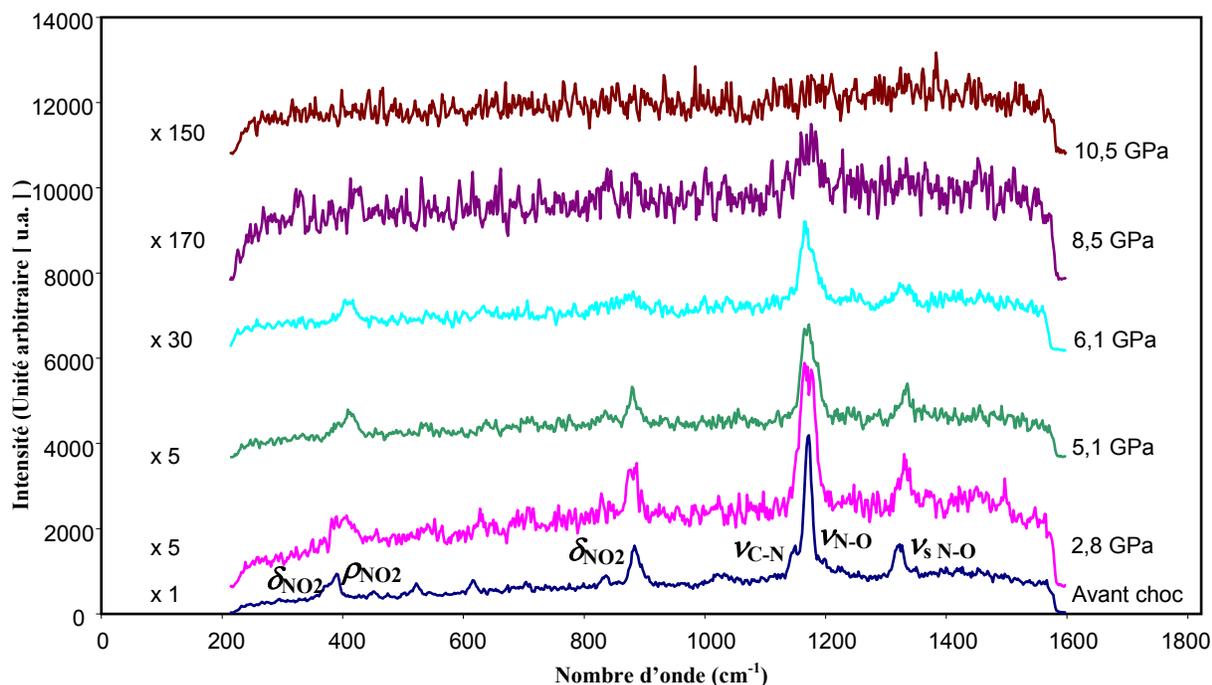


Figure 3.5 : Spectres Raman du TATB obtenus avant choc et sous choc à $P = 2,8$; $5,1$; $6,1$ et $8,5$ GPa.

Les résultats seront présentés pour chaque mode puis comparés dans la suite de cette partie avec la seule autre étude du spectre Raman sous choc du TATB publiée à notre

connaissance. Cette étude a été présentée par Trott et Renlund [14] et a été effectuée sur des échantillons de poudre de TATB compactée. Les résultats publiés portent sur les modes δ_{NO_2} , $\nu_{\text{C-N}}$ et $\nu_{\text{N-O}}$.

3.3.1. Déplacements des modes de vibration et évolution de leur largeur

- Mode de vibration δ_{NO_2} (882 cm^{-1})

Le déplacement du mode de vibration à 882 cm^{-1} , en fonction de la pression, est présenté sur la Figure 3.6. Cette figure fait la synthèse des déplacements mesurés lors d'acquisitions réalisées avec un réseau 1200 traits/mm ou avec un réseau 1800 traits/mm. Les barres d'erreur respectives sont de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ et $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

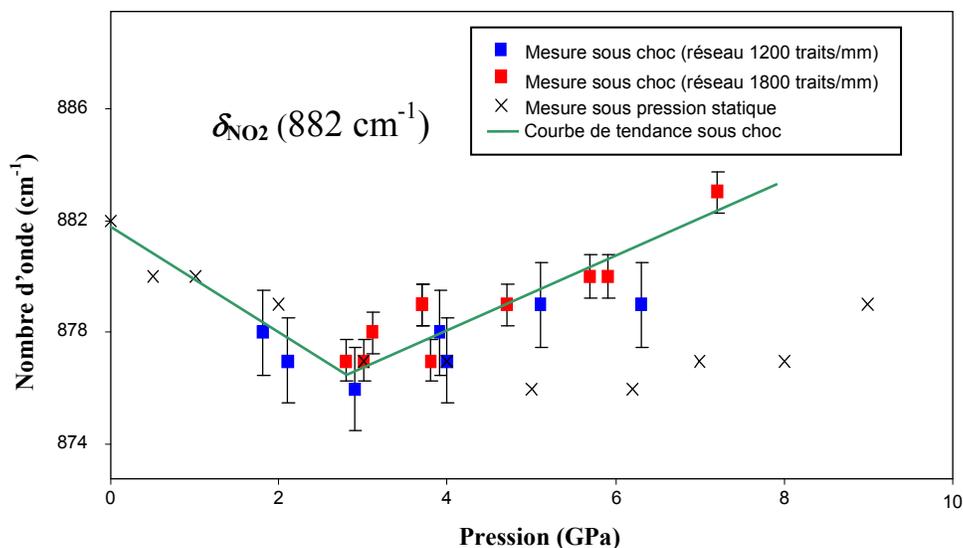


Figure 3.6 : Déplacement des deux raies associées au mode de vibration δ_{NO_2} (882 cm^{-1}).

Sous choc, le déplacement du mode à 882 cm^{-1} présente une pente initiale négative jusqu'à environ 2,5 GPa ($-2,5 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$) qui devient ensuite positive ($1,1 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$) jusqu'à 7 GPa. Au-delà de cette pression, le rapport signal sur bruit de cette raie ne permet plus de faire une mesure précise de la position. La largeur à mi-hauteur de cette raie n'évolue pas jusqu'à 2 GPa, pression à partir de laquelle la raie s'élargit progressivement de $1,2 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ environ.

Nos résultats sont en bon accord avec ceux de Trott et Renlund, qui observent un déplacement de $-3,5 \text{ cm}^{-1}$ à $3,5 \text{ GPa}$ pour la raie à 882 cm^{-1} [14]. Ils observent par ailleurs que cette raie s'élargit de $2,5 \text{ cm}^{-1}$ à cette pression, soit une pente moyenne de $1,25 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$.

Sous pression statique, la raie à 882 cm^{-1} présente une évolution similaire d'un point de vue qualitatif avec une pente de déplacement négative à basse pression et positive à plus haute pression. Cependant, le changement de pente se produit plus tôt sous choc (autour de 4 GPa) que sous pression statique (autour de 6 GPa). D'autre part, la différence de variation de la largeur à mi-hauteur entre pression statique et sollicitation par choc est faible.

- **Modes de vibration ν_{C-N} et ν_{N-O} (1145 et 1169 cm^{-1})**

La Figure 3.7 présente l'évolution de la position des modes de vibration à 1145 et 1169 cm^{-1} . Sur cette figure apparaissent des déplacements mesurés avec un réseau 1200 traits/mm et 1800 traits/mm.

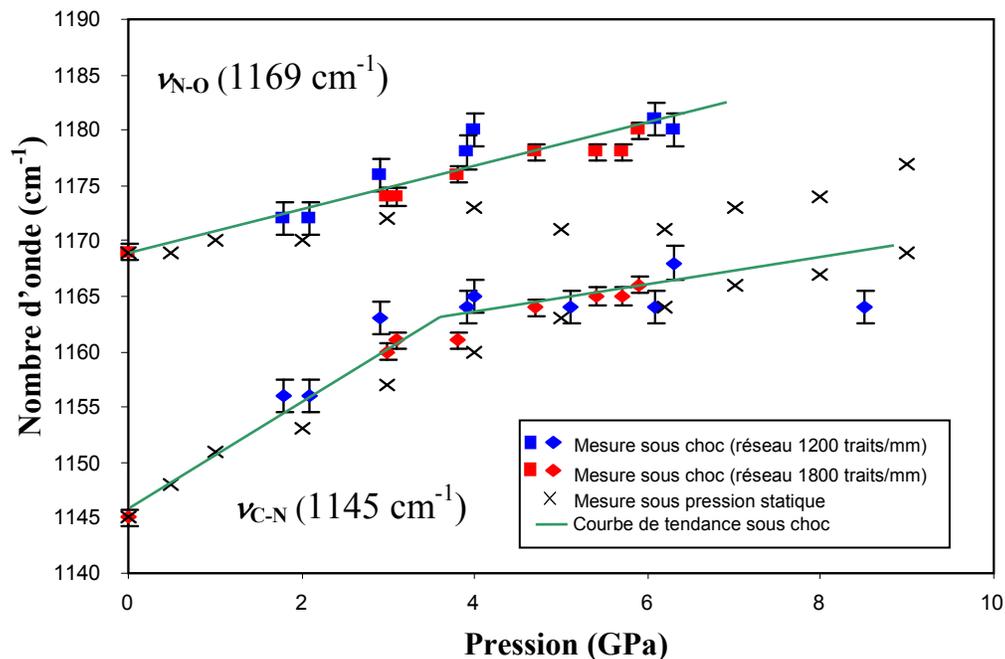


Figure 3.7 : Déplacements des modes de vibration ν_{C-N} (losanges) et ν_{N-O} (carrés) en fonction de la pression de choc.

Sous choc, on note que la raie à 1169 cm^{-1} présente une évolution pratiquement linéaire jusqu'à $6,5 \text{ GPa}$ avec une pente de déplacement de $1,7 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$. La raie à 1145 cm^{-1} présente une pente

initiale plus forte (environ $4,5 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$) jusqu'à une pression de 4 GPa. Au-delà de cette pression, la pente de la raie à 1145 cm^{-1} n'est plus que de $1,2 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ et l'évolution de la position des raies à 1145 et 1169 cm^{-1} devient alors proche.

Sous pression statique, la raie à 1145 cm^{-1} se déplace rapidement vers des fréquences plus élevées jusqu'à 4 GPa avec une pente de $4,3 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$. Sa vitesse de déplacement diminue ensuite pour adopter une pente de $1,5 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$. La raie à 1169 cm^{-1} présente un déplacement pratiquement nul jusqu'à 6 GPa, pression à partir de laquelle son déplacement devient positif avec une pente de $1,5 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$.

La Figure 3.8 présente l'évolution de la largeur à mi hauteur de la raie à 1169 cm^{-1} ; les mesures sous choc sont représentées en bleu, celles sous pression statique en rouge.

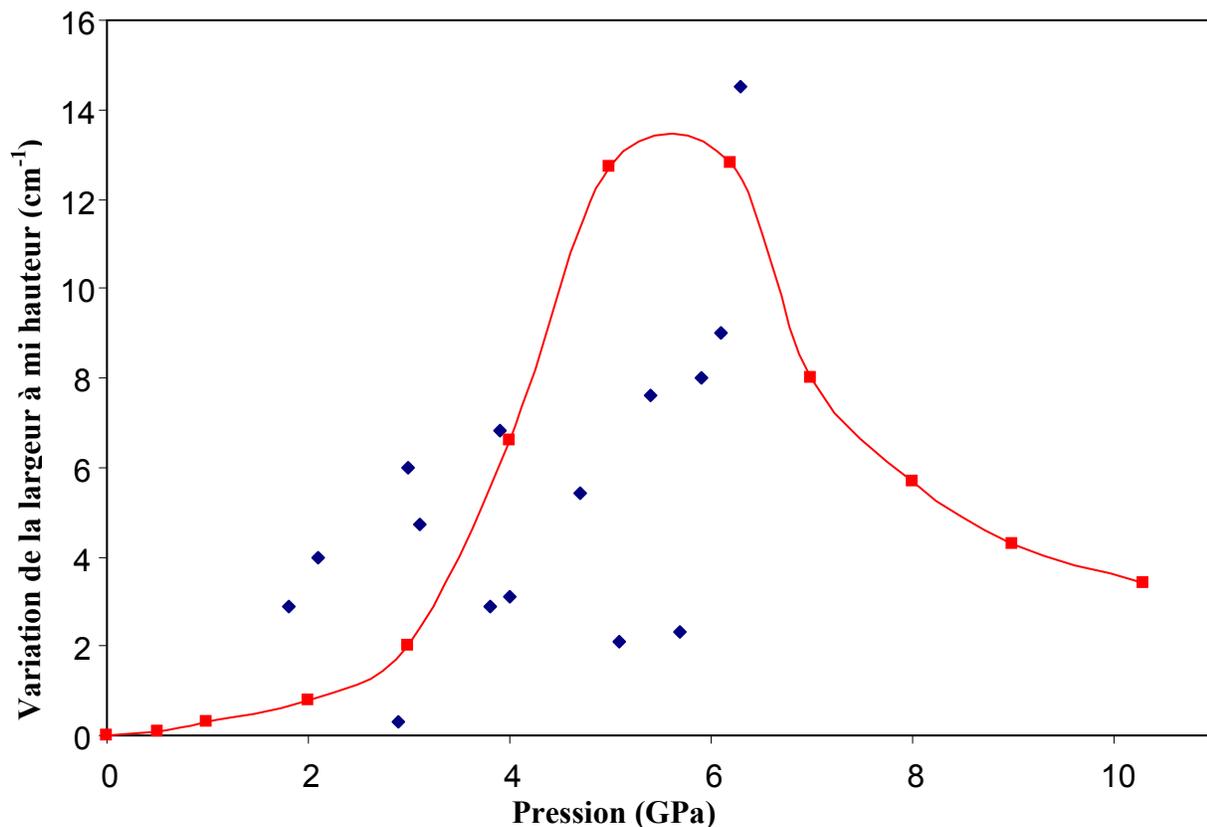


Figure 3.8 : Variation de la largeur de la raie associée au mode à 1169 cm^{-1} (ν_{N-O}) en fonction de la pression de choc. En bleu les mesures sous choc, en rouge les mesures sous pression statique.

Sous choc, la raie à 1169 cm^{-1} présente un léger élargissement avec la pression jusqu'à au moins 6,5 GPa. La dispersion des points de mesure ne permet pas de savoir si cette évolution est

linéaire. La raie à 1145 cm^{-1} , non représentée ici, présente un léger élargissement de sa largeur sur la même gamme de pression.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Trott et Renlund. En effet, ils observent un comportement similaire de la raie à 1169 cm^{-1} , avec un déplacement du même ordre jusqu'à 7 GPa et une augmentation lente et monotone de sa largeur à mi-hauteur. Pour la raie à 1145 cm^{-1} , le déplacement qu'ils observent est légèrement moins important mais suit la même évolution avec un changement de pente vers 5 GPa. Ils observent également un élargissement monotone comparable au nôtre.

Les résultats concernant la raie à 1145 cm^{-1} sont comparables à ceux observés sous pression statique.

Ainsi, nos mesures de déplacement de ces raies, et en particulier le changement de pente de la raie à 1145 cm^{-1} à 4 GPa, indiquent un phénomène de croisement évité similaire à ce qui est observé sous pression statique (cf. § 3.2). Ceci implique la présence d'un couplage important entre les modes $\nu_{\text{C-N}}$ et $\nu_{\text{N-O}}$.

Cependant, l'évolution de la largeur à mi-hauteur et le déplacement de la raie à 1169 cm^{-1} sont très différents sous choc et sous pression statique. D'une part, le déplacement observé sous choc est plus important que celui observé sous pression statique, en particulier en dessous de 5 GPa. D'autre part, l'évolution de la largeur à mi-hauteur est très différente. Sous choc, on observe un élargissement légèrement croissant avec la pression, alors que sous pression statique, on observe une forte augmentation de la largeur à mi-hauteur jusqu'à 5 GPa puis une diminution très marquée de cette largeur jusqu'à 8 GPa.

Ces différences entre évolution sous pression statique et choc indiquent que le couplage entre les groupements NO_2 et NH_2 , dû au réseau de liaisons hydrogène, est atténué sous choc vis-à-vis de son comportement sous pression statique. L'origine de cet affaiblissement sous choc sera discutée au paragraphe 3.3.3 en comparaison avec les autres résultats obtenus.

- **Modes de vibration δ_{NO_2} et ρ_{NO_2} (368 et 386 cm^{-1})**

La Figure 3.9 présente les spectres Raman acquis à l'aide d'un réseau 1800 traits/mm pour l'étude des modes à 368 et 386 cm^{-1} . On observe un très net déplacement de ces deux modes avec la pression. A partir de 6 GPa, le rapport signal sur bruit devient trop faible pour fournir une

mesure correcte avec ce réseau, par conséquent des mesures ont été réalisées à l'aide d'un réseau 1200 traits/mm pour compléter les mesures réalisées avec un réseau 1800 traits/mm. La Figure 3.10 présente les déplacements des raies à 368 et 386 cm^{-1} . Elle montre des déplacements mesurés à l'aide des réseaux 1200 traits/mm et 1800 traits/mm.

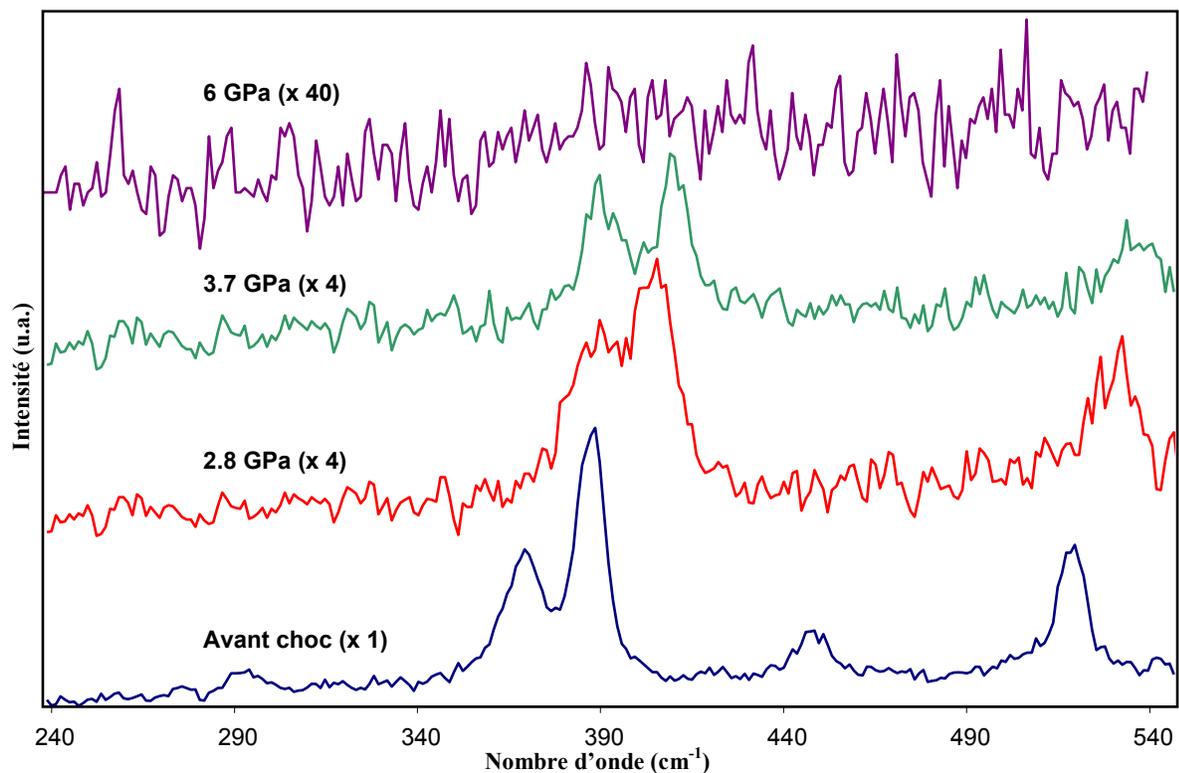


Figure 3.9 : Spectres Raman sous choc centré autour de 390 cm^{-1} acquis à l'aide d'un réseau 1800 traits/mm. Les intensités des différents spectres ont été multipliées par souci de lisibilité.

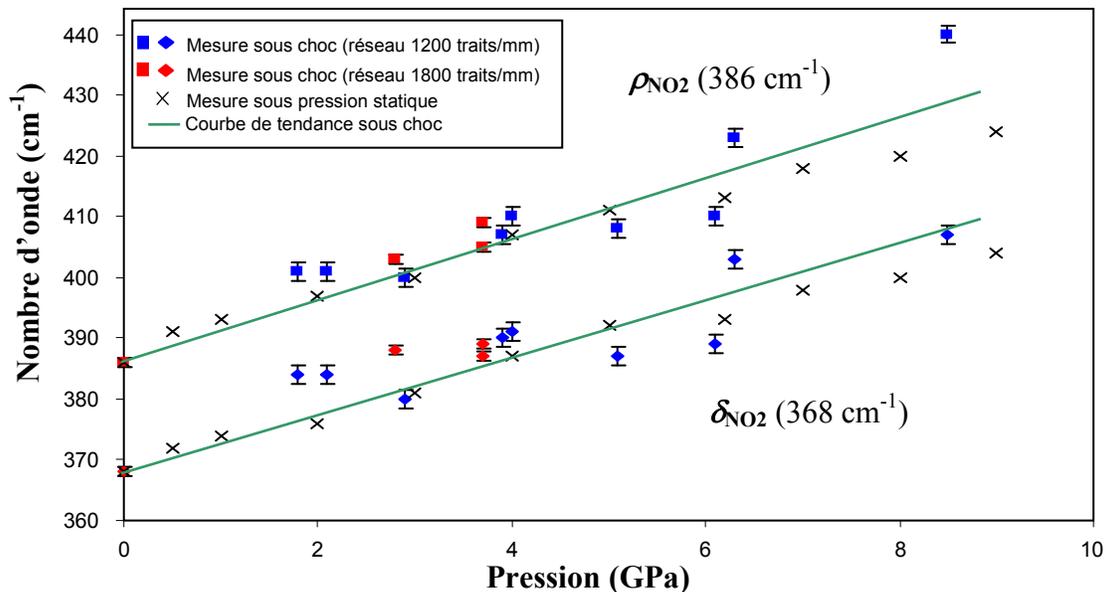


Figure 3.10 : Déplacements des modes de vibration à 386 cm^{-1} (carrés) et 368 cm^{-1} (losanges) en fonction de la pression de choc.

On observe que les modes de vibration à 368 et 386 cm^{-1} se déplacent de façon linéaire vers les hautes fréquences avec des pentes respectives de 4,8 cm^{-1}/GPa et de 5,3 cm^{-1}/GPa . Jusqu'à au moins 7,5 GPa, la largeur spectrale de la raie à 386 cm^{-1} augmente de 0,6 cm^{-1}/GPa , et celle de la raie à 368 cm^{-1} reste constante.

Les déplacements et les variations de largeur à mi-hauteur observés sous choc sont très proches de ceux observés sous pression statique. Il semble donc que ces raies soient très peu affectées par la différence entre une sollicitation sous pression statique et une sollicitation sous pression dynamique.

- **Mode de vibration $\nu_{s,N-O}$ (1320 cm^{-1})**

La Figure 3.11 présente les déplacements de la raie à 1320 cm^{-1} en fonction de la pression de choc. Sur cette figure sont présentés des résultats obtenus avec le réseau 1200 traits/mm et avec le réseau 1800 traits/mm.

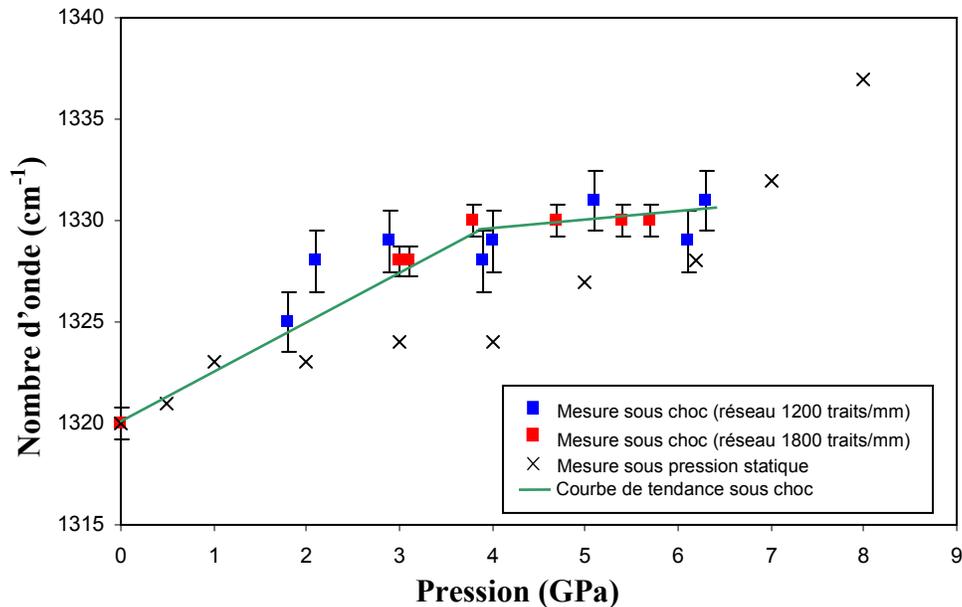


Figure 3.11 : Déplacement du mode de vibration $\nu_{s\text{N-O}}$ en fonction de la pression.

On observe que la raie se déplace vers les hautes fréquences avec une pente de $2\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ jusqu'à 4 GPa, au-delà de cette pression le déplacement ralentit et n'est plus que de $0,7\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$. Cette raie s'élargit lentement sous choc de manière comparable à l'élargissement observé sous pression statique.

On constate donc que si l'évolution de la largeur à mi-hauteur ne semble pas particulièrement être affectée par la nature de la mise en pression, le déplacement jusqu'à 6,5 GPa présente des différences importantes sous choc et sous pression statique. En effet, le déplacement jusqu'à 4 GPa est plus marqué sous choc. A partir de cette pression, la pente de déplacement sous choc en fonction de la pression diminue alors qu'elle augmente sous pression statique. Ainsi, à 6,5 GPa, pression de mesure sous choc la plus élevée, les déplacements de ce mode sous choc et sous pression statique sont pratiquement identiques. Ce comportement semble comparable à celui observé sur la raie à 1169 cm^{-1} qui est associée au mode $\nu_{\text{N-O}}$.

- **Apparition de nouvelles raies**

Dans leurs travaux, Trott et Renlund relèvent l'apparition d'une raie vers 1120 cm^{-1} à partir de chocs d'une intensité initiale supérieure à 7,5 GPa mais les mesures ont été effectuées une fois la pression redescendue en dessous de cette valeur. Cette raie n'est initialement pas

présente dans le spectre du TATB et on ne note pas son apparition sous pression statique dans les différentes études disponibles dans la littérature, même à des pressions très supérieures à 7 GPa.

La Figure 3.12 présente trois spectres que nous avons enregistrés à différentes pressions. Les chocs ont été réalisés avec le générateur de choc à milieu transmetteur. Le profil de pression est constitué d'un pic initial d'une vingtaine de nanosecondes avec une pression au maximum du pic comprise entre 6 et 7 GPa, suivi d'une détente lente assimilable à un plateau durant le temps d'observation et dont la pression est indiquée en regard des spectres.

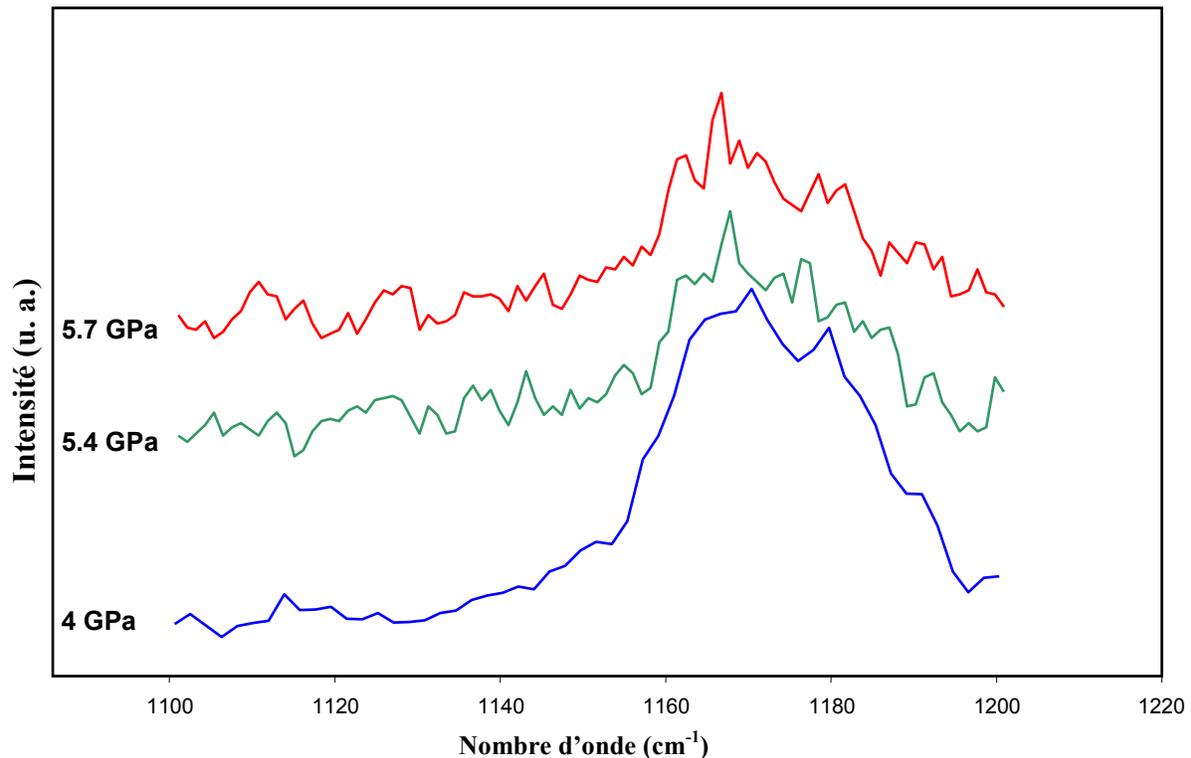


Figure 3.12 : Détail de nos mesures dans la zone spectrale où Trott et Renlund ont observé l'apparition d'une nouvelle raie [14].

Les spectres obtenus ne permettent pas d'affirmer clairement la présence d'une nouvelle raie vers 1120 cm⁻¹. Ces résultats ne sont pas forcément en désaccord avec ceux de Trott et Renlund car les conditions de chargement (pression et durée du pic initial, temps de maintien, ...) sont différentes. En particulier, la pression au maximum du pic n'était que de 7 GPa dans nos essais alors que Trott et Renlund mentionnent des pressions supérieures à 7 GPa. Il serait souhaitable de refaire des essais avec un pic de pression plus élevé pour voir si l'on observe cette raie.

3.3.2. Evolution de l'intensité des modes de vibration

- Evolution des intensités des modes de vibration à 1145 et 1169 cm^{-1}

La Figure 3.13 présente l'évolution des raies $\nu_{\text{C-N}}$ à 1145 cm^{-1} et $\nu_{\text{N-O}}$ à 1169 cm^{-1} en fonction de la pression de choc. Les spectres présentés ont été réalisés à l'aide d'un réseau 1800 traits/mm qui permet une meilleure résolution spectrale et de ce fait une meilleure séparation de ces deux raies. On observe que le rapport entre l'intensité du mode $\nu_{\text{C-N}}$ et celle du mode $\nu_{\text{N-O}}$ s'inverse progressivement. A partir de 4,7 GPa, l'intensité de la raie à 1145 cm^{-1} est devenue supérieure à celle de la raie à 1169 cm^{-1} .

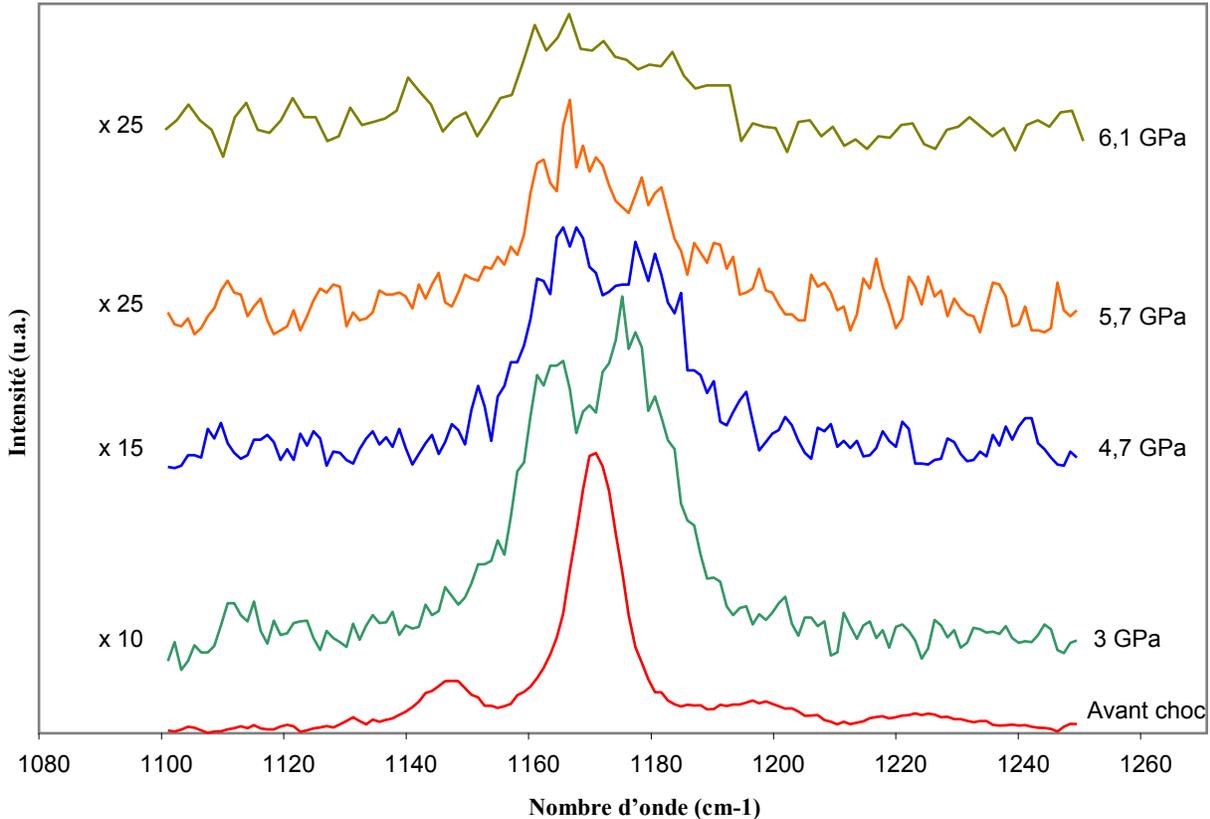


Figure 3.13 : Spectres Raman sous choc réalisés à l'aide d'un réseau 1800 traits/mm, sauf spectre à 6,1 GPa réalisé avec un réseau 1200 traits/mm

Ces résultats sont en accord avec ceux de Trott et Renlund qui observent également que l'intensité du mode $\nu_{\text{N-O}}$ devient plus faible que celle du mode $\nu_{\text{C-N}}$ à partir de 5 GPa. D'après

leurs résultats, le rapport semble se rééquilibrer au dessus de 7 GPa, ce que nous ne pouvons pas confirmer car le signal devient trop faible à cette pression.

Sous pression statique, on observe une évolution similaire de l'intensité de ces deux modes, comme nous l'avons montré au paragraphe 3.2. Ceci confirme donc les observations précédentes qui indiquent que le couplage NO_2/NH_2 est présent sous choc comme sous pression statique.

- **Evolution générale de l'intensité du spectre Raman**

Comme on l'a vu à la Figure 3.5, on observe sous choc une chute de l'intensité du signal Raman émis par la surface de l'échantillon. Cette baisse devient plus importante à mesure que l'on augmente la pression de choc. Cette chute d'intensité n'est pas observée sous pression statique. Il est donc clair qu'il s'agit d'un effet dû à la nature dynamique du chargement. Les résultats de Trott et Renlund montrent également une diminution progressive du signal Raman émis par le TATB sous choc en fonction de la pression. La Figure 3.14 présente l'évolution du rapport des intensités sous choc et avant choc des principaux modes Raman du TATB en fonction de la pression de choc. Du fait de leur comportement particulier, les modes $\nu_{\text{C-N}}$ et $\nu_{\text{N-O}}$ ne sont pas représentés.

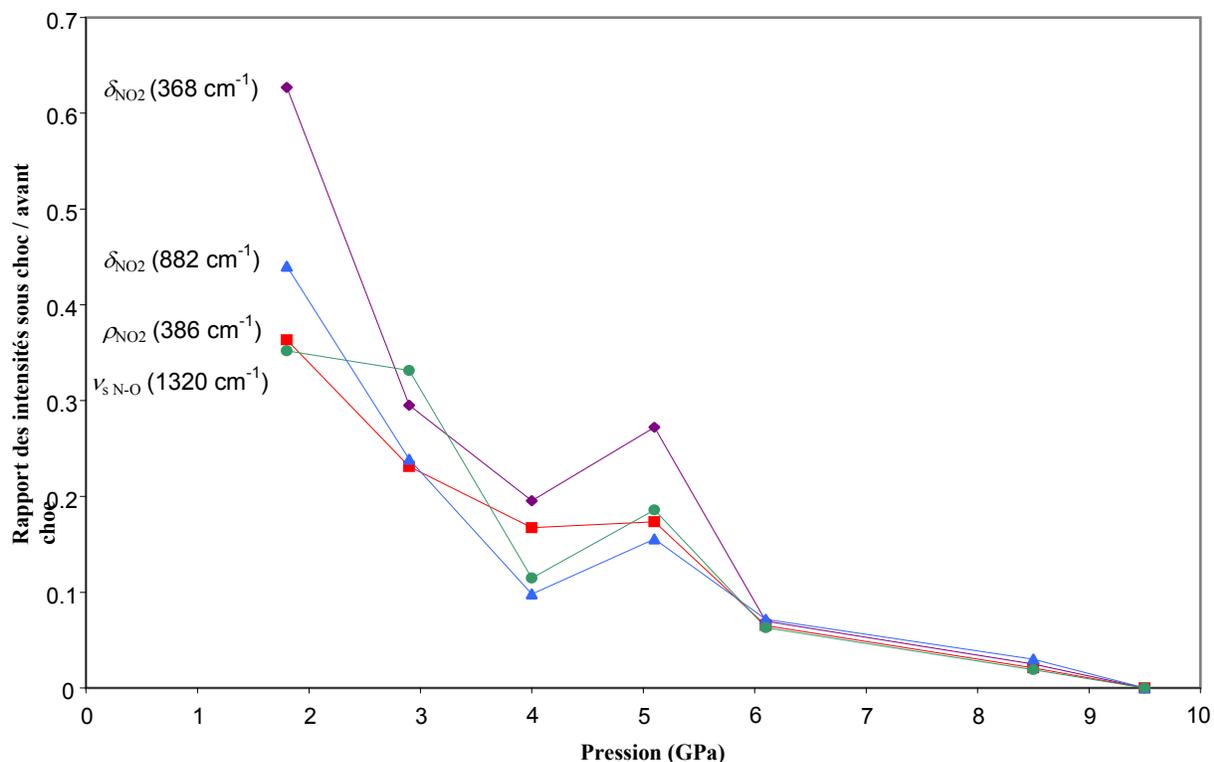


Figure 3.14 : Evolution de l'intensité des modes Raman les plus intenses du TATB en fonction de la pression de choc

On observe que l'évolution des intensités des différents modes est sensiblement identique. A 2 GPa, l'intensité sous choc n'est déjà plus que de 35 à 60 % de celle observée à pression ambiante. Ce rapport tombe à environ 7 % à 6 GPa et devient nul vers 9 GPa.

Nous avons essayé d'augmenter l'énergie du faisceau laser incident pour obtenir un meilleur signal Raman. Malgré cela, le rapport d'intensité mesuré à $P = 8,5$ GPa n'est plus que de 2% (correction faite de l'énergie laser incidente). L'intensité du spectre Raman reste ensuite nulle jusqu'à 30 GPa.

- **Evolution de la ligne de base du spectre Raman**

Malgré l'utilisation d'un filtre optique pour couper la longueur d'onde du laser source, un bruit de fond dû à la diffusion Rayleigh est présent sur les enregistrements des spectres Raman constituant une ligne de base dont l'intensité est non nulle. Ce bruit de fond évolue avec la pression de choc. La Figure 3.15 présente l'évolution de la ligne de base du spectre en fonction de la pression de choc. Le fait que la ligne de base diminue avec la pression indique que

l'intensité lumineuse reçue par le capteur du spectromètre diminue avec la pression et qu'il ne s'agit pas seulement d'une disparition de raies dans le spectre Raman.

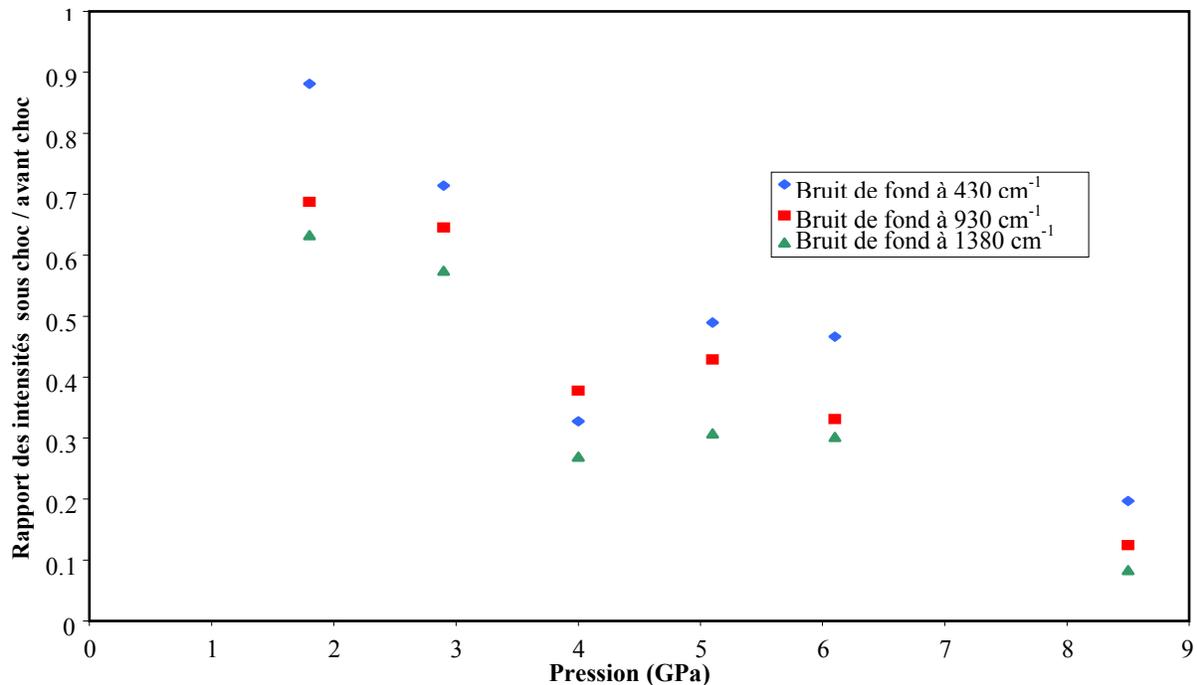


Figure 3.15 : Evolution de la ligne de base du spectre Raman du TATB en fonction de la pression de choc à différents endroits du spectre

On en déduit qu'il se produit une modification des propriétés optiques sous choc du matériau ou de la fenêtre de confinement qui conduit à une chute d'intensité. Le fait que l'ensemble des modes de vibration évolue de façon similaire montre qu'il n'y a pas a priori de rupture de liaisons chimiques qui pourrait révéler la présence d'un début de réactivité.

- **Evolution temporelle du signal Raman lors du passage du choc**

La compréhension du phénomène de perte de signal Raman sous choc nécessite non seulement de mesurer sa dépendance à la pression de choc mais aussi de mesurer sa dépendance temporelle au passage du choc. En particulier, il est intéressant d'essayer de déterminer la cinétique de la perte d'intensité observée au passage du choc. Pour cela, nous avons réalisé plusieurs spectres Raman en faisant varier le temps d'arrivée de l'impulsion sonde par rapport au débouché du choc en face arrière de l'échantillon. La Figure 3.16 présente les spectres Raman du

TATB enregistrés à différents instants par rapport au débouché d'un choc d'une intensité de 11,5 GPa. La durée d'acquisition de chaque spectre est de 10 ns. Nous avons vu précédemment qu'à une telle pression le signal Raman était totalement absent.

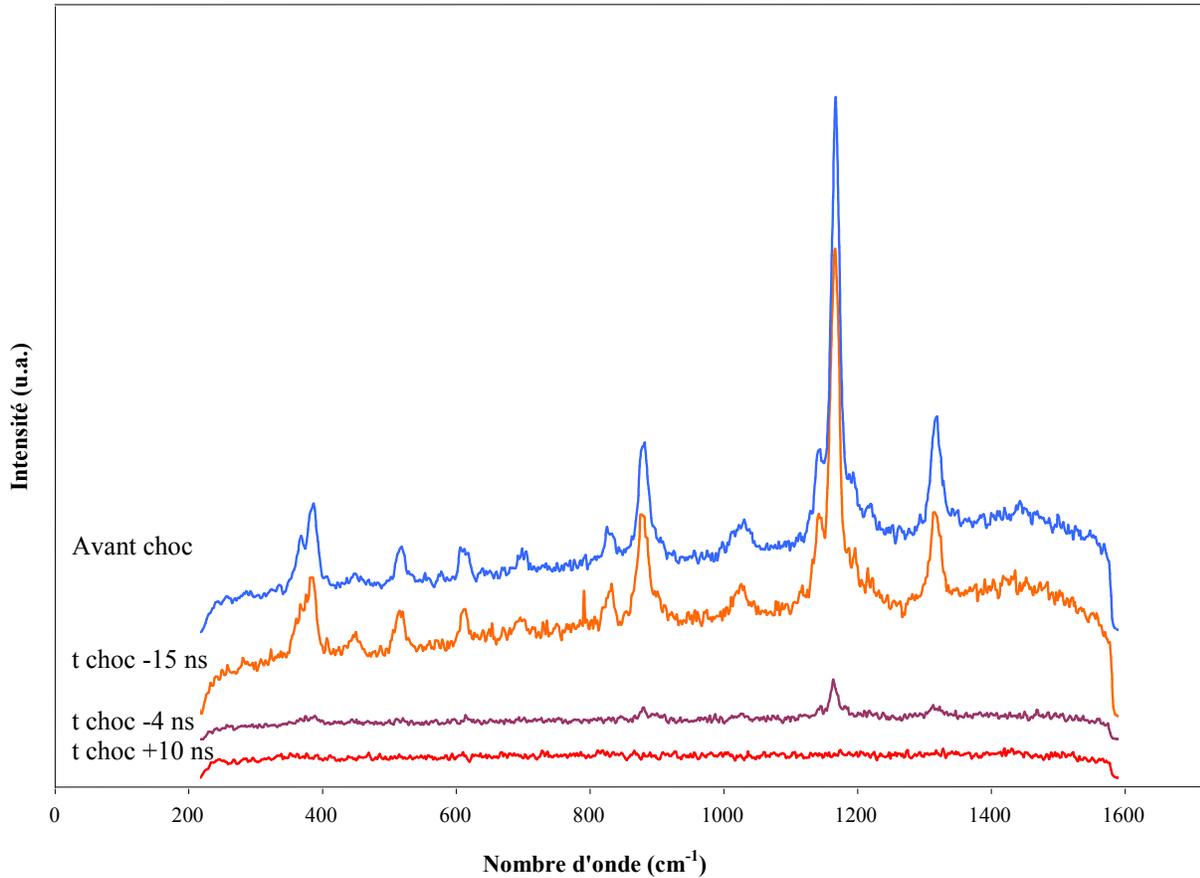


Figure 3.16 : Spectre Raman du TATB avec différents décalages par rapport au temps de débouché d'un choc de 11,5 GPa (t choc).

Un spectre avant choc est représenté en tant que référence. Le premier spectre acquis à $t = -15$ ns avant le débouché du choc présente le même aspect que le spectre avant choc. Ceci démontre qu'il n'y a pas d'effet d'ondes transmises par les composants latéraux du montage sur le spectre Raman avant le débouché du choc et qu'on ne sonde que du TATB non choqué.

Le second spectre a été acquis de 4 ns avant le débouché du choc à 6 ns après le débouché du choc. Ce spectre est la moyenne du signal Raman diffusé par l'échantillon pendant 4 ns avant le choc et celui diffusé pendant les 6 premières nanosecondes après le choc. Il est analogue au spectre avant choc mais avec une intensité très fortement atténuée.

Le dernier spectre acquis entre 10 ns et 20 ns après le passage du choc ne présente aucune raie Raman. Ceci signifie que 10 ns après le passage du choc, le phénomène de perte de signal est déjà complet.

Ces mesures permettent de mettre en évidence le caractère quasi instantané de la perte de signal Raman sous choc. En effet, le dernier spectre prouve que le phénomène s'achève au plus tard 10 ns après le débouché du choc. De plus, la baisse d'intensité observée sur le spectre Raman réalisé de part et d'autre du débouché du choc montre que la baisse d'intensité commence bien dans les premières nanosecondes de l'état choqué.

La chute importante de signal observée au passage du choc est supérieure à la perte de 60% qui devrait être observée si l'énergie était uniformément répartie sur la porte temporelle d'observation. Ceci s'explique par deux aspects, d'une part le « chevauchement » réel du choc est susceptible de ne pas avoir exactement la même répartition du fait de l'incertitude de mesure du débouché vis-à-vis de la porte d'acquisition. D'autre part, la position du laser dans la porte est elle aussi soumise à une incertitude. Ainsi, il est probable que la majorité de l'énergie déposée par le laser l'ait été après le débouché du choc et il est par ailleurs possible que le choc couvre plus de 4 ns dans la porte d'acquisition.

Des résultats précédents, on peut déduire que le phénomène de perte de signal est un phénomène progressif avec la pression de choc, qui aboutit à une perte complète de signal autour de 9 GPa et qui se produit en quelques nanosecondes. Ce phénomène est étudié en détail dans le Chapitre 4.

3.3.3. Discussion des résultats de spectroscopie Raman sous choc

Les mesures de spectres Raman sous choc ont permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes. Nous observons des différences notables entre les comportements des modes δ_{NO_2} , $\nu_{\text{C-N}}$, $\nu_{\text{N-O}}$ et $\nu_{\text{s N-O}}$ sous choc et sous pression statique. Le fait que la raie à 882 cm^{-1} (δ_{NO_2}) se déplace vers des fréquences plus faibles à basse pression et que le couplage entre les modes $\nu_{\text{C-N}}$ et $\nu_{\text{N-O}}$ soit présent sous choc indiquent que comme sous pression statique, le réseau de liaisons hydrogène présent dans le TATB se renforce sous l'effet de la pression. Cependant, le changement de pente plus rapide du mode δ_{NO_2} et le fait que le couplage entre $\nu_{\text{C-N}}$ et $\nu_{\text{N-O}}$ soit plus faible sous choc que sous pression statique semble indiquer que le réseau de liaisons hydrogène s'affaiblit sous choc. Ceci peut également expliquer les pentes des modes $\nu_{\text{N-O}}$ et $\nu_{\text{s N-O}}$

à basse pression qui se déplacent plus rapidement que sous pression statique, le réseau de liaisons hydrogène ayant tendance à moins contrebalancer les effets de la pression.

On observe également que le déplacement sur le mode $\nu_{s\ N-O}$ ralentit au-dessus de 4 GPa et que son déplacement est proche de celui observé sous pression statique à 6 GPa.

Deux aspects sont à prendre en compte pour expliquer les différences observées entre déplacements sous pression statique et sous choc. D'une part, le passage d'un choc s'accompagne d'un échauffement du matériau en plus de sa mise en pression. Ainsi, il est possible que le spectre Raman soit affecté non seulement par la pression mais également par l'effet de la température sur le matériau. Il est de plus probable que les effets cumulés de température et de pression ne soient pas égaux à la somme des effets de température et de pressions, étudiés de manière dissociée. D'autre part, la nature dynamique du chargement est susceptible d'engendrer des modifications différentes dans le matériau de celles produites par une sollicitation statique. En effet, tout changement de la structure atomique ayant une cinétique plus ou moins rapide, la vitesse élevée de variation de la pression ou de la température sous choc peut induire des modifications différentes de celles observées sous compression statique.

Pour améliorer notre compréhension du phénomène, nous avons donc réalisé des mesures de température sous choc. Ces mesures, ayant pour objectif d'estimer la part d'effet thermique dans nos observations, sont présentées dans la suite de ce chapitre.

Nos résultats montrent également une diminution progressive du signal Raman diffusé avec la pression qui semble être due à un changement dans les propriétés optiques de la fenêtre ou du TATB. De plus, à partir de 9 GPa, aucun signal diffusé n'a pu être mesuré ce qui indique une absorption du laser sonde ou du signal Raman. On en déduit qu'à partir de cette pression, l'ensemble échantillon fenêtre est devenu complètement absorbant. L'origine de ce phénomène est présentée au Chapitre 4.

3.4. Mesure de température sous choc

Les résultats précédents montrent l'influence probable d'un phénomène d'échauffement sous choc du TATB. Ce phénomène affecte les spectres Raman et peut expliquer certaines différences observées entre les mesures sous choc et sous pression statique. Pour essayer de quantifier les effets de la température, nous avons cherché à la mesurer.

La mesure de l'échauffement sous choc des explosifs ou des inerts organiques a fait l'objet d'importants travaux expérimentaux [15-18] et théoriques [19-21]. Cependant, il n'existe pas à notre connaissance dans la littérature de mesure de l'échauffement sous choc du TATB. Notre mesure ne pourra donc être comparée qu'à des modèles théoriques d'échauffement.

Plus généralement, la mesure de température sous choc, avec la très fine résolution temporelle qu'elle requiert, est extrêmement difficile, voire impossible, avec les techniques expérimentales classiques (thermocouples, pyrométrie, ...), en particulier sur des gammes de températures faibles. L'application de la spectroscopie Raman à cette question constitue donc une avancée significative dans le domaine des chocs. Bien qu'ayant déjà été appliquée à différents matériaux (cf. Chapitre 1), cette technique n'a, à notre connaissance, jamais été appliquée à l'étude du TATB.

3.4.1. Mesure de température par spectroscopie Raman

Comme nous l'avons vu au paragraphe 3.1.2, la température peut être déterminée à partir des intensités des modes de vibration déterminées par spectroscopie Raman. Pour cela, on effectue le rapport des intensités Stokes (Eq. 3.9) et anti-Stokes (Eq. 3.10) d'un mode de vibration :

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left(\frac{\nu_i + \nu_v}{\nu_i - \nu_v} \right)^4 e^{-h\nu_v / kT} \quad (3.12)$$

Où I_S est l'intensité Stokes

I_{AS} est l'intensité anti-Stokes

h est la constante de Planck

k est la constante de Boltzmann

T est la température de la zone sondée

ν_i est la fréquence d'excitation

ν_v est le décalage de la fréquence du mode de vibration v

On voit que dans cette équation, le rapport des intensités Stokes et anti-Stokes d'un mode de vibration ne dépend plus que de la fréquence du mode et de la température. On peut donc à partir d'une mesure simultanée des composantes Stokes et anti-Stokes d'un spectre Raman (corrigée de la fonction d'appareil³) déduire la température de la région sondée. Son expression prend la forme suivante :

$$T = \frac{-h\nu_v}{k} \frac{1}{\ln\left(\frac{I_{AS}}{I_S} \left(\frac{\nu_i - \nu_v}{\nu_i + \nu_v}\right)^4\right)} \quad (3.13)$$

Dans le cas de notre expérience, on doit effectuer une petite adaptation de manière à acquérir l'intégralité du spectre Raman en une fois. Pour cela, on utilise un filtre notch pour couper la lumière issue de la diffusion Rayleigh. Ceci permet de laisser passer la lumière produite par diffusion Raman dans les domaines Stokes et anti-Stokes. On peut utiliser un réseau 300 traits/mm pour la dispersion de la lumière, ce qui permet l'acquisition d'un spectre beaucoup plus large, et donc de couvrir simultanément les parties Stokes et anti-Stokes du spectre. Cependant, le changement de réseau induit une dégradation importante de la résolution qui chute à 7 cm^{-1} par pixel. On peut également utiliser un réseau 1200 traits/mm mais cela signifie que l'observation sera limitée aux raies inférieures à 700 cm^{-1} .

Pour connaître la correction à effectuer sur les spectres du fait de la fonction d'appareil, nous avons mesuré un spectre à l'ambiante et défini la correction pour obtenir la température ambiante. Le résultat montre que cette correction est pratiquement nulle. Sous choc le déplacement des

³ La fonction d'appareil traduit le fait que le spectromètre a un gain dont la valeur dépend de la longueur d'onde. Ceci signifie que la valeur mesurée pour l'intensité est égale à l'intensité réelle multipliée par un coefficient dépendant de la longueur d'onde.

modes de vibrations implique que cette correction n'est plus valable. Cependant les déplacements des modes de vibrations sont de l'ordre de la dizaine de nanomètres et on fait l'approximation que cette faible correction est toujours valable.

Pour calculer précisément la température, il faudrait aussi prendre en compte l'absorption du TATB dans l'eq. 3.13. En effet, si l'absorption n'affecte pas de manière identique la raie choisie dans le domaine Stokes et dans le domaine anti-Stokes, alors le rapport des intensités Stokes et anti-Stokes sera modifié. Comme nous le verrons au paragraphe suivant, nous avons calculé la température à partir de deux raies très proches. Par conséquent, l'effet dû à l'absorption est pratiquement identique pour les deux raies et peut être négligé.

3.4.2. Résultats expérimentaux

Dans l'objectif de maximiser l'intensité du signal recueilli, nous avons réalisé une première mesure de température à l'aide d'un réseau 300 traits/mm. La Figure 3.17 présente le spectre Raman obtenu sous un choc de 3,5 GPa à l'aide de ce réseau.

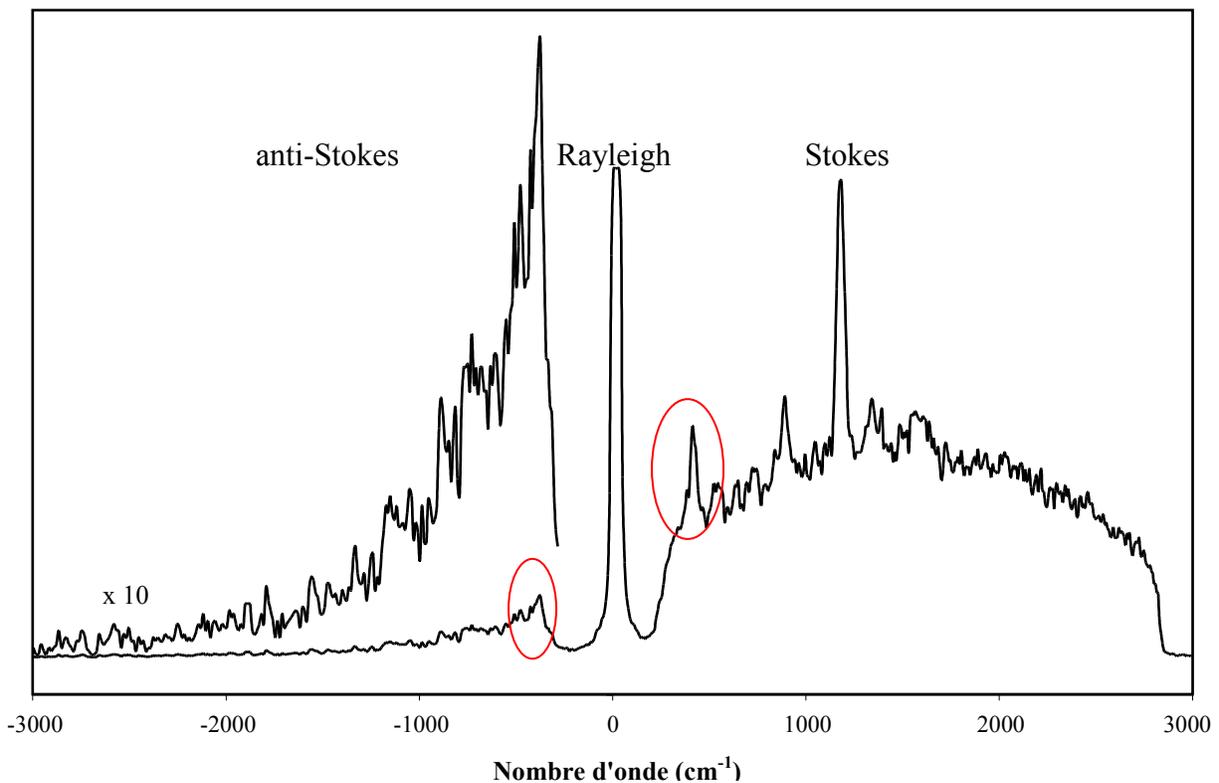


Figure 3.17 : Composantes Stokes et anti-Stokes du spectre Raman du TATB sous choc à 3,5 GPa acquis à l'aide d'un réseau 300 traits/mm.

On note que la résolution spectrale est très faible, ce qui empêche de distinguer convenablement les raies autres que le doublet 368 et 386 cm^{-1} et la raie à 882 cm^{-1} . De plus, le doublet n'est pas dissocié et il n'est pas possible de distinguer les deux raies qui le composent. Pour réaliser la mesure de température, on considère donc que les deux raies confondues dans le doublet n'en forment qu'une. Ceci induit une incertitude importante sur la mesure de la température. L'intensité utilisée pour le calcul de la température est l'aire sous la courbe, déduction faite de la ligne de base.

La température obtenue à partir du doublet est de 373 K soit une élévation de 80 K avec une précision de ± 105 K. La raie à 882 cm^{-1} donne une température de 542 K soit une élévation de 249 K avec une précision de ± 100 K.

Etant donnée la faible qualité du signal et le rapport signal sur bruit médiocre obtenus à l'aide du réseau 300 traits/mm, une seconde mesure a été réalisée à l'aide du réseau 1200 traits/mm. Ce choix a pour but d'augmenter la résolution sur le doublet.

La Figure 3.18 présente le spectre obtenu à 3,5 GPa à l'aide du réseau 1200 traits/mm. On note une nette augmentation de la résolution spectrale puisque le doublet est maintenant défini. Cependant, le rapport signal sur bruit est plus faible et la raie à 882 cm^{-1} n'est plus observable. En conséquence, la mesure de température est effectuée sur les raies à 368 et 386 cm^{-1} .

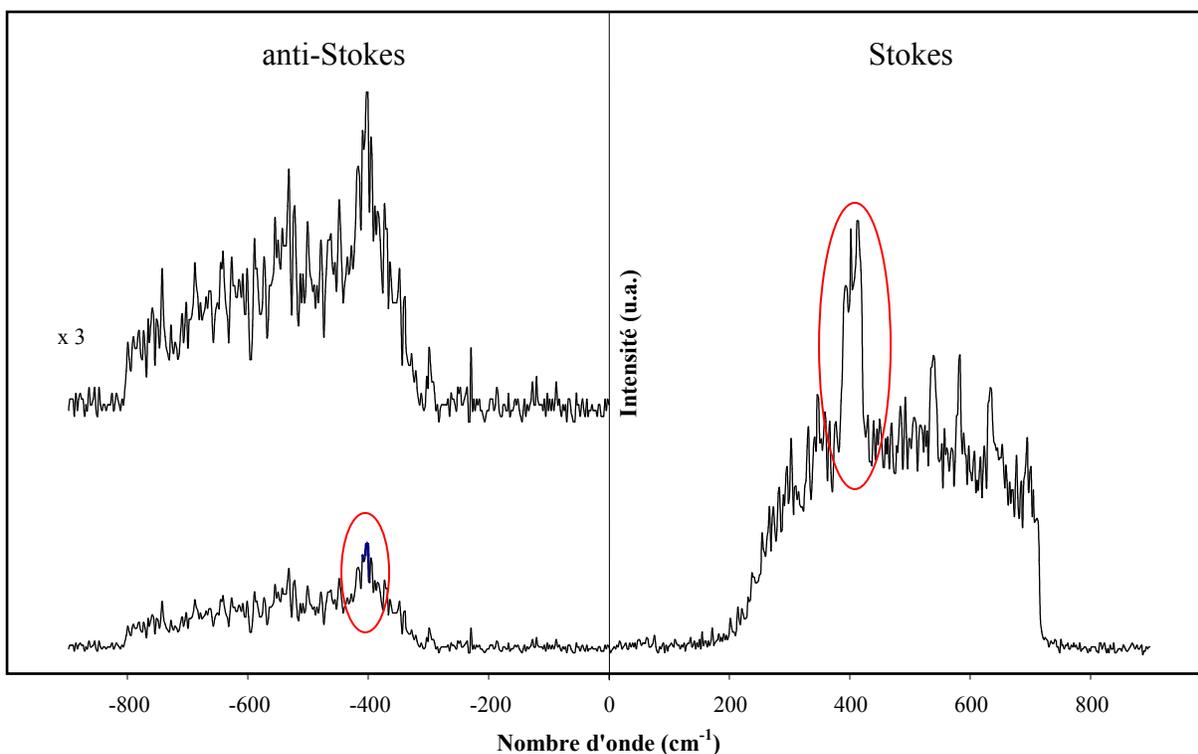


Figure 3.18 : Spectres Raman Stokes et anti-Stokes du TATB sous choc à 3,5 GPa. Acquisition simultanée à l'aide d'un réseau 1200 traits/mm.

Les valeurs respectives de températures obtenues pour les raies à 368 et 386 cm^{-1} sont 289 et 339 K, soit des variations de température de -4 K et +46 K. Les barres d'erreurs respectives sont ± 145 K et ± 45 K du fait des incertitudes dans l'approximation des raies par une fonction de Voigt. Elles découlent du rapport signal sur bruit relativement défavorable dans la partie anti-stokes du spectre.

La mesure réalisée à l'aide du réseau 300 traits/mm impose de considérer le doublet 368/386 cm^{-1} comme une seule raie. En conséquence, ceci induit une erreur dans la mesure de la température avec ce réseau. La mesure réalisée sur la raie à 882 cm^{-1} présente également une barre d'erreur importante du fait du faible rapport signal sur bruit dans la partie anti-Stokes. La mesure de température avec la barre d'erreur la plus faible est celle réalisée à l'aide du réseau 1200 traits/mm sur la raie 386 cm^{-1} . L'approximation par une fonction de Voigt de cette raie et la mesure de son aire se sont avérées moins complexes que pour la raie à 368 cm^{-1} . En conséquence, on retiendra cette mesure qui donne une valeur de température de 339K ± 45 K pour un choc de

3,5 GPa. Compte tenu de la baisse d'intensité à pression plus élevée, nous n'avons pas effectué de mesure de température au-delà de 3,5 GPa.

3.4.3. Modèle d'estimation de la température d'un explosif sous choc

Un modèle numérique d'échauffement des explosifs solides sous choc a été proposé par Grebenkin et Zherebtsov [22]. Ils ont appliqué ce modèle au TATB, au TNT et à la pentrite, après l'avoir validé en comparant les résultats de leurs calculs pour le tétrachlorure de carbone et le chloroforme aux résultats expérimentaux issus de la littérature. Le modèle qu'ils proposent prend en compte la variation de capacité calorifique massique du TATB en fonction de la température, telle qu'elle est prédite par un calcul de chimie quantique semi empirique, ainsi que l'influence de la porosité du matériau. Son domaine de validité est compris entre 0 et 25 GPa.

Ils ont ensuite simulé l'échauffement du TATB pur avec une porosité de quelques pourcents à 20°C pour plusieurs pressions de choc. Ils en déduisent la courbe de température en fonction de la pression de choc présentée dans la Figure 3.19. Entre 5 et 25 GPa, une approximation linéaire de cette courbe est donnée par l'équation :

$$T(p, T_0, \xi) = (T_0 - 293) + A + (B_0 + 1,99\xi)p \quad (3.14)$$

Où $T(p, T_0, \xi)$ est la température sous choc en K

p la pression en GPa

A un coefficient égal à 187 K

B_0 un coefficient égal à 29 K/GPa

T_0 est la température initiale du TATB

ξ est la porosité du TATB exprimée en pourcent

D'après ces auteurs, cette équation induit une erreur inférieure à 5 %.

Les températures prédites par le modèle sont de 314 K à 2 GPa, 329 K à 3,5 GPa et de 334 K à 4 GPa, soit des échauffements respectifs de 21 K, 36 K et 41 K. A partir de l'équation (3.14), on constate que la température à 10 GPa atteint 543 K et que la température de décomposition du TATB sous pression ambiante (630 K) [23] n'est atteinte qu'à partir de 12 GPa.

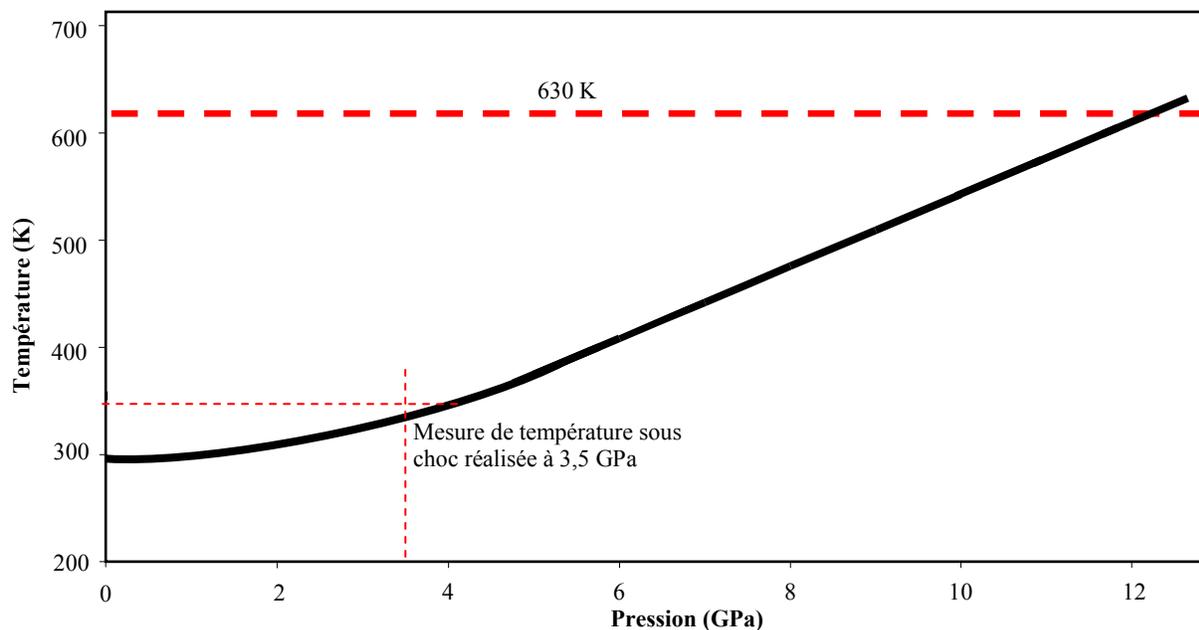


Figure 3.19 : Echauffement sous choc du TATB selon le modèle de Grebenkin et Zhrebtsov.

Les travaux de Pineau *et al.*[24] sur l'équation d'état *ab initio* du cristal de TATB et son application au calcul de la température sous choc à partir de différents modèles pour le calcul de la capacité calorifique donnent aussi des valeurs d'élévation de température : +12 K à +34 K à 2 GPa, de +17 K à +77 K à 4 GPa, de +60 K à 206 K à 8 GPa et de +68 K à +317 K à 10 GPa.

Notre mesure est en bon accord avec les prédictions des modèles d'échauffement du TATB sous choc. En effet, à 3,5 GPa, nous mesurons un échauffement de 46 K, là où les modèles prévoient un échauffement de 41 K pour Grebenkin et Zhrebtsov et autour de 30 K pour Pineau *et al.*. Il semble donc que ces modèles soient bien appropriés pour décrire l'échauffement sous choc du TATB. On constate aussi qu'une dégradation thermochimique de l'échantillon est peu probable pour une pression de choc inférieure à 10 GPa.

3.4.4. Influence de la température sur les spectres Raman sous choc

L'évolution des modes de vibration du TATB en fonction de la température a fait l'objet de deux études à notre connaissance. D'une part l'étude de McGrane *et al.* [25, 26] qui porte sur l'évolution du spectre Raman du TATB de 4 à 295 K. D'autre part l'étude de Sui *et al.* [27] qui

porte sur l'évolution du spectre d'absorption infrarouge du TATB en fonction de la température entre 315 et 520 K.

Dans leur étude, McGrane *et al.* observent notamment la tendance générale des raies à se déplacer vers un nombre d'onde plus faible comme cela est prévu par l'évolution classique d'un mode de vibration soumis à un échauffement. C'est le cas par exemple des modes à 832, 386 et 368 cm^{-1} . Cependant, ils relèvent que certains modes se déplacent vers des fréquences plus élevées avec la température. Le mode $\nu_{\text{N-O}}$ (1169 cm^{-1}) se déplace de 2 cm^{-1} entre 250 et 295 K et la vitesse de déplacement semble augmenter avec l'augmentation de la température. Celui à 882 cm^{-1} se déplace de 0,5 cm^{-1} sur la même plage de température. Enfin, le mode de vibration à 1320 cm^{-1} a un déplacement pratiquement nul sur toute la plage de température étudiée par McGrane *et al.*

Sui *et al.* observent dans leur étude que le mode infrarouge à 1177 cm^{-1} qu'ils attribuent à $\nu_{\text{C-N}}$ se déplace vers des fréquences plus élevées jusqu'à 395 K avant de se déplacer vers des fréquences plus basses. Ces déplacements restent cependant de l'ordre de quelques cm^{-1} . Dans l'attribution de Vergoten *et al.* [10] ce mode est observé comme émettant en Raman à 1169 cm^{-1} , c'est-à-dire comme étant le mode que Satija *et al.* [11] attribuent à $\nu_{\text{N-O}}$.

Sui *et al.* observent également une diminution de la fréquence du mode à 1320 cm^{-1} avec la température. Sa vitesse moyenne de déplacement sur la plage de température étudiée par Sui *et al.* est de 0,1 cm^{-1}/K . Ils constatent que ce mode est plus particulièrement sensible à l'augmentation de la température à partir de 345 K.

On peut donc expliquer le ralentissement de la vitesse de déplacement de ce mode à partir de 4,5 GPa par l'effet de la température qui devient supérieure à 350 K autour de cette pression.

Les autres modes n'étant que peu affectés par la température, il semble que son effet direct ne soit pas responsable des différences entre pression statique et choc. En revanche, il est probable que son action sur le réseau de liaisons hydrogène entraîne l'affaiblissement de ce dernier, particulièrement à basse pression.

On peut donc dire que les différences observées sous choc proviennent d'un effet cumulé de la pression et de la température.

Il semble également possible que l'aspect dynamique de la sollicitation, en particulier la rapidité des variations de pression et de température, puisse avoir une influence sur le comportement du matériau.

3.5. Conclusion sur les observations en spectroscopie Raman

L'étude des spectres Raman sous choc du TATB a permis de mettre en évidence la présence, comme sous pression statique, d'un renforcement du réseau de liaisons hydrogène inter et intramoléculaires lors de la mise sous pression. On observe cependant que le renforcement de ce réseau est moins intense sous choc. A partir de mesures du spectre Raman sous choc, nous avons pu effectuer une mesure de température sous choc à 3,5 GPa. L'échauffement observé de 46 K est en bon accord avec les prédictions des modèles numériques pour cette pression. Cet échauffement explique, au moins en partie, les différences observées entre le déplacement des raies du spectre sous pression statique, où le chauffage est pratiquement nul, et le déplacement sous choc. Un effet dynamique dû à la rapidité de la sollicitation n'est également pas exclu. La mesure de spectres Raman sous conditions statiques le long de la polaire de choc dans l'état de pression et de température prévu par les modèles de simulation pourrait permettre de discriminer cet éventuel effet dynamique.

Nous avons également observé une perte de signal Raman progressive sous choc jusqu'à 9 GPa. Cette perte de signal qui est complète au-delà de cette pression et qui est presque instantanée au passage du choc ne peut pas s'expliquer uniquement par un effet d'échauffement. Il semble qu'elle soit plutôt due à une modification des propriétés optiques du TATB ou de la fenêtre de confinement. Il est donc nécessaire d'étudier plus particulièrement ce phénomène.

3.6. Bibliographie

1. Saint-Amans, C., Hébert, P., Doucet, M. et De Resseguier, T., *Single-Shot Raman Spectroscopy Study of Shocked TATB-Based Explosive*, 45th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, pp. 44 1 - 12 (2014).
2. Raman, C. V., *A New Radiation*, Indian J. Phys. **2**, pp. 387 - 398 (1928).
3. Raman, C. V. et Krishnan, K. S., *A New Class of Spectra due to Secondary Radiation*, Indian J. Phys. **2**, pp. 399 - 419 (1928).
4. Raman, C. V. et Krishnan, K. S., *A New Type of Secondary Radiation*, Nature **121**, pp. 501 - 502 (1928).

5. Landsberg, G. et Mandelstam, L., *Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen*, Naturwiss **16**, pp. 557 - 558 (1928) [en allemand]
6. Poulet, H. et Mathieu, J.-P., *Spectres de vibration et symétrie des cristaux*. Gordon & Breach, Paris (1970).
7. Sushchinskii, M. M., *Raman spectra of molecules and crystals*. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, Israel (1972).
8. Placzek, G., *The Rayleigh and Raman Scattering*, dans *Handbuch der Radiologie*, édité par Marx, E. (Leipzig), **Vol. 2**, pp. 209 - 374 (1934) [en allemand]. Traduit en anglais dans le rapport technique UCRL Trans No. 526 (L), Lawrence Radiation Laboratory par Werbin, A. (1959).
9. Hébert, P., Bouyer, V., Rideau, J., Doucet, M. et Terzulli, L. P., *Raman spectroscopy study of laser-shocked TATB-based explosives*, Shock Compression of Condensed Matter - 2011, Chicago, Illinois, USA, pp. 1585 - 1588 (2011).
10. Vergoten, G., Fleury, G., Blain, M. et Odier, S., *Molecular-structure of aromatic nitro-derivatives .5. vibration-spectra and analysis by normal coordinate treatment of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene*, J. Raman Spectrosc. **16**, pp. 143 - 148 (1985).
11. Satija, S. K., Swanson, B., Eckert, J. et Goldstone, J. A., *High-pressure Raman-scattering and inelastic neutron-scattering of triaminotrinitrobenzene*, J. Phys. Chem. **95**, pp. 10103 - 10109 (1991).
12. Davidson, A. J., Dias, R. P., Dattelbaum, D. M. et Yoo, C. S., *"Stubborn" triaminotrinitrobenzene: Unusually high chemical stability of a molecular solid to 150 GPa*, J. Chem. Phys. **135**, pp. 174507 1 - 5 (2011).
13. Stevens, L. L., Velisavljevic, N., Hooks, D. E. et Dattelbaum, D. M., *Hydrostatic compression curve for triamino-trinitrobenzene determined to 13.0 GPa with powder X-ray diffraction*, Propellants Explos. Pyrotech. **33**, pp. 286 - 295 (2008).
14. Trott, W. M. et Renlund, A. M., *Single-pulse Raman-scattering study of triaminotrinitrobenzene under shock compression*, J. Phys. Chem. **92**, pp. 5921 - 5925 (1988).
15. Lacina, D. et Gupta, Y. M., *Temperature measurements and an improved equation of state for shocked liquid benzene*, J. Chem. Phys. **138**, pp. 174506 1 - 7 (2013).
16. Pangilinan, G. I. et Gupta, Y. M., *Use of time-resolved Raman scattering to determine temperatures in shocked carbon tetrachloride*, J. Appl. Phys. **81**, pp. 6662 - 6669 (1997).

17. Dufort, S., *Mesures de températures sous choc par diffusion Raman*, J. Phys. -Paris, Colloque C4 **9**, pp. 137 - 144 (1987).
18. Delpuech, A. et Menil, A., *Raman scattering temperature measurement behind a shock wave*, Shock Waves in Condensed Matter - 1983, Santa - Fe, New Mexico, USA, pp. 309 - 312 (1984).
19. Dolgushin, D. S. et Anisichkin, V. F., *Calculation of temperature behind a shock front in condensed matter by the methods of thermodynamic similarity theory*, Combust. Explos. Shock Waves **28**, pp. 646 - 649 (1992).
20. Cowperthwaite, M. et Shaw, R., *$C_v(T)$ equation of state for liquids. Calculation of the shock temperature of carbon tetrachloride, nitromethane, and water in the 100-kbar region*, J. Chem. Phys. **53**, pp. 555 - 560 (1970).
21. Cowperthwaite, M. et Blackburn, J. H., *Shock temperature calculations for silicone fluid*, Symposium on the accurate characterization of high pressure environment, Gaithersburg, Maryland, USA, pp. 137 - 145 (1968).
22. Grebenkin, K. F. et Zherebtsov, A. L., *Numerical modeling of TATB shock-wave heating*, Combust. Explos. **36**, pp. 246 - 251 (2000).
23. Dobratz, B. M., *The Insensitive High Explosive Triaminotrinitrobenzene (TATB) : Development and Characterization - 1888 to 1994*, Rapport Bibliographique Rapport No. LA-13014-H, Los Alamos National Laboratory (1995).
24. Pineau, N., Soulard, L., Geneste, G. et Torrent, M., *Calcul ab initio de l'équation d'état du monocristal de TATB par une méthode DFT-vdW*, Rapport Technique Interne CEA - DAM (2013).
25. McGrane, S. D. et Shreve, A. P., *Temperature-dependent Raman spectra of triaminotrinitrobenzene: Anharmonic mode couplings in an energetic material*, J. Chem. Phys. **119**, pp. 5834 - 5841 (2003).
26. McGrane, S. D., Barber, J. et Quenneville, J., *Anharmonic vibrational properties of explosives from temperature-dependent Raman*, J. Phys. Chem. A **109**, pp. 9919 - 9927 (2005).
27. Sui, H. L., Zhong, F. C., Cheng, K. M., Liu, X. Y. et Ju, X., *IR vibrational assignments for 1,3,5-triamine-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) based on the temperature-dependent frequency shifts*, Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr. **114**, pp. 137 - 143 (2013).

Chapitre 4 : Opacification sous choc

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié par spectroscopie Raman le comportement du TATB sous choc. Nous avons observé l'évolution de son spectre avec la pression et mis en évidence un effet de température dû à l'échauffement de l'échantillon sous choc. Nous avons également observé une perte progressive de signal avec l'augmentation de la pression de choc. Cette perte de signal devient totale autour de 9 GPa.

Pour compléter les résultats obtenus en spectroscopie Raman et essayer de comprendre l'origine de la perte de signal Raman observée au-delà de 9 GPa, nous avons réalisé des expériences de visualisation sous choc avec une caméra à images intégrales et avec une caméra à balayage de fente afin d'observer l'évolution temporelle de la surface de l'échantillon au passage du choc. Le dispositif expérimental associé à ces deux techniques a été décrit au chapitre 2 et présenté sur les Figure 2.27 et Figure 2.28. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des expériences de visualisation sous choc et les confrontons aux résultats de spectroscopie Raman. Ces travaux doivent faire l'objet d'une publication dans le Journal of Applied Physics.

4.1. Visualisation sous choc en images intégrales

Nous avons réalisé des images intégrales de l'échantillon sous choc à l'aide d'une caméra PCO Dicam permettant d'enregistrer deux images avec un temps de pose minimum de 20 ns et un temps entre images supérieur ou égal à 500 ns. La deuxième image est trop tardive pour pouvoir être exploitée. En effet, dans toutes les configurations expérimentales utilisées, le débouché du choc en face arrière de la fenêtre se produit avant que la deuxième image ne puisse être enregistrée. Comme ce débouché induit un phénomène de fracturation dans la fenêtre, l'observation de l'interface échantillon/fenêtre n'est donc plus possible. Par conséquent, dans toutes les expériences, une seule image de l'échantillon sous choc a été enregistrée.

L'éclairage des cibles a été effectué à l'aide d'un flash photographique (Profoto Pro-7a 2400 avec une lampe Pro-7 Twin) émettant en lumière blanche. Ce flash émet pendant 450 μ s avec un maximum d'intensité atteint au bout de 150 μ s. A partir de ce maximum, l'intensité reste presque constante pendant plusieurs dizaines de microsecondes.

Lorsque l'intensité lumineuse s'est avérée insuffisante, nous avons utilisé un laser à colorant émettant une impulsion de 50 μ s à mi-hauteur avec une énergie de 45 mJ à la longueur d'onde 595 nm (B.M. Industries AL . 152 SI modifié).

4.1.1. Influence de la géométrie d'éclairage

Deux géométries ont été utilisées pour l'éclairage et l'enregistrement de l'image de l'échantillon sous choc. La première consiste à éclairer et collecter la lumière avec une incidence normale. Pour cela, nous avons intégré un cube séparateur (50 / 50) (Figure 4..a). La seconde solution consiste à éclairer l'échantillon avec un angle d'incidence non nul et à collecter la lumière dans l'axe perpendiculaire à la surface à observer (Figure 4..b).

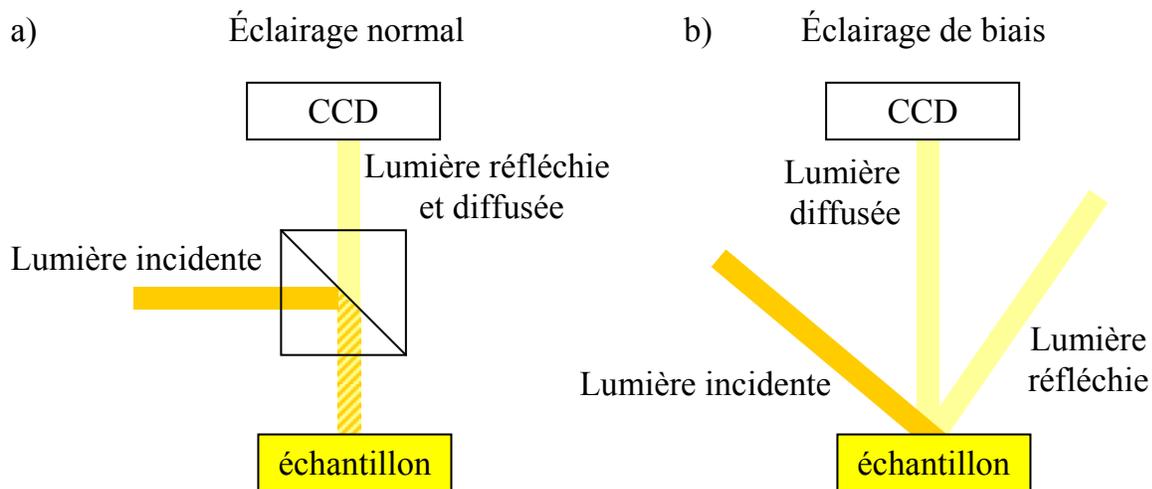


Figure 4.1 : Schémas des configurations pour un éclairage normal (a) et pour un éclairage de biais (b).

La Figure 4.2 présente deux images réalisées chacune avec l'une des deux configurations. Dans les deux cas, on observe sur le pourtour la zone non choquée. Au centre, la zone choquée apparaît différemment dans les deux clichés. Dans la configuration d'éclairage normal (image a), on observe une zone plus claire au centre entourée par une zone sombre. La Figure 4.2.b présente l'image obtenue à la même pression lorsqu'on éclaire de biais. On observe que l'ensemble de la zone choquée est globalement sombre. Sur le côté de l'image, on observe l'ombre projetée du support de montage sur la surface de l'échantillon.

La principale différence entre les deux clichés est la présence d'une importante zone claire au milieu de l'échantillon dans la zone choquée lorsque l'éclairage est normal, zone qui n'apparaît pas lorsque l'éclairage est de biais. Il est donc clair que cette différence est uniquement due à la géométrie d'éclairage est non pas à un comportement imprévu de l'échantillon ou de la fenêtre de confinement.

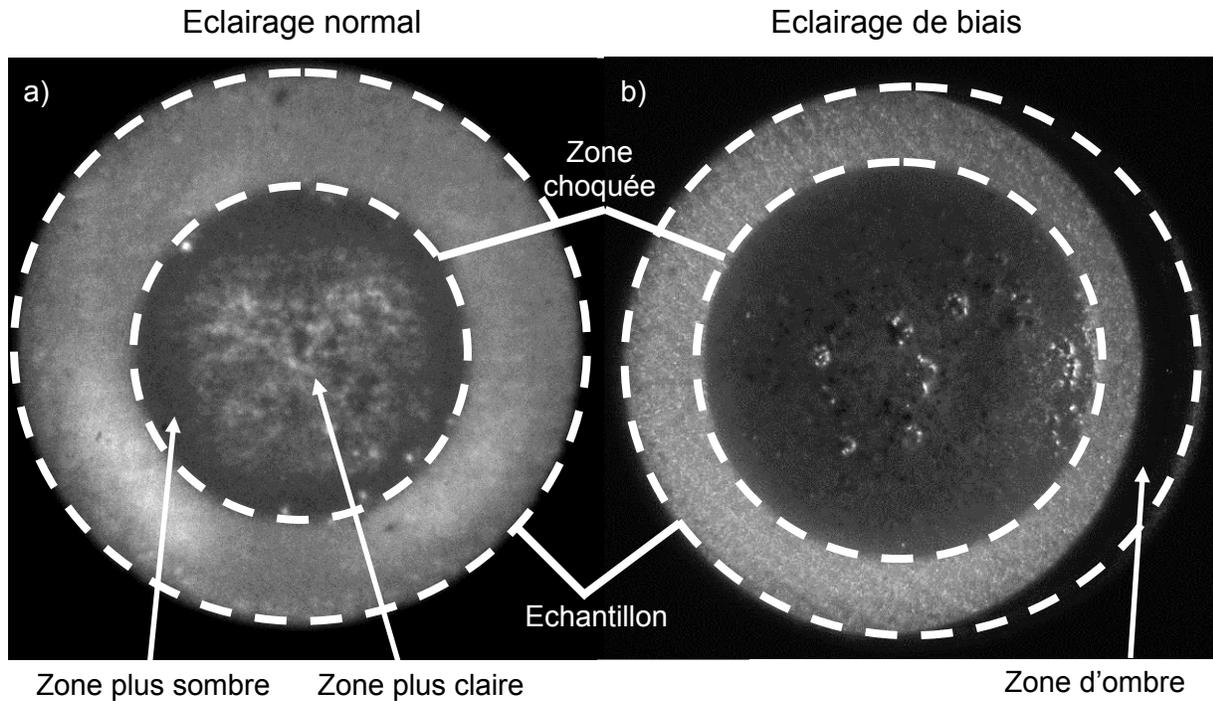


Figure 4.2 : Images intégrales d'un échantillon de TATB sous choc à 7,9 GPa en éclairage normal (a) et en éclairage de biais (b).

En considérant que l'interface présente une partie centrale relativement plane et une région annulaire fortement courbée sur sa périphérie, il est possible d'expliquer les observations de la Figure 4.2. La Figure 4.3 est un schéma de principe de l'effet de cette courbure sur l'image obtenue en fonction de l'éclairage. La courbe bleue représente l'interface. Pour simplifier la démonstration, on représente la courbure de la zone annulaire par un plan incliné. Les flèches orange sombre représentent la lumière incidente provenant de la source d'éclairage, les flèches orange clair, la lumière issue de l'interface échantillon/fenêtre par réflexion spéculaire.

Dans le cas d'un éclairage normal (a), les régions où les réflexions spéculaires sont dirigées vers le capteur de la caméra sont les zones planes perpendiculaires à l'éclairage, c'est-à-dire la zone non choquée sur le bord et la partie plane au centre de la zone choquée. L'intensité reçue par le capteur est la somme de ces réflexions spéculaires et de la lumière diffusée qui est uniforme sur la surface (en l'absence d'autre phénomène). Il en résulte une image sur laquelle le centre de la zone choquée est plus clair que les bords.

Dans le cas d'un éclairage de biais (b), les faisceaux qui peuvent être réfléchis vers le capteur sont ceux atteignant le bord de la zone choquée. Ils sont dirigés vers le capteur à condition que

l'angle entre la lumière incidente et la normale locale soit égal à l'angle entre la normale locale et l'axe d'observation du capteur. De ce fait, il peut exister une zone dont la normale locale répond au critère pour qu'une réflexion spéculaire soit dirigée vers le capteur. L'image obtenue présente alors une tache plus claire au niveau d'une bordure de la zone choquée, dont la position dépend de l'angle et de la position de l'éclairage. De fait, une telle bordure claire est visible à droite de la zone choquée sur la Figure 4.2.b. Hormis cette bordure, le capteur ne reçoit que la lumière diffusée, a priori uniformément, par la surface sondée.

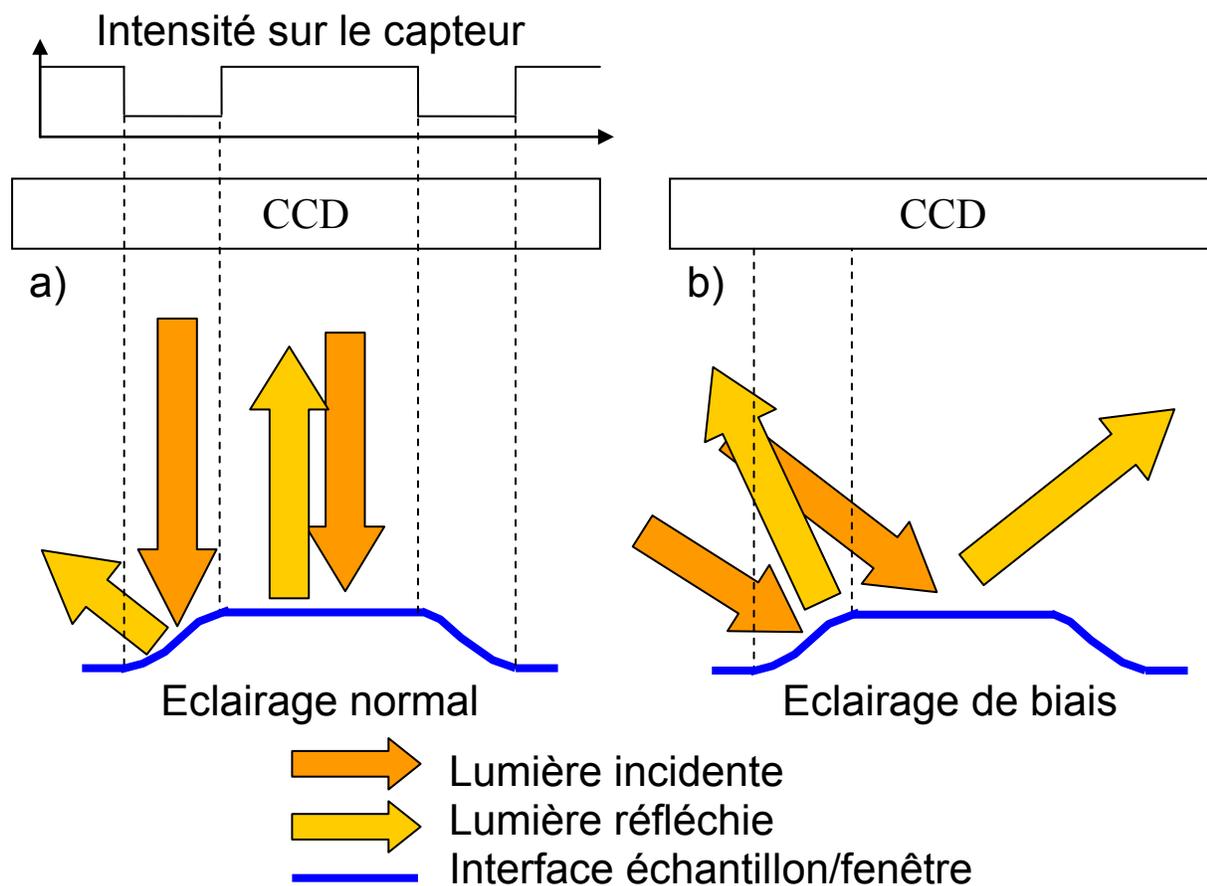


Figure 4.3 : Schéma représentant l'influence de la courbure de l'interface échantillon/fenêtre en fonction de l'éclairage.

Pour éviter d'être gêné par des artefacts d'éclairage, il est donc préférable d'opter pour un éclairage de biais qui évite la présence d'une importante zone lumineuse au centre de la zone choquée.

4.1.2. Résultats de visualisation sous choc en images intégrales

Nous avons réalisé des clichés du TATB choqué pour l'intégralité de la gamme de pression explorée de manière à pouvoir connaître l'aspect de l'échantillon et à le mettre en regard de l'évolution des spectres Raman observés aux mêmes pressions. La Figure 4.4 présente une série de clichés réalisés à différentes pressions sous un éclairage de biais en utilisant le laser impulsif à colorant à 595 nm comme source de lumière. Le temps indiqué pour chaque cliché correspond au début de la porte de 20 ns pendant laquelle a eu lieu l'acquisition.

La zone sombre sur chaque image correspond à la zone choquée. Cette zone s'assombrit de plus en plus lorsque l'on augmente la pression de choc (Figure 4.5). On observe une chute de l'intensité reçue par le capteur en fonction du niveau de choc. Ceci indique, soit que l'intensité lumineuse diffusée par l'interface échantillon/fenêtre décroît avec la pression de choc, soit que les propriétés optiques de la fenêtre ont été modifiées de telle sorte que la lumière incidente soit absorbée ou que la lumière diffusée soit absorbée ou réfléchie vers l'échantillon.

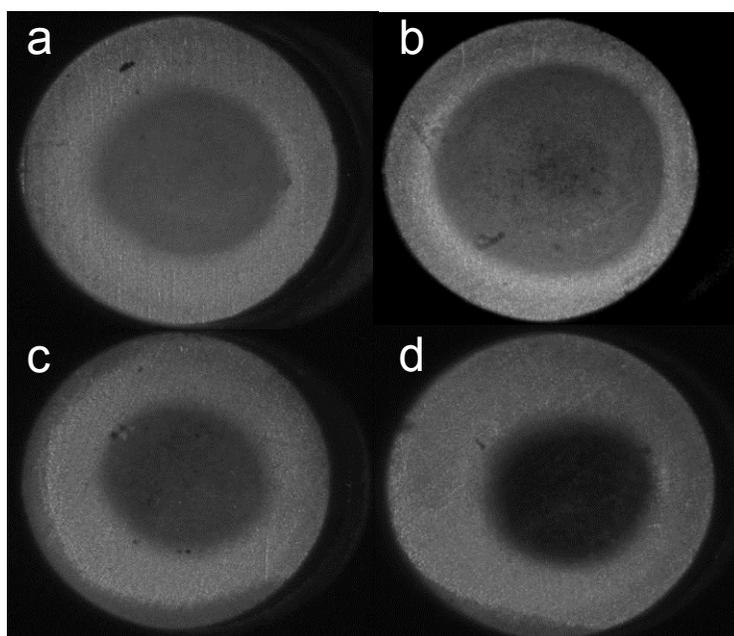


Figure 4.4 : Visualisation d'échantillons sous choc. La pression et le temps après le débouché du choc dépendent du cliché : (a): $P = 1,8$ GPa, $t = +50$ ns ; (b): $P = 4,4$ GPa, $t = +60$ ns ; (c): $P = 6,2$ GPa, $t = +40$ ns ; (d): $P = 8,9$ GPa, $t = +40$ ns.

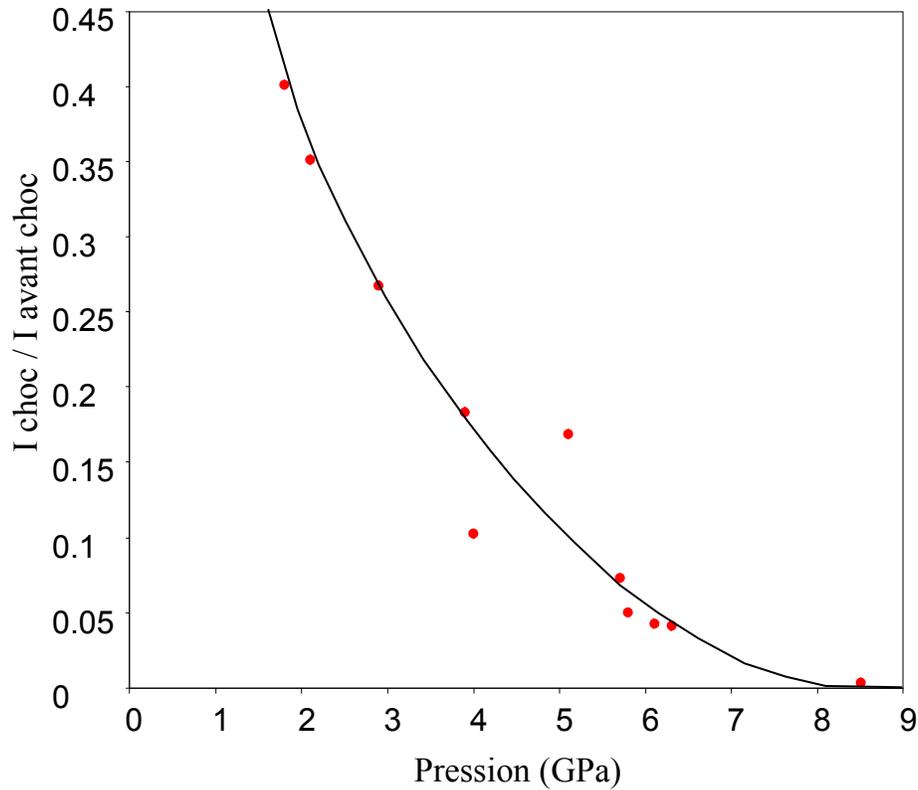


Figure 4.5 : Evolution du rapport de l'intensité mesurée avant choc et sous choc sur les clichés en image intégrale en fonction de la pression.

Le diamètre de la zone choquée varie entre les différentes prises de vue du fait du temps auquel les clichés ont été réalisés. En effet, la zone choquée au niveau de l'interface évolue avec le temps.

La Figure 4.6 présente l'évolution du diamètre de la zone choquée au niveau de l'interface échantillon/fenêtre pour un choc courbe, ce qui correspond à nos conditions expérimentales (cf. chapitre 2). On constate que plus le temps séparant la prise de vue du débouché du choc est important, plus le diamètre de la zone choquée augmente.

La comparaison avec les simulations réalisées (présentées au chapitre 2) montre que les dimensions de la zone sombre correspondent aux dimensions de la zone choquée.

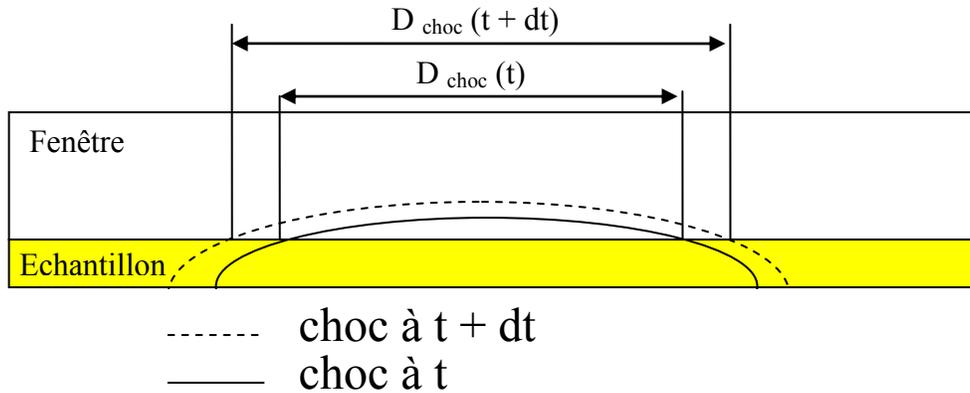


Figure 4.6 : Représentation schématique de l'évolution du diamètre de la zone choquée au niveau de l'interface échantillon/fenêtre.

Les clichés réalisés montrent que le passage du choc induit une opacification partielle ou complète selon la pression de choc. Les clichés réalisés au dessus de 9 GPa et jusqu'à 20 GPa n'ont pas mis en évidence d'évolution de l'aspect de l'interface qui reste totalement opaque. D'autre part, sur toute la gamme de pression explorée pour ces visualisations, aucune émission lumineuse provenant de l'échantillon, signe d'une éventuelle réaction chimique, n'a été observée. D'autres clichés similaires ont été réalisés en utilisant le flash comme source d'éclairage. Les mêmes résultats qu'avec l'éclairage laser ont été observés. Le fait que la chute d'intensité réfléchie soit également observée en lumière blanche indique que le spectre visible est en grande partie affecté par les changements induits par le choc au niveau de l'interface échantillon/fenêtre. Il ne s'agit donc pas d'un phénomène n'affectant que les longueurs d'onde proches de 532 nm.

4.1.3. Evolution temporelle sous choc de l'interface échantillon/fenêtre

Afin d'observer l'évolution temporelle de l'interface sous l'effet du choc, des images ont été enregistrées avec une caméra à balayage de fente. Le dispositif, présenté au chapitre 2, a été utilisé pour acquérir des clichés résolus en temps de l'échantillon à plusieurs pressions.

La Figure 4.7 présente un cliché réalisé pour un choc de 1,8 GPa. De chaque côté du cliché, on peut observer des marqueurs lumineux qui permettent de mesurer précisément l'écart temporel entre deux coupes horizontales sur le cliché. Sur cet exemple, chaque marqueur est séparé du suivant par 40 ns. L'axe du temps est orienté de haut en bas. Le diamètre de l'échantillon correspond à la largeur de la partie gris clair et de l'ombre sur le côté d'où provient

l'éclairage. On observe l'apparition d'un premier front courbe, composé d'une trace claire suivie d'une zone sombre. La trace claire correspond à la fermeture d'un gap d'air dû à un mauvais plaquage initial de l'échantillon contre la fenêtre. Le temps nécessaire à la compression de cette couche d'air induit un délai entre le débouché du choc et le rechoc sur la fenêtre. Ceci est cohérent avec les mesures VH présentées à la Figure 4.8. Le front sombre qui suit correspond à la mise en pression de l'échantillon lors de la transmission du choc dans la fenêtre. La courbure observée sur le cliché est due à la courbure du front de choc, qui affecte le centre du diamètre observé environ 150 ns avant le débouché à la périphérie. On note que le choc induit une chute d'intensité lumineuse en quelques nanosecondes. Un second front est observé 320 ns après le premier, entraînant une deuxième chute d'intensité.

D'après les mesures VH, le temps de traversée du choc dans la fenêtre est $324 \text{ ns} \pm 10 \text{ ns}$ (Figure 4.8). Une fois que le choc débouche en face arrière de la fenêtre, celle-ci s'écaille et perd sa transparence. On en déduit que le second front observé sur le cliché correspond à l'instant où le choc débouche en face arrière de la fenêtre et induit sa fracturation.

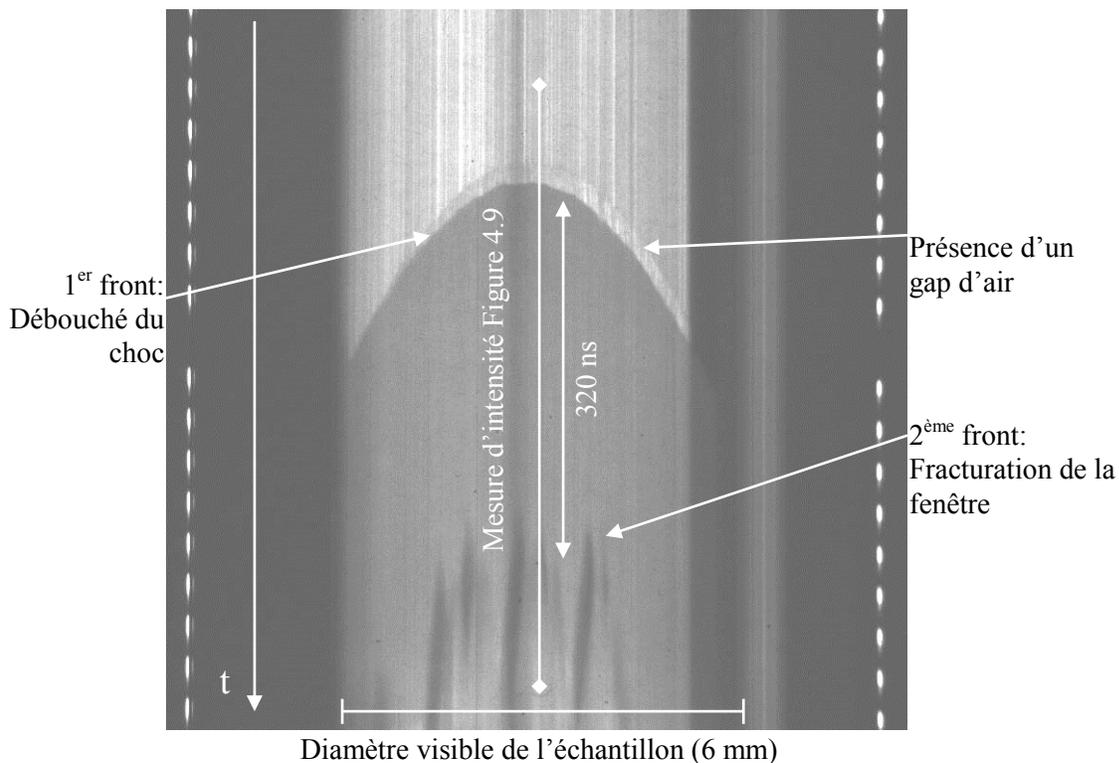


Figure 4.7 : Cliché réalisé à l'aide d'une caméra à balayage de fente sous éclairage de biais à l'émergence d'un choc de 1,8 GPa. L'axe du temps est orienté de haut en bas. Chaque marqueur est espacé de 40 ns du suivant.

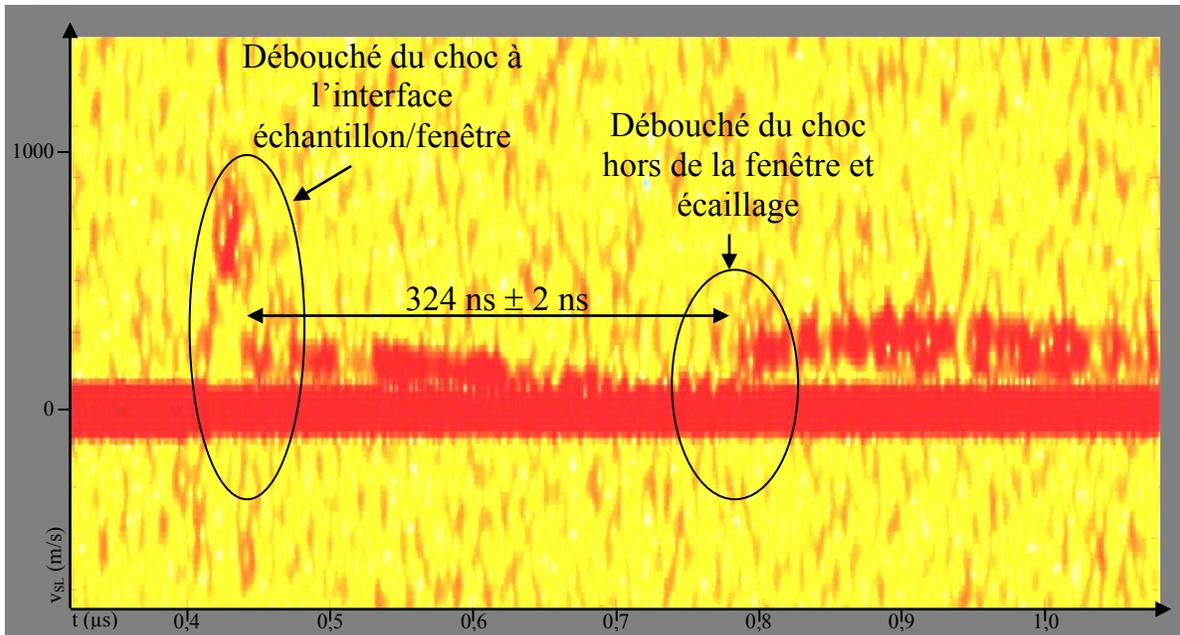


Figure 4.8 : Mesure de la vitesse de l'interface échantillon/fenêtre par VH pour un choc à 1,8 GPa. Cette mesure est traitée de manière à maximiser la précision temporelle au détriment de la précision sur la vitesse.

La Figure 4.9 présente l'évolution de l'intensité diffusée par l'échantillon lors du passage du choc. On constate que la durée du 1^{er} front correspondant à la chute d'intensité est de 5 ns. Ceci confirme l'aspect presque instantané de la chute d'intensité lors du passage du choc.

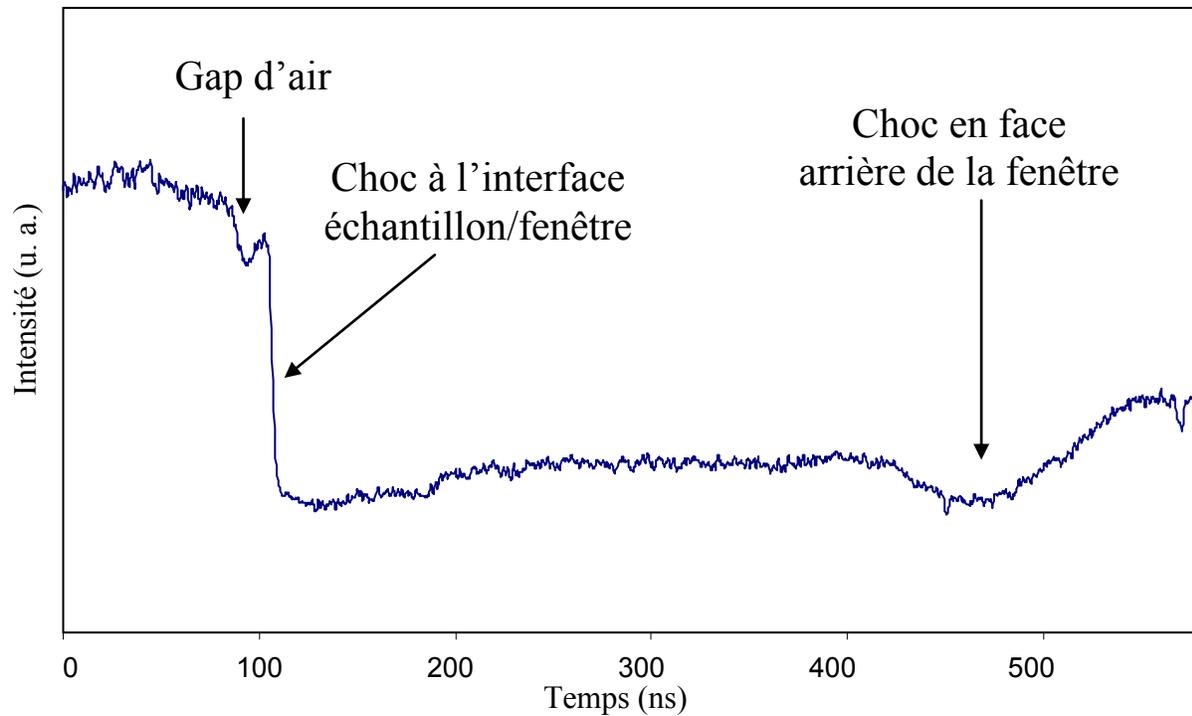


Figure 4.9 : Profil d'intensité mesuré par caméra à balayage de fente pour un choc de 1,8 GPa, sur l'axe vertical au centre du cliché de la Figure 4.7.

La Figure 4.10 présente un cliché (réalisé à l'aide d'une caméra à balayage de fente) pour un choc de 6 GPa. On retrouve la même structure que précédemment avec un premier front correspondant au passage du choc et un second correspondant à la fracturation de la fenêtre. La principale différence avec le cliché réalisé à 1,8 GPa est une opacification plus marquée derrière le front de choc. On note que cette opacification est pratiquement instantanée.

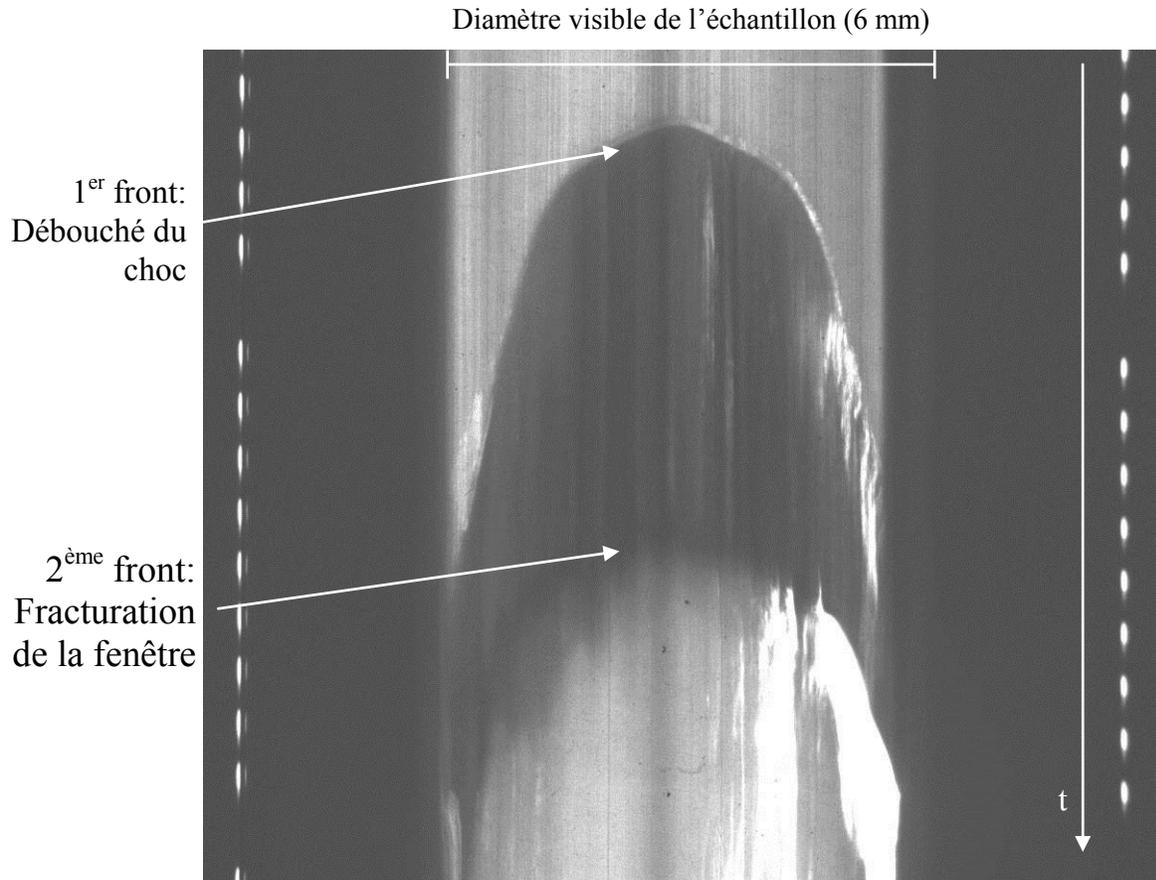


Figure 4.10 : Cliché réalisé à l'aide d'une caméra à balayage de fente avec un éclairage de biais pour un choc de 6 GPa. L'axe du temps est orienté de haut en bas. Chaque marqueur est séparé du suivant par 40 ns.

La Figure 4.11 présente un cliché réalisé pour une pression de choc de 24 GPa. Le cliché fait apparaître un front lumineux n'entraînant pas de flou de bougé derrière lui et dont la largeur est inférieure à celle de l'échantillon, il se positionne avant le temps d'émergence du choc à l'instant correspondant à l'impact du projectile sur l'échantillon. Ce front s'explique par l'ionisation de l'air entre le projectile et l'échantillon peu avant l'impact. Ceci entraîne l'émission d'une lumière intense qui est ici observée à travers l'échantillon par transparence [1]. Le 1^{er} front, positionné à l'instant où débouche le choc induit également une forte émission lumineuse avant que la surface ne s'assombrisse. Vient ensuite le second front qui correspond à la fracturation de la fenêtre.

L'émission lumineuse suivant le front de choc (1^{er} front) peut s'expliquer de diverses manières. Il peut s'agir de l'ionisation de l'air piégé entre l'échantillon et la fenêtre de confinement ou d'émission due à la réaction du TATB (détonation ou choc réactif proche d'une détonation). La réaction du TATB peut se produire soit derrière le choc incident, soit au moment du « rechoc »

contre la fenêtre. Des travaux au sein du laboratoire ont montré que la détonation du TATB est très peu lumineuse, la lumière étant émise lors de la combustion des produits de détonation dans l'air. Dans notre cas, la lumière serait émise lors de la réaction des produits de détonation avec l'air piégé entre la fenêtre et l'échantillon. Etant donnée la faible quantité d'oxygène disponible, l'émission serait alors très brève comme celle que nous observons.

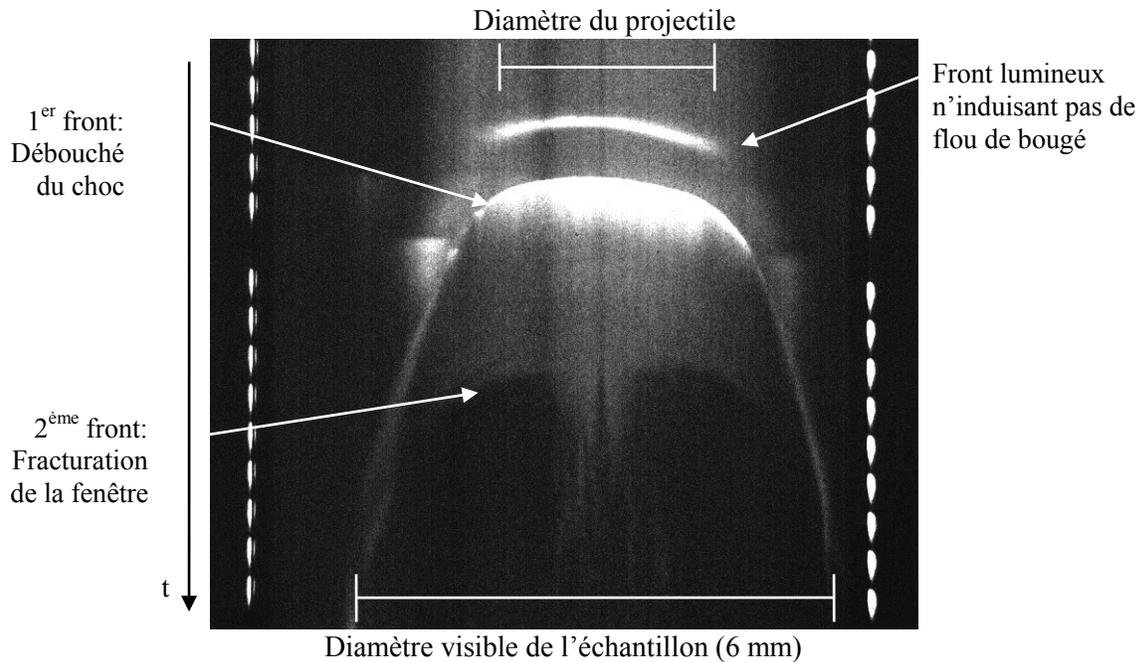


Figure 4.11 : Cliché réalisé à l'aide d'une caméra à balayage de fente avec un éclairage normal pour une pression de choc de 24 GPa. L'axe du temps est orienté de haut en bas, chaque marqueur est espacé du suivant de 40 ns.

Les clichés réalisés à l'aide d'une caméra à balayage de fente font apparaître que l'opacification de l'interface échantillon/fenêtre est pratiquement instantanée. Par ailleurs, ils confirment que l'opacification augmente avec la pression de choc jusqu'à 9 GPa. On note enfin que ce comportement change vers 24 GPa avec des observations pouvant indiquer l'apparition d'un phénomène réactif proche d'une détonation.

4.2. Opacification sous choc et perte de signal Raman

Les observations réalisées à l'aide d'une caméra à image intégrale ou à l'aide d'une caméra à balayage de fente, montrent que l'interface échantillon/fenêtre ou son environnement immédiat s'opacifient sous choc. Ce phénomène se produit progressivement à partir des pressions de choc les plus basses jusqu'à 9 GPa, pression à partir de laquelle cette opacification est totale. Les mesures réalisées avec différents éclairages montrent que l'ensemble du spectre visible est affecté et que l'opacification est pratiquement instantanée (de l'ordre de la nanoseconde au plus). A partir de 24 GPa, nous avons observé une émission lumineuse à l'interface. Ce phénomène est susceptible de traduire la mise en place d'une onde réactive dans le matériau.

Parallèlement, on a montré dans le chapitre 3 que le signal Raman sous choc disparaissait progressivement avec l'augmentation de la pression de choc. A partir de 9 GPa, on observe la disparition complète du signal Raman. De plus, on a mis en évidence le caractère pratiquement instantané de la perte de signal au passage du choc avec un temps entre le passage du choc et la perte de signal d'au plus quelques nanosecondes.

Il semble donc y avoir une forte corrélation entre la perte de signal Raman sous choc et l'opacification sous choc. On peut raisonnablement penser que l'opacification progressive observée sous choc induit la perte du signal Raman.

4.3. Hypothèses sur l'origine de l'opacification sous choc

Pour expliquer l'opacification sous choc observée dans les expériences décrites précédemment, plusieurs hypothèses sont possibles. Celle-ci peut provenir de la fenêtre de confinement ou du TATB lui-même. Afin de déterminer quelle est l'hypothèse la plus probable, nous avons réalisé un certain nombre d'expériences qui sont décrites dans ce qui suit.

4.3.1. Opacification de la fenêtre de confinement

Une première hypothèse est de considérer que c'est le matériau composant la fenêtre qui s'opacifie sous l'effet du choc. En effet, de nombreux matériaux transparents présentent des

phénomènes d'opacification sous choc à des niveaux de pression variés. C'est par exemple le cas pour le saphir à 15 GPa [2] et le PMMA à 11 GPa [3]. On observe également une opacification de la silice fondue [4, 5] à partir de sa limite élastique d'Hugoniot (vers 8-9 GPa) [6]. Ce dernier matériau étant proche du verre sodo-calcique que nous utilisons en termes de composition et de nature, il paraît crédible d'envisager une opacification sous choc de notre fenêtre. La Figure 4.12 présente l'effet d'une opacification de la fenêtre sur la collecte de signal Raman à l'interface échantillon/fenêtre. Cette opacification induirait une absorption de l'impulsion laser incident et du signal Raman diffusé par l'échantillon. L'opacification de la fenêtre expliquerait également l'aspect des clichés obtenus lors des expériences de visualisation sous choc.

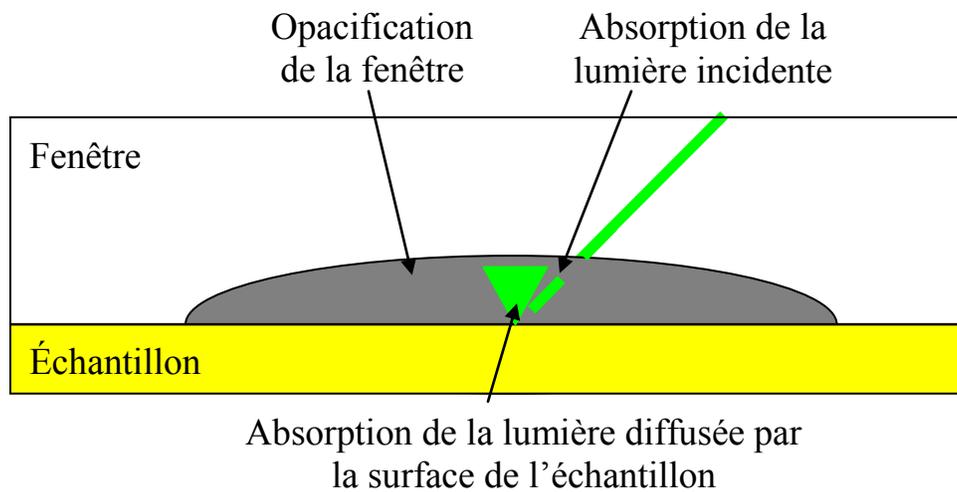


Figure 4.12 : Schéma de principe de l'effet de l'opacification de la fenêtre sur la collecte de signal Raman

Il peut également s'agir d'un problème lié au changement d'indice sous choc. En effet, Alexander [7] a montré que l'indice de réfraction sous choc du verre dépend de la pression et varie de manière importante autour de 8 GPa.

On peut alors envisager que la lumière soit « piégée » derrière le front de choc sur lequel elle se réfléchit. La Figure 4.13 représente l'effet que pourrait engendrer un changement d'indice du verre sous choc si l'écart entre les indices avant choc et après choc produisait un effet de miroir.

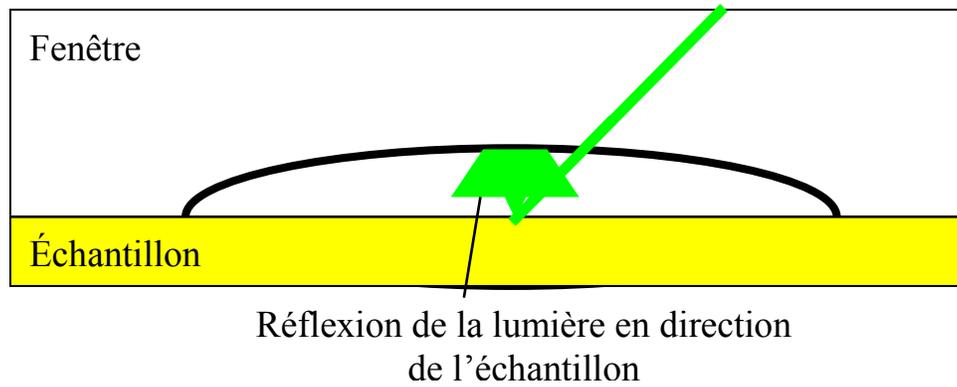


Figure 4.13 : Schéma de principe de l'effet possible de la variation d'indice sous choc du verre.

Pour tester l'hypothèse selon laquelle la perte de signal et la chute d'intensité diffusée proviendraient de la fenêtre, deux types d'expériences ont été réalisées.

Premièrement, des expériences de visualisation sous choc ont été effectuées en remplaçant la fenêtre en verre par une fenêtre en LiF. Ce matériau a été caractérisé par Wise et Chhabildas [8] jusqu'à 160 GPa. Ces auteurs n'ont observé aucune perte de transparence jusqu'à cette pression lors d'expériences de chocs soutenus. La Figure 4.14 présente un cliché réalisé sur un échantillon de TATB soumis à un choc de 11 GPa et confiné par une fenêtre en LiF.

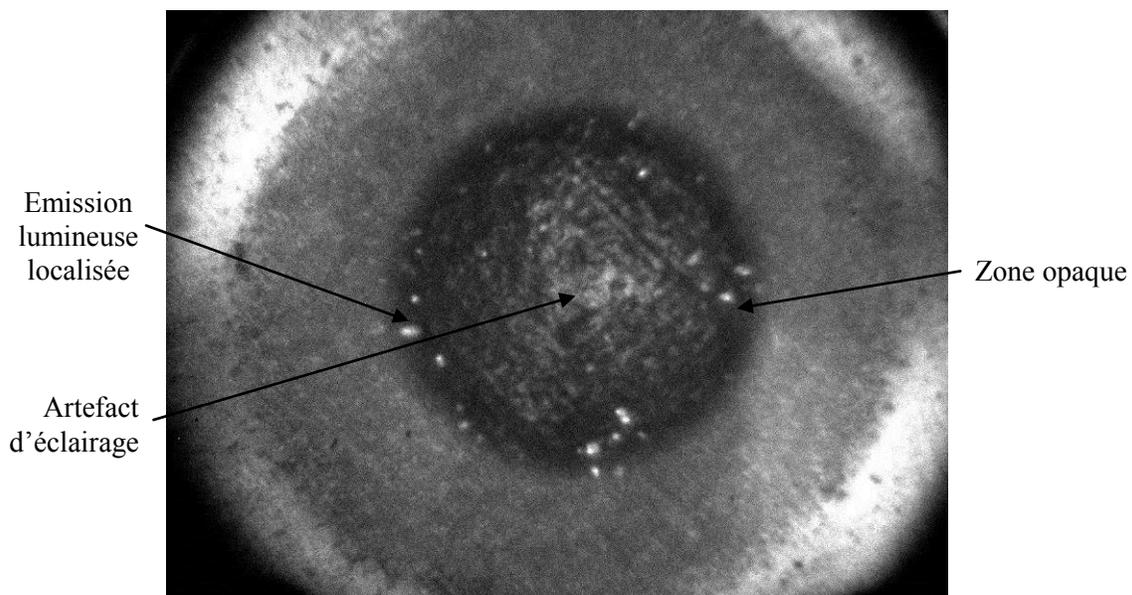


Figure 4.14 : Cliché pris de 40 à 60 ns après le débouché du choc sur un échantillon confiné par une fenêtre de LiF soumis à un choc de 11 GPa.

On note que la zone opaque correspondant à la zone choquée est encore présente avec la fenêtre en LiF. Ceci montre que la chute d'intensité réfléchie ne provient pas de la fenêtre qui est transparente jusqu'à 160 GPa. On note également la présence de petites taches lumineuses en périphérie de la zone opaque. La présence de ces taches s'explique par l'ionisation de petites bulles d'air prises entre l'échantillon et la fenêtre [1].

La seconde expérience permettant de vérifier si l'opacification provient de la fenêtre a consisté à remplacer le TATB par un échantillon d'acier. La Figure 4.15 présente le cliché obtenu pour un choc d'une intensité de 12 GPa.

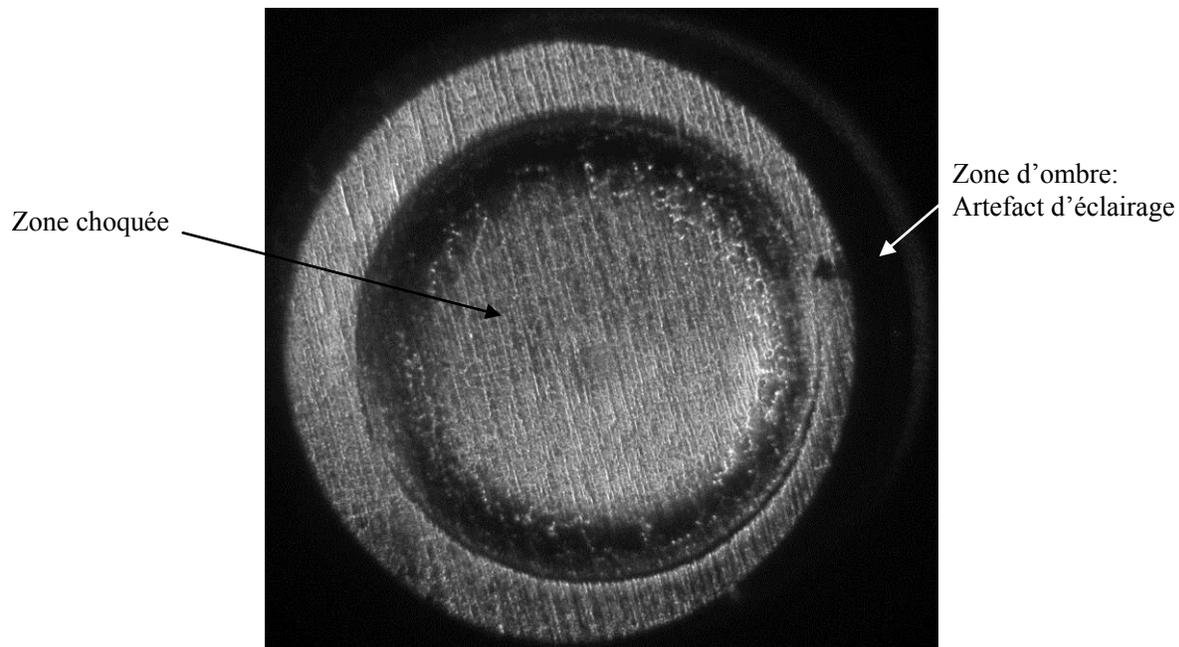


Figure 4.15 : Cliché réalisé sur un disque d'acier soumis à un choc de 12 GPa et confiné par une fenêtre en verre. Le cliché est acquis de 150 à 170 ns après le passage du choc à l'interface échantillon-fenêtre.

On note que la zone choquée reste claire suite au passage du choc. Les bords de cette zone présentent un aspect plus sombre dû à la déformation de l'interface par le choc. Ce résultat démontre la transparence des fenêtres en verre sodo-calcique au moins jusqu'à une pression de choc de 12 GPa.

Nos résultats expérimentaux sont confortés également par des travaux effectués par d'autres auteurs sur des verres de composition voisine. Alexander [7] a par exemple montré que le verre sodo-calcique reste transparent au moins jusqu'à 24 GPa.

A partir des informations fournies par la littérature et des expériences décrites ci-dessus, on peut affirmer que le comportement de la fenêtre n'est pas la cause de l'opacification constatée lors des observations sous choc.

Ainsi, il est clair que cette opacification découle du comportement sous choc du TATB.

En plus des expériences de visualisation, des informations supplémentaires peuvent être obtenues à partir des mesures de mise en vitesse de l'interface échantillon/fenêtre. Ces mesures ont été réalisées à l'aide de deux dispositifs. D'une part le VISAR, système qui fonctionne à la longueur d'onde de 532 nm, d'autre part la VH qui fonctionne à la longueur d'onde de 1,55 μm (cf. Chapitre 2).

Ces dispositifs utilisent un signal réfléchi par l'interface pour la détermination de la vitesse. Les mesures montrent une chute brutale de l'intensité réfléchie au passage du choc pour une pression supérieure à 8 GPa. Il n'a pas été réalisé de mesure à l'aide du VISAR pour des pressions inférieures. En revanche, des mesures ont été réalisées sur un dépôt d'aluminium (7 μm) se trouvant à l'interface échantillon/fenêtre pour des pressions supérieures à 8 GPa. Ces mesures ont montré que le signal n'était que très faiblement atténué. Ceci indique que la longueur d'onde 532 nm n'est pas absorbée par la fenêtre au passage du choc, ce qui est cohérent avec les résultats présentés au paragraphe § 4.3.1.

Des mesures similaires ont été réalisées à l'aide de la VH entre 1 et 30 GPa. Ces mesures ont montré que le signal issu du faisceau réfléchi n'était que très peu perturbé par le passage du choc. Ceci indique que contrairement à la longueur d'onde 532 nm, la longueur d'onde 1,55 μm est toujours réfléchie par l'interface échantillon/fenêtre même après le passage du choc.

On déduit de ces mesures que l'échantillon sous choc n'est pas opaque dans l'infrarouge autour de la longueur d'onde 1,55 μm , alors qu'il devient opaque sur au moins une grande partie du spectre visible comme le montrent les mesures VISAR et les visualisations par caméras.

4.3.2. Réactivité chimique de l'échantillon sous choc

Une seconde hypothèse à envisager est celle de la possible réactivité de l'échantillon sous l'effet du passage du choc. En effet, la pression de 9 GPa à laquelle l'échantillon devient complètement opaque est supérieure à la pression de 8 GPa (pour des chocs soutenus plusieurs dizaines de microsecondes sur des échantillons massifs) à partir de laquelle il est possible d'amorcer la détonation d'un échantillon massif de TATB [9]. Cependant, l'épaisseur de notre échantillon étant inférieure à la profondeur d'amorçage (qui pour un choc de 20 GPa est encore supérieure à 2 mm) [9], l'établissement d'une détonation autonome est impossible, mais une décomposition partielle du TATB avec possible création de produits carbonés est envisageable. Ceci pourrait expliquer la perte de signal Raman et l'opacification de l'échantillon.

Ainsi, il a été observé des phénomènes similaires sur de nombreux matériaux proches du TATB. Yakusheva *et al.* [10] ont observé à partir de 13,5 GPa une opacification du benzène sous choc qu'ils ont attribuée à de la diffusion sur des particules de carbone formées par décomposition de l'échantillon. Homes *et al.* [11] ont observé des résultats similaires. Ils observent à partir d'une pression de choc de 12,4 GPa une augmentation de l'absorption de la lumière visible par le benzène, préférentiellement dans le bleu. A 13,8 GPa, ils observent une augmentation de l'absorption de plus 20% en 10 ns sur l'ensemble du spectre visible. Maillet et Pineau [12], et Dremov *et al.* [13] ont effectué des simulations de dynamique moléculaire qui prédisent la polymérisation sous choc du benzène entre 15 et 20 GPa. Cong et Ping [14] prédisent une décomposition du benzène à partir de 11 GPa. Cette polymérisation induit la rupture des cycles aromatiques présents dans le matériau et la formation d'un réseau de chaînes carbonées sans structure précise. D'autres composés organiques à cycle aromatique tels que le phénylacétylène [15] ou le phénanthrène [16], subissent des décompositions sous choc aboutissant à la formation de produits carbonés absorbants, opaques, entraînant une perte de signal dans les longueurs d'onde du visible. Une telle réaction ne présente pas par ailleurs les caractéristiques d'une détonation et le profil de pression mesuré est proche d'un choc sans réaction chimique.

Quel que soit le type de décomposition envisagé, le phénomène est irréversible et doit pouvoir être mis en évidence lors d'observations post mortem.

Des simulations hydrodynamiques réalisées à l'aide d'un code de calcul interne au CEA ont été effectuées en incluant une cinétique réactionnelle issue de recalages sur des expériences macroscopiques. La cinétique disponible pour notre explosif n'est pas valable en dessous de 10 GPa, par conséquent, nous avons effectué une simulation à 10 GPa et une autre à 15 GPa. Ces simulations montrent qu'il n'y a pas de réaction significative à 10 GPa : moins de un pourcent de l'explosif réagit pour un tel choc. A 15 GPa, la proportion d'explosif réagi atteint quelques pourcents.

Il semble donc qu'il n'y ait pas de réactivité chimique dans nos configurations tant que la pression reste inférieure à 15 GPa.

Pour discriminer la présence de réaction dans l'échantillon, il est possible d'analyser un échantillon post mortem. L'analyse par spectroscopie Raman permet de détecter la présence de nouvelles espèces ou la disparition de certaines. En complément, une analyse visuelle de l'échantillon permet de déterminer des zones d'intérêt potentiel.

Afin de récupérer l'échantillon choqué, un confinement métallique a été développé. Celui-ci prend position à la place de la cible échantillon/fenêtre. La Figure 4.16 présente le dispositif. Lors du montage, on conserve le générateur de chocs par vol de plaque au bout duquel on accole le confinement contenant l'échantillon. Lors du fonctionnement, le projectile issu du générateur de chocs par vol de plaque impacte la face avant du confinement en acier. Le choc produit par l'impact est transmis à travers l'acier jusqu'à l'échantillon. Celui-ci est confiné en face arrière par un cylindre d'aluminium. Ce dernier est maintenu en place par une vis solidaire du confinement. Ce dispositif évite la perforation de la cible par le projectile et assure ainsi que l'échantillon reste intègre et peut être récupéré. La pression réelle de choc en face arrière de l'échantillon est prédite par simulation hydrodynamique.

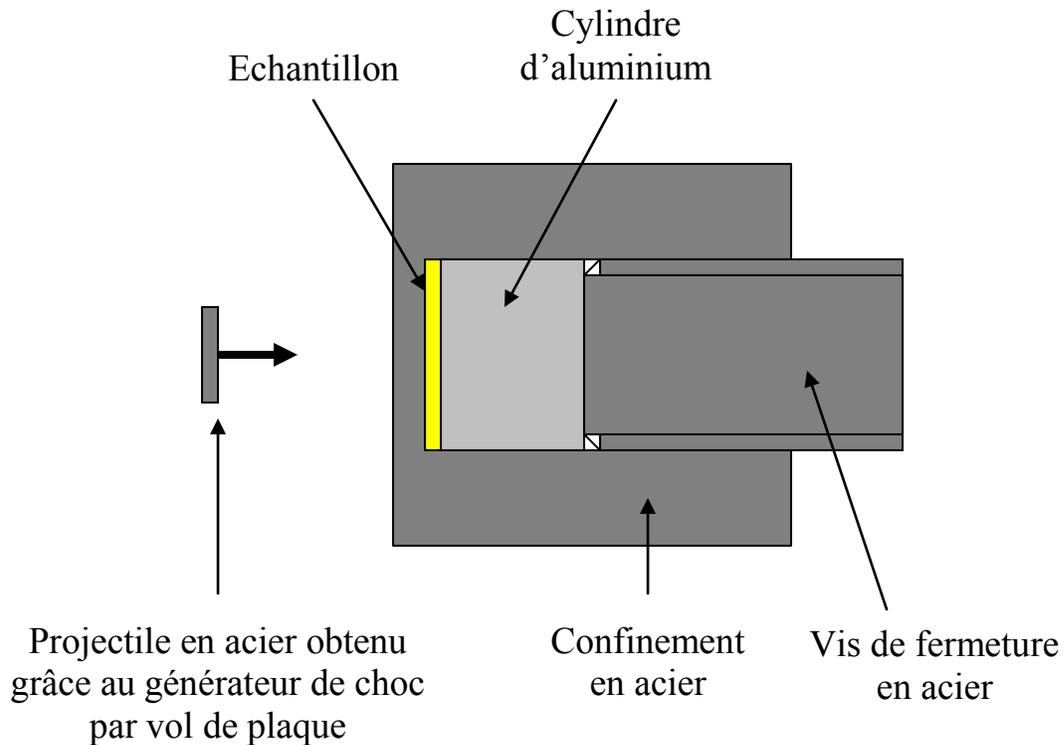


Figure 4.16 : Dispositif pour la récupération d'échantillon après sollicitation par choc

Un essai a été réalisé sous une pression de 9,5 GPa. La Figure 4.17 présente une photo de l'échantillon après ouverture du confinement. On note que celui-ci présente un aspect jaune sans trace d'opacification. On note une importante dégradation mécanique de la partie choquée au centre de l'échantillon. Elle se caractérise en particulier par une forte fissuration, et un arrachage de matière qui est dû à l'ouverture du confinement. Les poussières métalliques observables sur la périphérie de l'échantillon sont dues à la méthode de déconfinement. Lors d'une observation plus précise des zones de dégradation mécanique, il n'a pas été noté de traces visuelles de dégradation chimique.

Le seul indice d'une éventuelle réaction est une légère odeur de brûlé caractéristique de la décomposition d'un explosif. Cependant, il peut s'agir d'une contamination de l'échantillon ou du confinement par les produits de détonation du relais d'explosif utilisé dans le générateur de chocs par vol de plaque.

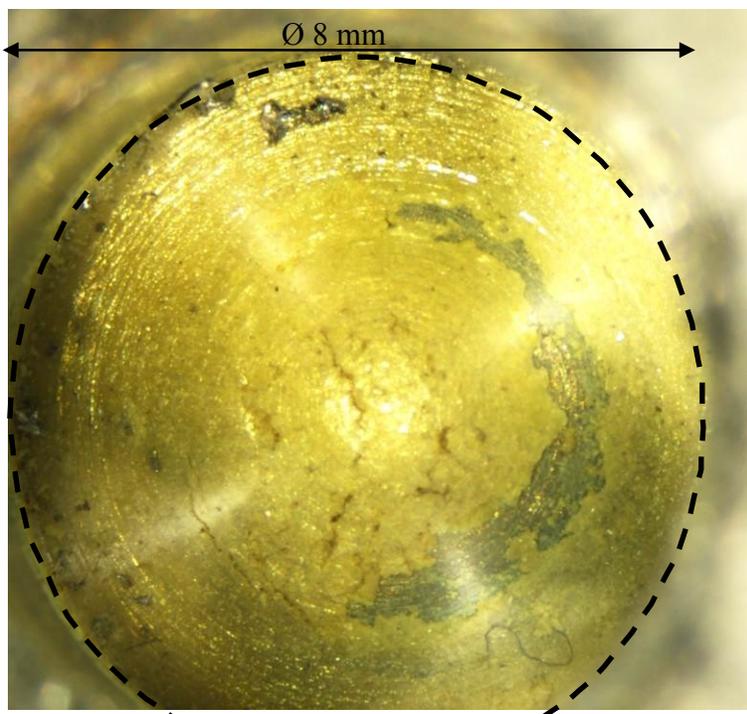


Figure 4.17 : Cliché pris au microscope d'un échantillon post mortem après un choc de 9,5 GPa. La ligne pointillée correspond à la limite de l'échantillon, soit un diamètre de 8 mm. La zone choquée mesure 4 mm et se trouve au centre de cette zone.

L'analyse par spectroscopie Raman de l'échantillon est présentée Figure 4.18. On ne note pas de changements notables du spectre après tir. Aucune raie supplémentaire n'est apparue dans le spectre et aucune n'a disparu. On observe seulement une faible variation de l'intensité générale du spectre.

L'acquisition de plusieurs spectres post mortem a montré qu'il n'y a pas de différence entre les spectres acquis dans la zone choquée, à l'extérieur de la zone choquée et dans les régions ayant subi un fort endommagement mécanique, y compris au sein des fissures.

Il semble donc qu'il n'y ait pas de réaction significative de l'échantillon lors du passage d'un choc d'une intensité de 9,5 GPa. Ceci indique que pour des pressions inférieures, l'opacification partielle observée sous choc est à imputer à un effet optique plutôt que chimique.

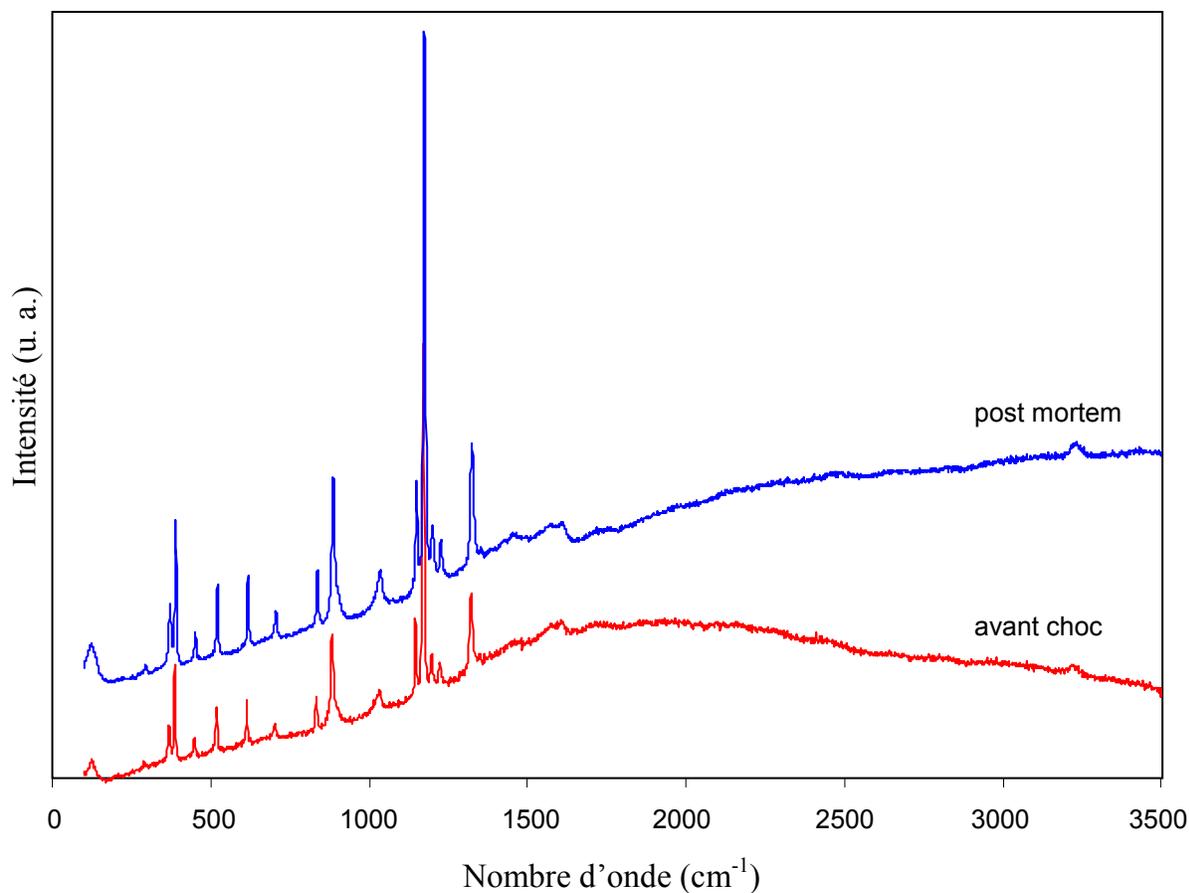


Figure 4.18 : Spectre Raman avant choc et post mortem d'un échantillon choqué sous 9,5 GPa.

4.3.3. Mise en évidence de la transition choc détonation du TATB

Durant ma thèse, une expérience de mesure de la polaire de choc inerte à haute pression (> 25 GPa) de l'explosif à base de TATB que nous utilisons a été réalisée en collaboration avec A. Sollier [17]. Il s'agissait de mesurer simultanément la vitesse matérielle u , qui est la moitié de la vitesse de la surface libre, d'un échantillon mis en contrainte par un choc plan et la vitesse D à laquelle ce choc l'a traversé afin de construire la courbe $D(u)$ appelée polaire de choc (cf. partie 2.3) à haute pression. Pour mesurer la vitesse de choc, nous avons utilisé des échantillons présentant en face arrière une marche de quelque dizaines de microns. La vitesse moyenne du choc est le rapport $L/\Delta t$ de la hauteur L de la marche et de l'écart temporel Δt entre le débouché de part et d'autre de la marche. La mesure est effectuée soit à partir de deux voies VH soit à partir d'un cliché de caméra à balayage de fente.

La mesure de la vitesse de surface libre présente un intérêt particulier dans la détection d'une éventuelle réaction pouvant s'apparenter à une TCD. En effet, il suffit de comparer cette mesure à la valeur théorique calculée en supposant le choc inerte. Sous cette condition, la vitesse de surface libre est le double de la vitesse matérielle derrière le choc.

Si le choc n'est pas réactif, la vitesse de surface libre mesurée doit correspondre à la vitesse de surface libre calculée. Si le choc est réactif, l'énergie libérée par la réaction de l'échantillon se traduit par une vitesse de surface libre mesurée supérieure à la vitesse de surface libre calculée.

Dans le cadre de la campagne de mesure de la polaire de choc de l'explosif, plusieurs mesures de vitesse de surface libre ont été réalisées à l'aide du générateur de chocs par vol de plaque. En particulier, trois essais ont été réalisés avec des chocs entrant supérieurs à 20 GPa. La Figure 4.19 présente différentes mises en vitesse de surface libre à l'arrière de l'échantillon. Les mesures ont été réalisées pour des chocs simples incidents de 21, 24 et 35 GPa respectivement pour les mesures a, b et c. Le Tableau 4.1 présente la pression du choc entrant, les vitesses de surface libre calculées et mesurées ainsi que l'interprétation qui est faite en les comparants.

Tableau 4.1 : Mesures de vitesse de surface libre de l'échantillon soumis à un choc généré par vol de plaque.

Référence	P_{choc} (GPa)	$V_{\text{SL th}}$ (inerte) (m/s)	$V_{\text{SL exp}}$ (VH) (m/s)	Écart (m/s)	Réaction
a	21	3600	3800 ± 250	200	Absence
b	24	3920	4950 ± 390	1030	Début
c	35	4900	7300 ± 600	2400	TCD ?

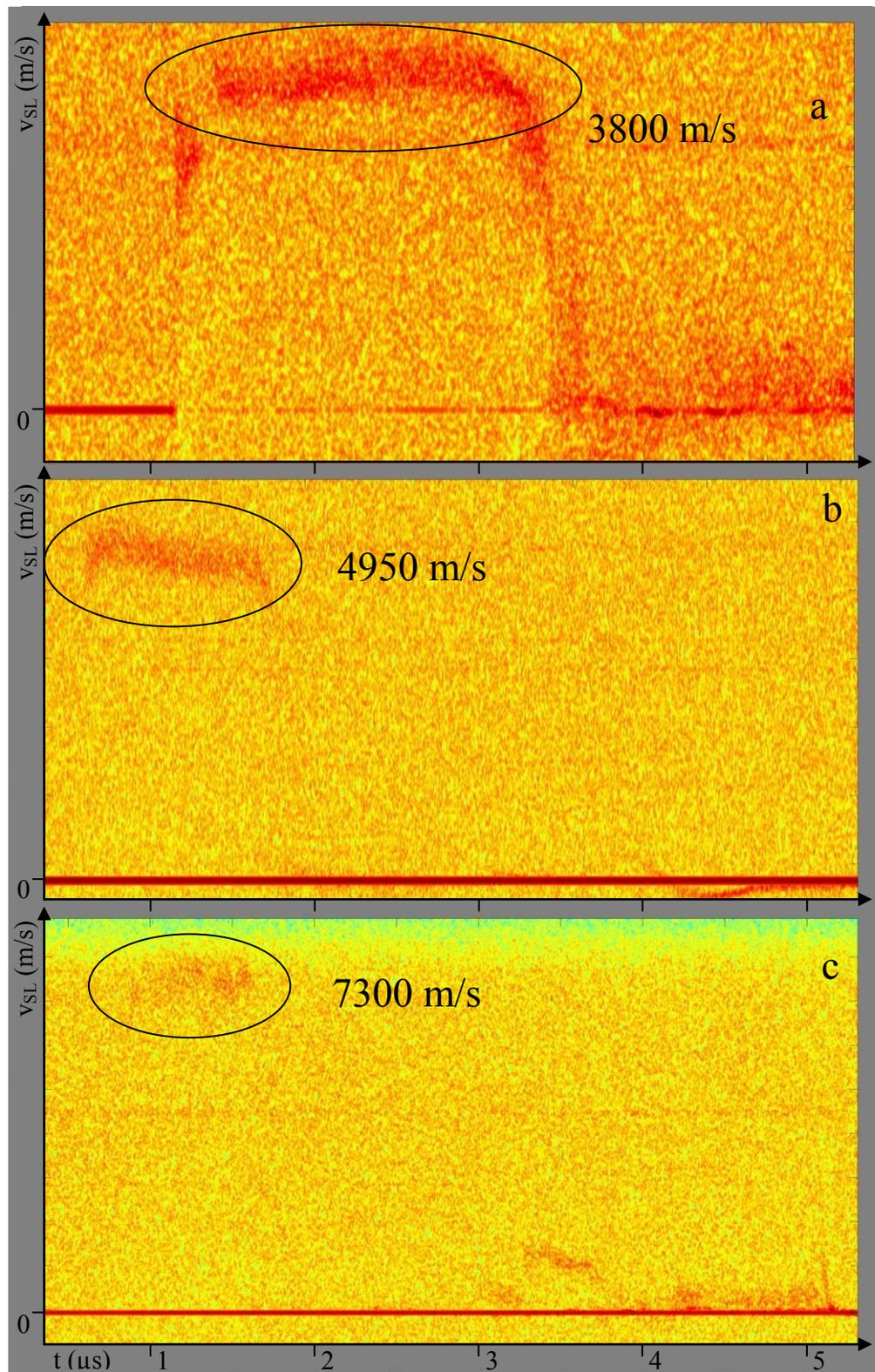


Figure 4.19 : Mesures de mise en vitesse de surface libre en sortie de l'échantillon réalisées par VH. Les pressions de choc à l'entrée de l'échantillon sont de ; a : 21 GPa ; b : 24 GPa ; c : 35 GPa.

Pour le choc entrant de 21 GPa (cas a), la vitesse de surface libre prédite par le calcul est de 3600 m/s. La vitesse observée est de 3800 m/s. Etant donnée l'incertitude sur la mesure, l'écart entre ces deux vitesses n'est pas significatif et tend à indiquer l'absence de réaction derrière le front de choc. Pour le choc de 24 GPa (cas b), l'écart entre vitesse calculée et vitesse mesurée atteint 1030 m/s. Cet écart ne peut plus être considéré comme négligeable et indique la mise en place d'une libération d'énergie derrière le front de choc, c'est-à-dire d'une réaction chimique. Pour le choc de 35 GPa, l'écart atteint 2400 m/s et trahit une forte libération d'énergie qui est liée à la décomposition du TATB derrière le front de choc. Cette décomposition s'apparente peut-être à la TCD.

Ainsi, ces mesures indiquent que, pour des chocs avec un temps de maintien de l'ordre de la centaine de nanosecondes sur des échantillons de 400 μm d'épaisseur, la transition entre un choc inerte et un choc réactif se produit autour de 24 GPa.

Par conséquent, l'opacification sous choc du TATB, qui est complète à partir de 9 GPa, n'est pas due à un début de réaction de type transition choc détonation. Ceci n'exclut cependant pas une dégradation chimique du TATB sans dégagement important d'énergie.

4.3.4. Mesures de réflectivité sous choc

Une troisième hypothèse consiste à imaginer un changement des propriétés physiques du TATB relatives à la réflexion et à la diffusion de la lumière. On envisage ici plus particulièrement une modification de la bande d'absorption du TATB sous choc.

La Figure 4.20 présente le spectre d'absorption du TATB mesuré sous pression ambiante dans une pastille compactée à base de poudre de KBr et de TATB. On note l'importante bande d'absorption située entre 240 et 425 nm. Le déplacement ou l'élargissement de cette bande d'absorption sous choc pourrait conduire à l'absorption complète de la lumière visible.

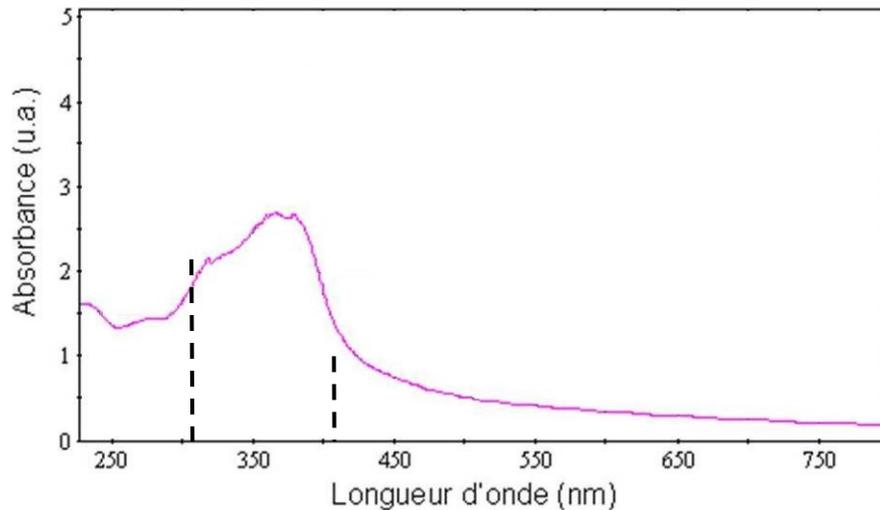


Figure 4.20 : Spectre d'absorption du TATB en phase solide réalisé sur une pastille pressée de poudre de KBr et de TATB mélangée.

A 0,5 GPa, sous pression statique, le TATB a une bande d'absorption comprise entre 320 et 420 nm [19]. Des calculs théoriques ont montré que, pour une pression de 9 GPa, le TATB subissait une compression de 25% [20-22], susceptible d'induire une variation d'1 eV de la bande d'absorption [21, 22], soit un déplacement de 1250 nm. Un tel déplacement est suffisant pour que la bande d'absorption du TATB affecte l'intégralité du spectre visible. Ce phénomène expliquerait pourquoi l'opacification est progressive et n'affecte pas le domaine infrarouge. Le déplacement progressif induirait en effet une part de moins en moins importante de lumière visible diffusée par l'échantillon et affecterait l'ensemble du domaine du visible bien avant le domaine de l'infrarouge.

Pour explorer cette hypothèse, une expérience de réflectivité sous choc a été mise au point. Cette expérience a pour but de mesurer l'évolution de la bande d'absorption du TATB. La Figure 4.21 présente le dispositif expérimental. Il reprend en grande partie la structure du dispositif de spectroscopie Raman.

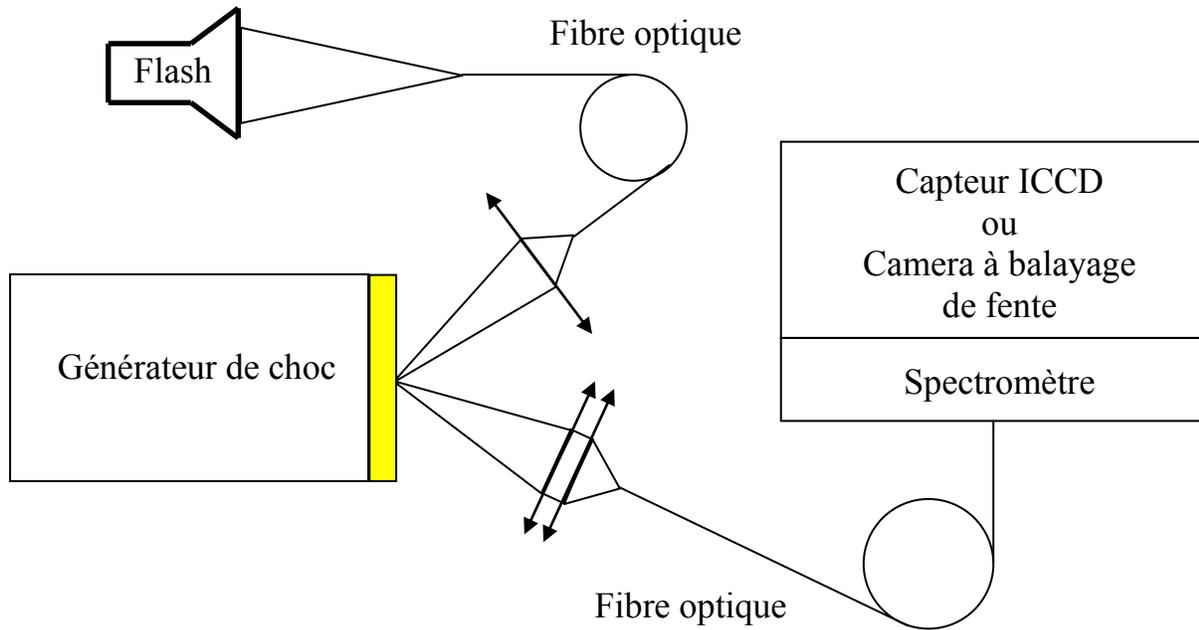


Figure 4.21 : Dispositif de mesure de réflectivité sous choc

Lors du fonctionnement, la lumière issue du flash est captée par une fibre optique et acheminée puis focalisée sur l'échantillon. La tache focale sur l'échantillon mesure environ 1 mm de diamètre et est positionnée au centre de la zone choquée. La lumière réfléchiée est collectée puis analysée par un spectromètre couplé à un capteur ICCD ou à une caméra à balayage de fente.

La Figure 4.22 présente les résultats obtenus à l'aide du spectromètre associé au capteur ICCD. Les variations d'absorbance entre l'état avant choc et l'état sous choc pour deux pressions de choc différentes y sont représentées. La courbe en rouge représente le résultat obtenu pour un choc de 5,5 GPa, la courbe en bleu celui pour un choc de 6,6 GPa. La variation d'absorbance est calculée comme suit :

$$\Delta A = \log\left(\frac{I_{avantchoc}}{I_{choc}}\right) \quad (4.1)$$

Où I est l'intensité mesurée

On observe que sous choc l'absorbance augmente sur l'ensemble de la plage spectrale observée ($\Delta A > 0$). On note également que l'augmentation de la pression accentue ce phénomène. Notre

spectre Raman étant acquis entre 532 et 580 nm, son émission est de plus en plus réabsorbée à mesure que la pression augmente.

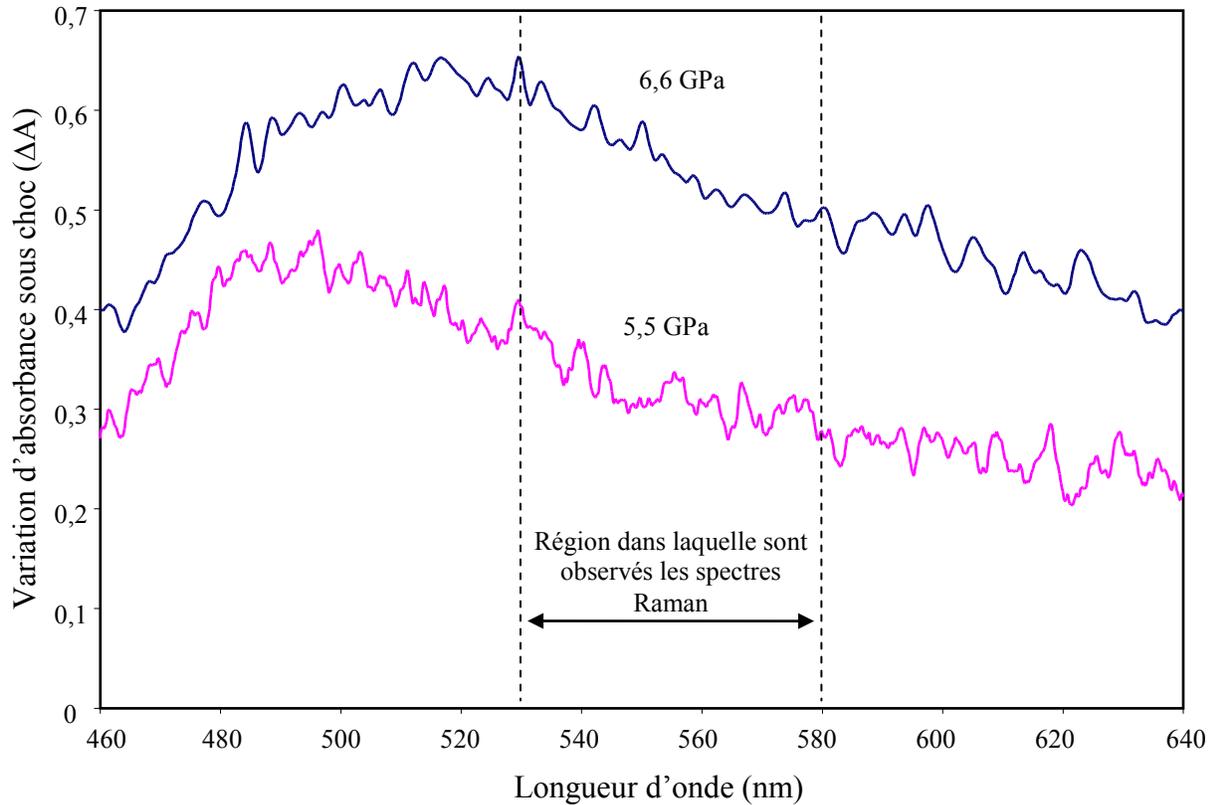


Figure 4.22 : Logarithme de l'intensité observée sous choc sur l'intensité observée avant choc. Mesure de la variation de la bande d'absorption sous choc.

La Figure 4.23 présente le type de cliché obtenu à l'aide de l'association d'un spectromètre (Horiba Jobin Yvon IHR 320) et d'une caméra à balayage de fente (Hamamatsu C 7700, 1024 x 1344 pixels [6,45 x 6,45 μm]). Le cliché présenté Figure 4.23 est le résultat d'un premier traitement consistant à faire numériquement la somme des intensités de 4 pixels voisins de manière à augmenter le contraste sur l'image. Le cliché ainsi obtenu ne fait plus que 512 x 672 pixels [12,9 x 12,9 μm]. A partir de ce résultat, il est possible de faire apparaître l'absorption en fonction de la longueur d'onde et du temps.

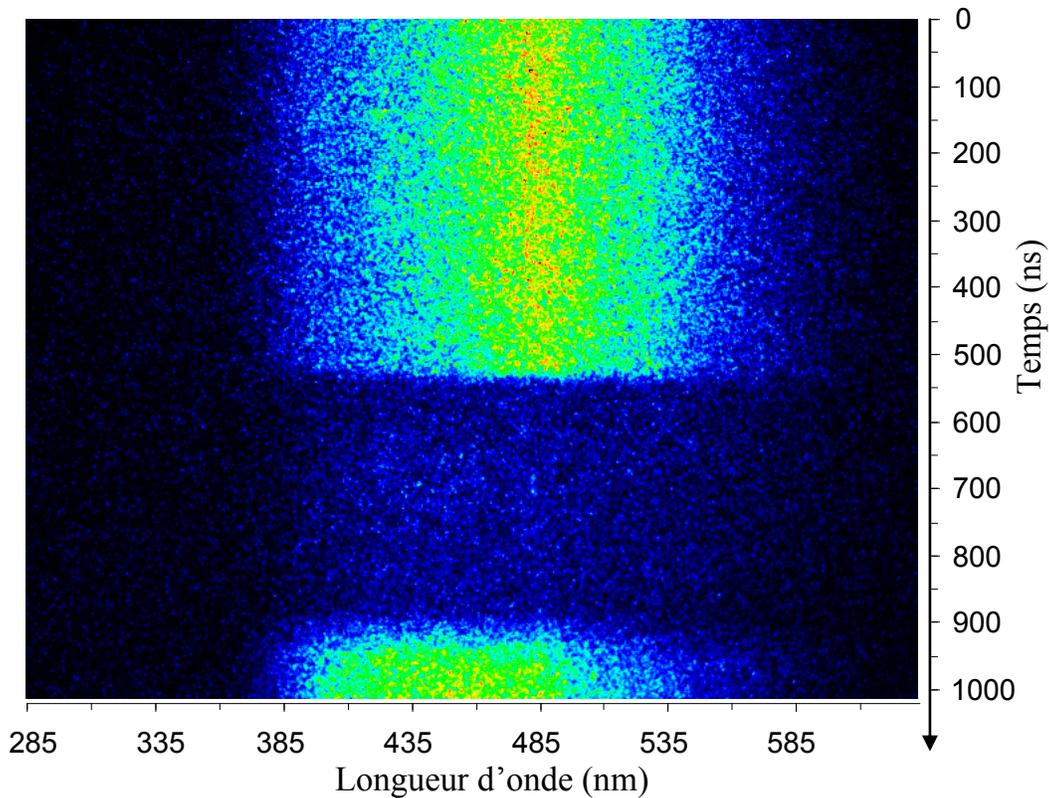


Figure 4.23 : Intensité réfléchi en fonction du temps pour un choc de 6,5 GPa. La largeur spectrale couverte par le capteur va de 290 à 620 nm.

Le premier front observé correspond au passage du choc, le second à la fracturation complète de la fenêtre. On note la chute très importante de l'intensité transmise lors du passage du choc et ce, dans toute la gamme spectrale observée. Cette chute est par ailleurs presque instantanée.

La Figure 4.24 présente l'évolution de l'absorbance avec la pression mesurée à l'aide d'une caméra à balayage de fente. La mesure est une intégration du signal de 30 à 60 ns après le passage du choc. La portion utile est comprise entre les deux droites en pointillés. En dehors de cette zone, la lumière reçue par le capteur est très faible et la mesure d'absorbance n'est plus fiable. On constate qu'avec l'augmentation de la pression, la bande d'absorption du TATB, initialement à la limite du visible, s'élargit à tout le domaine d'observation, jusqu'à 600 nm. Ceci explique l'opacification et la perte de signal Raman décrites précédemment.

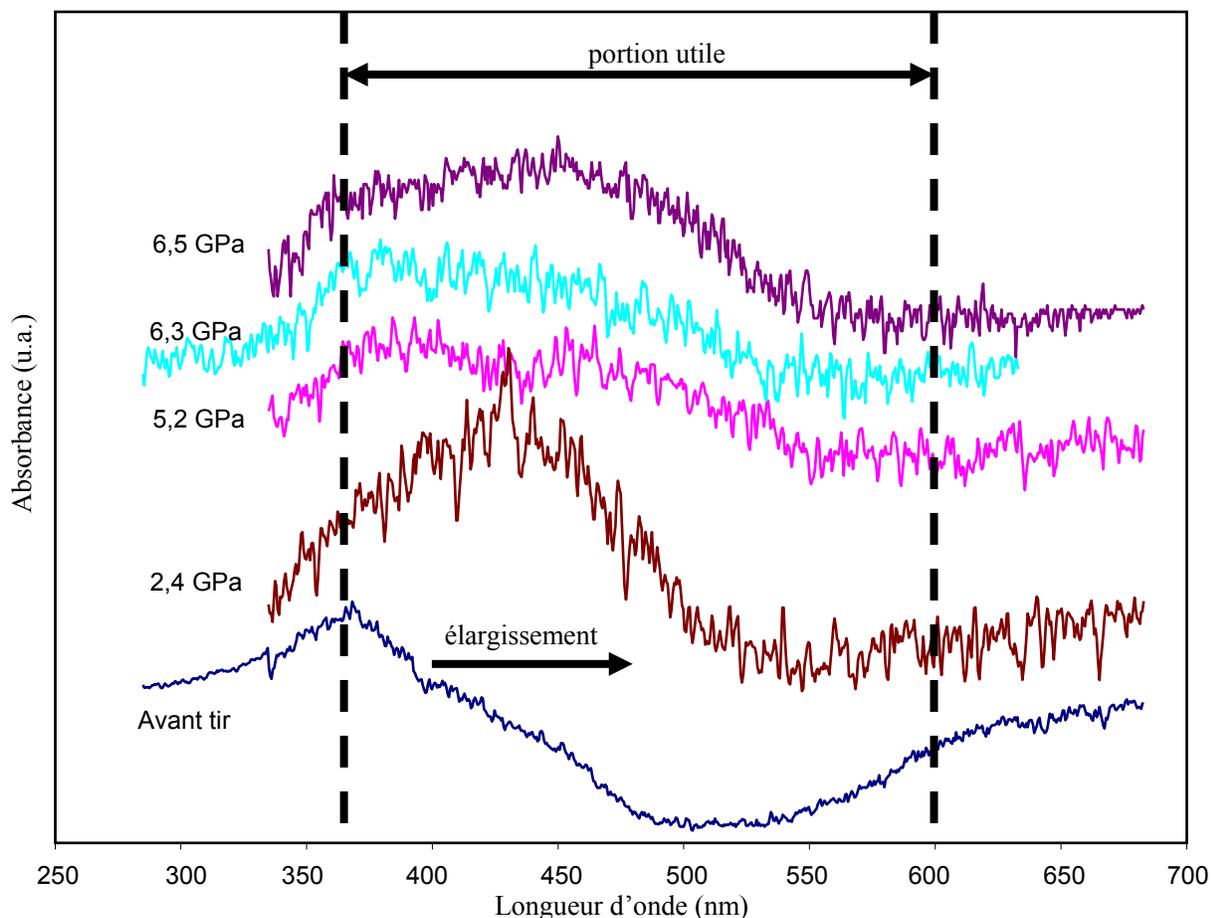


Figure 4.24 : Variation de l'absorption du TATB sous choc en fonction de la pression de choc.

La Figure 4.25 présente l'évolution temporelle de l'absorption autour de 490 nm du TATB soumis à un choc de 6,5 GPa, depuis le débouché du choc jusqu'à l'écaillage de la fenêtre. Le temps de montée mesuré au passage du choc est d'environ 17 ns. La résolution temporelle sur le cliché étant de 15,6 ns, il semble que le temps de montée réel soit inférieur à cette valeur et trop faible pour être mesuré dans cette configuration. La chute d'absorbance à la fin de l'enregistrement correspond à l'écaillage complet de la fenêtre, événement qui induit la perte du signal provenant de l'interface et un fort signal issu de réflexions sur les éclats de verre.

On note que l'absorbance reste presque constante après le passage du choc, qu'elle ne diminue pas avec la chute de pression à l'interface fenêtre/échantillon. Ceci peut être dû à un retard entre le retour de la bande d'absorption vers sa position à l'ambiante et le retour de la pression à l'ambiante. Ce retard impliquerait que l'évolution après le choc de l'absorbance suive une cinétique nettement plus lente que celle des variations de pression après ce même choc.

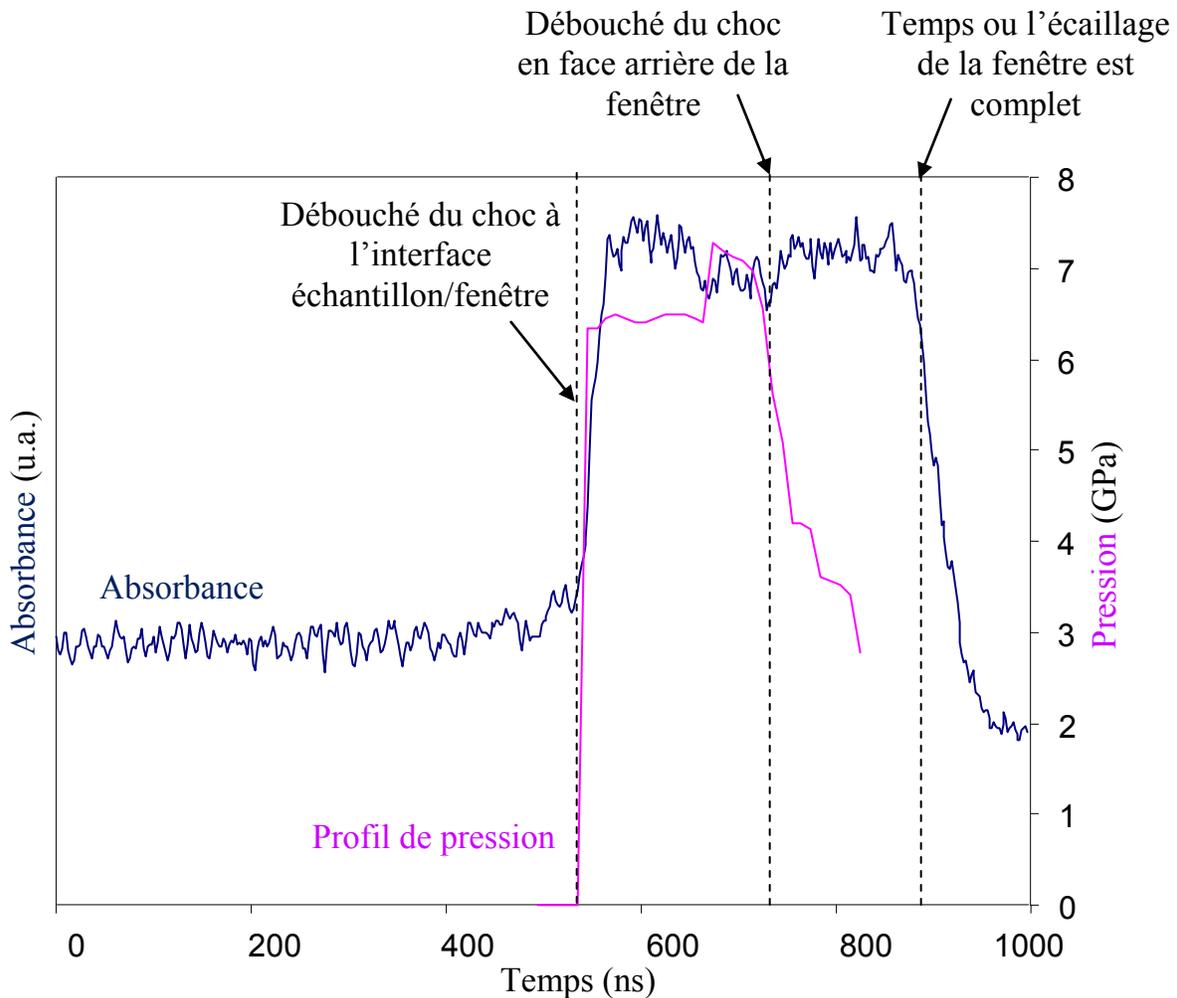


Figure 4.25 : Evolution temporelle de l'absorption au débouché d'un choc de 6,5 GPa et jusqu'à écaillage de la fenêtre. Mesure réalisée autour de la longueur d'onde 490 nm.

4.4. Conclusion

Nous avons mis en évidence l'opacification progressive du TATB sous choc avec la pression. L'opacification complète se produisant à une pression identique à la perte de signal Raman, il semble que c'est elle qui explique cette perte. Nous avons également montré que la fenêtre de confinement n'est pas en cause dans cette observation. De plus, il ne s'agit pas non plus d'une réaction chimique sous choc, en-dessous d'une pression de l'ordre de 24 GPa, à partir de laquelle on observe expérimentalement un début de transition choc détonation. En revanche, nos observations mettent en évidence un élargissement de la bande d'absorption sous choc qui affecte la presque totalité du spectre visible à partir de 6,5 GPa. Il semble donc que ce phénomène

soit à l'origine de l'opacification sous choc du TATB. Nos observations post mortem montrent que cette opacification est réversible, cependant la cinétique de retour à l'état normal semble plus lente que l'évolution de la pression.

4.5. Bibliographie

1. Harlan, J. G., Rice, J. K. et Rogers Jr., J. W., *The role of air and other gases in flyer plate initiation of explosives*, 7th Symposium (International) on Detonation, Annapolis, Maryland, USA, pp. 930 - 939 (1981).
2. Barker, L. M. et Hollenbach, R. E., *Shock-wave studies of PMMA, fused silica, and sapphire*, J. Appl. Phys. **41**, pp. 4208 - 4226 (1970).
3. Chhabildas, L. C. et Asay, J. R., *Rise-time measurements of shock transitions in aluminum, copper, and steel*, J. Appl. Phys. **50**, pp. 2749 - 2756 (1979).
4. Setchell, R. E., *Ramp-Wave Initiation of Granular Explosives*, Combust. Flame **43**, pp. 255 - 264 (1981).
5. Kennedy, J. E. et Nunziato, J. W., *Shock-Wave Evolution in a Chemically Reacting Solid*, J. Mech. Phys. Solids **24**, pp. 107 - 124 (1976).
6. Wackerle, J., *Shock-Wave Compression of Quartz*, J. Appl. Phys. **33**, pp. 922 - 937 (1962).
7. Alexander, C. S., *Index of refraction of shock loaded soda-lime glass*, Shock Compression of Condensed Matter - 2009, Melville, USA, pp. 1431 - 1434 (2009).
8. Wise, J. L. et Chhabildas, L. C., *Laser interferometer measurements of refractive index in shock-compressed materials*, Shock Waves in Condensed Matter - 1985, Spokane, Washington, USA, pp. 441 - 454 (1985).
9. Belmas, R., *La transition choc-détonation dans les explosifs solides hétérogènes*, Rapport Technique CEA / Le Ripault, Direction des applications militaires, département des explosifs (2003).
10. Yakusheva, O. B., Yakushev, V. V. et Dremin, A. N., *The opacity mechanism of shock-compressed organic liquids*, High Temp. - High Press. **3**, pp. 261 - 266 (1971).

11. Holmes, N. C., Otani, G., McCandless, P. et Rice, S. F., *Absorption spectroscopy of shocked benzene*, 9th Symposium (International) on Detonation, Portland, Oregon, USA, pp. 190 - 194 (1989).
12. Maillet, J. B. et Pineau, N., *Thermodynamic properties of benzene under shock conditions*, J. Chem. Phys. **128**, pp. 224502 1 - 7 (2008).
13. Dremov, V. V., Ionov, G. V., Sapozhnikov, F. A., Derbenev, I. V., Maillet, J. B., Pinot, N. et Soulard, L., *Comparative analysis of the data on shocked benzene properties obtained in MD simulations with different interatomic potentials*, Shock Compression of Condensed Matter - 2011, Chicago, Illinois, USA, pp. 1291 - 1294 (2011).
14. Cong, W. et Ping, Z., *The equation of state and nonmetal-metal transition of benzene under shock compression*, J. Appl. Phys. **107**, pp. 083502 1 - 5 (2010).
15. Dang, N. C., Bolme, C. A., Moore, D. S. et McGrane, S. D., *Shock Induced Chemistry In Liquids Studied With Ultrafast Dynamic Ellipsometry And Visible Transient Absorption Spectroscopy*, J. Phys. Chem. A **116**, pp. 10301 - 10309 (2012).
16. Mimura, K., Arao, T., Sugiura, M. et Sugisaki, R., *Shock-induced carbonization of phenanthrene at pressures of 7.9 – 32 GPa*, Carbon **41**, pp. 2547 - 2553 (2003).
17. Sollier, A., Lescoute, E., Hébert, P., Doucet, M., Letrémy, R. et Saint-Amans, C., *Hugoniot inerte de l'explosif T2 à haute pression : Résultats des expériences de choc laser réalisées à l'aide du Générateur de Choc Laser Transportable (GCLT)*, Rapport Technique Interne CEA/DAM (2014).
18. Bouyer, V., Doucet, M. et Decaris, L., *Experimental measurements of the detonation wave profile in a TATB based explosive*, New Models and Hydrocodes for Shock Wave Processes in Condensed Matter, Paris, France, pp. 30 1 - 5 (2010).
19. Peiris, S. M., Pangilinan, G. I. et Russell, T. P., *The laser-induced decomposition of TATB at static high pressure*, Shock Compression of Condensed Matter - 1999, Snowbird, Utah, USA, pp. 849 - 852 (1999).
20. Stevens, L. L., Velisavljevic, N., Hooks, D. E. et Dattelbaum, D. M., *Hydrostatic compression curve for triamino-trinitrobenzene determined to 13.0 GPa with powder X-ray diffraction*, Propellants Explos. Pyrotech. **33**, pp. 286 - 295 (2008).
21. Wu, C. J., Yang, L. H., Fried, L. E., Quenneville, J. et Martinez, T. J., *Electronic structure of solid 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene under uniaxial compression: Possible role of pressure-induced metallization in energetic materials*, Phys. Rev. B **67**, pp. 235101 1 - 7 (2003).

22. Budzevich, M. M., Landerville, A. C., Conroy, M. W., Lin, Y., Oleynik, II et White, C. T., *Hydrostatic and uniaxial compression studies of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene using density functional theory with van der Waals correction*, J. Appl. Phys. **107**, pp. 113524 1 - 6 (2010).

Conclusion

L'objectif de cette thèse était de mettre au point une expérience de spectroscopie Raman sous choc applicable aux explosifs solides afin d'obtenir notamment des données à l'échelle microscopique sur l'initiation du phénomène de transition choc/détonation dans le TATB. Pour atteindre cet objectif, nous avons mis en œuvre plusieurs techniques de génération de choc à base d'explosifs initiés par laser, ainsi que différents diagnostics expérimentaux *in situ* (vélocimétrie hétérodyne et VISAR, visualisation ultra-rapide, spectroscopie Raman) et *post mortem* (microscopie, spectroscopie Raman).

Ainsi, nous avons réalisé l'étude détaillée de la réponse dynamique du TATB jusqu'à 30 GPa, pression proche du pic de Von Neumann en régime de détonation. En particulier, des spectres Raman ont pu être enregistrés jusqu'à une pression de choc de 8,5 GPa. La comparaison de ces spectres avec les mesures réalisées sous pression statique a permis de faire apparaître des différences notables de comportement selon la sollicitation. De façon générale, un renforcement du réseau de liaisons hydrogène est observé sous choc et sous pression statique. Ce renforcement explique la faible sensibilité aux chocs du TATB par son action stabilisatrice.

Cependant, les résultats sous choc montrent que le réseau de liaison hydrogène est plus faible que sous pression statique en partie du fait de l'élévation de température. Cet affaiblissement du réseau de liaisons hydrogène peut constituer la première étape de la décomposition du TATB. Nous avons estimé l'élévation de température par spectroscopie Raman à + 40 K pour un choc de 3,5 GPa. Selon les modèles, elle serait de quelques centaines de Kelvin à une pression suffisante pour conduire à la détonation.

S'il est clair que la température influence le comportement du matériau, il est raisonnable de penser que l'aspect cinétique (variation brutale de température et de pression) intervient également.

Par ailleurs, une perte du signal Raman a été observée pour des pressions d'environ 9 GPa. Des visualisations rapides sous choc ont permis d'expliquer ce point, avec la mise en évidence inédite d'un phénomène d'opacification sous choc du TATB. Des mesures de réflectivité sous choc ont démontré qu'un élargissement de la bande d'absorption du TATB sous choc en était responsable.

L'élargissement devient suffisant à 9 GPa pour affecter l'ensemble du spectre visible et provoquer la perte de signal Raman.

Au terme de ce travail, certaines questions restent à éclaircir. Ainsi, l'origine exacte du déplacement de la bande d'absorption et de son ampleur au-dessus de 9 GPa n'est pas encore bien connue. Nous attribuons ce phénomène à une variation des niveaux électroniques sous choc mais des phénomènes optomécaniques peuvent également être présents. Des travaux complémentaires de modélisation moléculaire pourraient permettre d'obtenir d'autres éléments, pour expliquer ces résultats.

La mesure de l'évolution sous choc du spectre Raman du TATB au-dessus de 9 GPa est un défi qui est, pour l'instant, hors d'atteinte à cause du phénomène d'opacification sous choc mis en évidence pour ce matériau. Cette évolution reste cependant importante dans la compréhension de la TCD qui se produit à partir de 24 GPa dans notre configuration.

La réalisation de spectres Raman en utilisant une source d'excitation dans l'infrarouge pourrait probablement permettre de s'affranchir du problème d'opacification qui, comme l'ont montré nos mesures VH, n'est pas présent à 1,55 μm .

L'étude sous chargement statique des effets combinés de pression et de température doit par ailleurs permettre de discriminer d'éventuels effets dynamiques spécifiques à un chargement par choc. Ce type d'étude est réalisable par spectroscopie Raman en cellule à enclumes diamant avec un chauffage résistif ou laser pour les températures plus élevées.

Pour vérifier que la courbure et le faible temps de maintien des chocs générés à l'aide de notre dispositif n'ont que peu d'effets, il serait également souhaitable de réaliser quelques expériences en générant des chocs à l'aide d'un lanceur à poudre qui permet de produire des chocs plans et soutenus.

Pour poursuivre encore au-delà cette étude, deux voies se dégagent. La première est l'application de cette technique à d'autres explosifs d'intérêt tels que le HMX, le TNT ou le RDX. L'étude de ces explosifs devrait permettre d'accroître les connaissances à l'échelle microscopique sur le mécanisme de TCD propre à ces explosifs mais également de manière plus générale.

Enfin, la seconde voie consiste à appliquer d'autres techniques d'études aux échantillons choqués à l'aide de notre générateur. Une étude par spectroscopie rapide d'absorption infrarouge permettrait de compléter les données obtenues sur le spectre vibrationnel du TATB. La bande d'absorption du TATB ne semblant pas affecter l'infrarouge, cette technique ne devrait pas être

perturbée. L'utilisation de la diffraction X sous choc, qui n'est pas tributaire des phénomènes d'absorption dans le visible et dans son voisinage, donnerait des informations relatives aux changements dans la maille cristallographique ou à d'éventuels changements de phase. L'usage de ces techniques permettra de compléter les données disponibles sur l'évolution sous choc du TATB et d'affiner la compréhension des phénomènes régissant la TCD.

Annexes

Annexe A1: Modèle de Gurney

Le modèle de Gurney est un modèle empirique dont l'objectif est de prédire la vitesse des éclats générés par un explosif confiné. Il a plusieurs formulations selon la géométrie de l'explosif et de son confinement. Dans le cas du générateur de choc par vol de plaque, la géométrie qui nous intéresse est la suivante : un cylindre d'explosif entouré par un tube métallique fermé à une de ses extrémités par une plaque. L'amorçage de l'explosif est effectué au centre de la face opposée à la plaque (Figure A1.1).

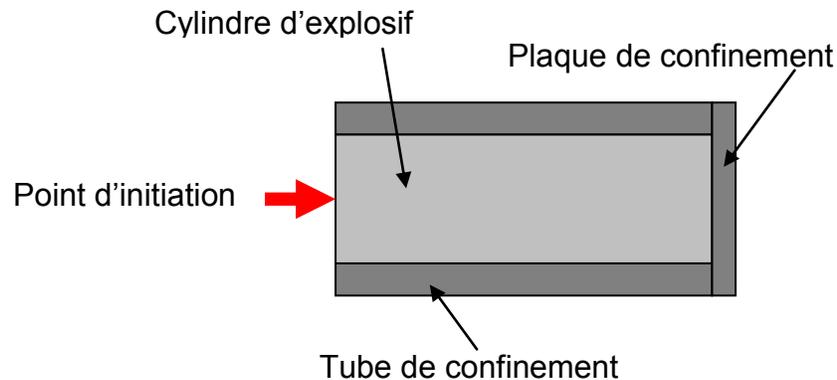


Figure A1.1 : Schéma de la géométrie d'un générateur par vol de plaque.

Dans cette configuration, la vitesse de l'«éclat» qui va être généré à partir de la plaque, éclat qu'on appellera par la suite projectile, se calcule à partir de l'équation suivante :

$$V = \sqrt{2E} \left(\frac{1 + \left(1 + 2 \frac{M}{M_u}\right)^3}{6 \left(1 + \frac{M}{M_u}\right)} + \frac{M}{M_u} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A1.1})$$

Où :

V est la vitesse stabilisée de la plaque projectile

$\sqrt{2E}$ est le coefficient de Gurney pour un explosif donné

M_u est la masse utile d'explosif

M est la masse du projectile

Le coefficient de Gurney est une grandeur qui est mesurée pour chaque explosif, mais dépend également de la densité sous laquelle il se présente. Cette grandeur représente « l'énergie contenue dans l'explosif ».

La masse utile d'explosif est la masse qui participe réellement à la mise en vitesse du projectile. En effet, une partie de l'énergie contenue dans l'explosif va être absorbée par la déformation ou la formation d'éclats à partir du tube de confinement. Cette masse utile est la masse contenue dans un cône dont la base est le projectile. Sa hauteur dépend de la nature des confinements. Si la hauteur est supérieure à la hauteur d'explosif, on considérera le cône tronqué (Figure A1.2).

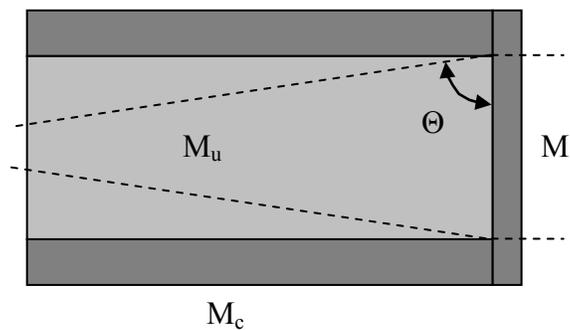


Figure A1.2 : Géométrie du cône de masse utile (M_u) d'explosif.

L'angle à la base du cône se calcule à partir de l'équation suivante :

$$\Theta = 90 - \frac{30}{\sqrt{2 \frac{M_c}{M_e} + 1}} \quad (\text{A1.2})$$

Où :

Θ est l'angle à la base du cône en degrés

M_e est la masse totale d'explosif

M_c est la masse totale du confinement radial

A partir de cet angle, on peut ensuite calculer la masse utile d'explosif comme suit :

$$M_u = \rho_e \left[\frac{\pi r^3}{2 \tan(\frac{\pi}{2} - \theta)} - \frac{\pi}{3} (r - h \tan(\frac{\pi}{2} - \theta))^2 \left(\frac{r}{\tan(\frac{\pi}{2} - \theta)} - h \right) \right] \quad (\text{A1.3})$$

Où :

M_u est la masse totale d'explosif

ρ_e est la masse volumique de l'explosif

θ est l'angle Θ exprimé en radians

r est le rayon à la base du cône

h est la hauteur du cône tronqué ; si le cône n'est pas tronqué, cette hauteur devient celle du cône.

A l'aide de ce modèle, il est donc possible de prédire un ordre de grandeur de la vitesse de notre projectile. Cependant, le modèle de Gurney est une approche empirique moyenne pour de nombreux explosifs, matériaux de confinement et natures de projectile. Pour connaître la mise en vitesse exacte du projectile pour chaque configuration, la mesure expérimentale reste nécessaire.

Annexe A2 : Le VISAR

1. Introduction

Le dispositif VISAR (Velocimetry Interferometer System for Any Reflector) est un outil de mesure de la vitesse par interférométrie basé sur l'effet Doppler. En pratique, le dispositif que nous utilisons pour nos expériences se compose d'un laser continu, d'un module interférométrique et d'un module électronique. Le module interférométrique contient un interféromètre de Mach-Zehnder modifié ainsi que les dispositifs optiques nécessaires au filtrage et au transport de la lumière. Le module électronique contient une unité photomultiplicatrice et un ensemble de traitement électronique du signal.

Lors du fonctionnement, le laser est focalisé sur l'objet dont on veut mesurer la vitesse. La lumière diffusée est collectée et transportée via une fibre optique jusqu'à l'unité interférométrique. Cette unité permet de produire une figure d'interférence dont la géométrie dépend de la vitesse. Cette figure est ensuite analysée à l'aide de l'unité électronique pour extraire la vitesse de l'objet au cours du temps.

2. Interféromètre de Mach-Zehnder

L'interféromètre du VISAR (Modèle Valyn) est dérivé de celui de Mach-Zehnder [1], de ce fait, il est utile d'expliquer le fonctionnement de ce dernier avant de présenter le fonctionnement du VISAR. Un interféromètre de Mach-Zehnder se compose de deux miroirs et de deux lames séparatrices (Figure A2.1).

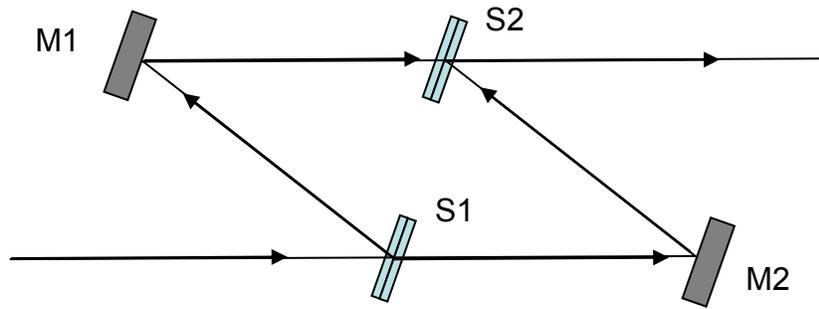


Figure A2.1 : Schéma d'un interféromètre de Mach-Zehnder.

Dans cet interféromètre, le faisceau entrant est séparé en deux parties de même intensité par la lame séparatrice S1. L'une est réfléchi vers le miroir M1, l'autre transmise vers le miroir M2. Les deux faisceaux se recombinaient sur la lame séparatrice S2 pour reformer un faisceau unique. Le miroir M2 est mobile et est positionné de telle manière que les deux bras de l'interféromètre aient un chemin optique de même longueur.

Lorsque les miroirs et les lames séparatrices sont tous parallèles, le faisceau sortant correspond à l'ordre 0 de la figure d'interférences, c'est-à-dire la teinte plate. Cependant, si l'on incline légèrement le miroir M2 d'un angle α dans le plan des faisceaux, alors on crée une différence de marche entre les deux ondes qui se recombinaient sur la lame S2.

Soit x l'axe du plan des faisceaux parallèle à la direction de propagation de l'onde 1 provenant du miroir M1 et y sa direction perpendiculaire dans le même plan alors les champs électriques de l'onde 1 et de l'onde 2 (issue du miroir M2) s'écrivent de la manière suivante :

$$E_1 = E_0 e^{i(\omega_0 t - kx)} \quad (\text{A2.1})$$

$$E_2 = E_0 e^{i(\omega_0 t + kx \cos \alpha - ky \sin \alpha)} \quad (\text{A2.2})$$

Où E_0 est une constante

ω_0 est la pulsation de l'onde entrant dans l'interféromètre

k est la norme du vecteur d'onde (décomposé en k_x et k_y selon les axes x et y dans l'équation A2.2)

On en déduit l'intensité issue de la combinaison des deux ondes dans le plan (x, y) :

$$I = 2(E_0)^2(1 + \cos(kx \cos \alpha - ky \sin \alpha)) \quad (\text{A2.3})$$

Enfin, on déduit la figure d'interférence dans le plan (y, z) de la séparatrice :

$$I_{yz}(y) = 2(E_0)^2(1 + \cos(ky \sin \alpha)) \quad (\text{A2.4})$$

On observe donc une figure d'interférence composée de franges verticales sombres et claires avec un interfrange de :

$$i = \frac{\lambda}{\sin \alpha} \quad (\text{A2.5})$$

3. Interféromètre du VISAR

L'interféromètre du VISAR est pratiquement identique à l'interféromètre de Mach-Zehnder à ceci près que l'on ajoute un étalon transparent d'épaisseur h devant le miroir M2. Du fait de sa présence, la réflexion apparente du faisceau sur le miroir se produit hors axe et induit l'absence de cohérence spatiale sur la lame S2 (Figure A2.2). Pour corriger cela, on doit déplacer le miroir M2 de manière à retrouver la cohérence spatiale.

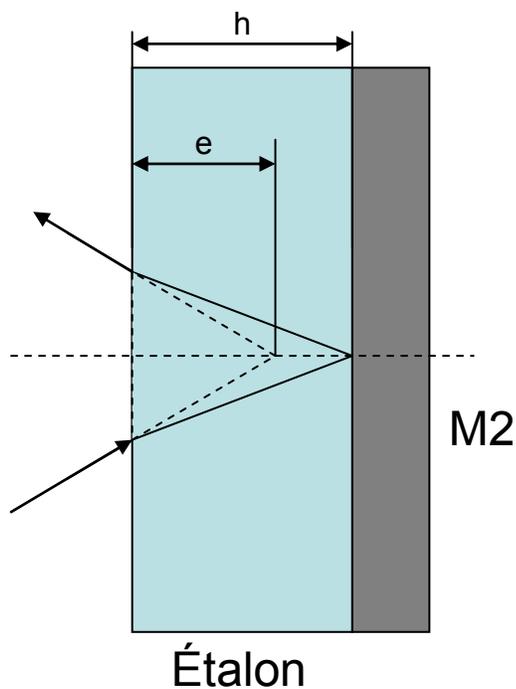


Figure A2.2 : Schéma des chemins optiques réels en traits pleins et apparents en pointillés lorsqu'un étalon est placé devant le miroir M2.

Pour retrouver la cohérence spatiale au niveau de la lame S2, on recule donc le miroir d'une distance $d = e - h$.

Pour la suite, on considère que l'incidence du faisceau sur le miroir est presque normale (elle est de l'ordre de 6° dans les faits). On obtient alors $d = e(1 - 1/n)$.

Du fait de ce déplacement du miroir et de la présence de l'étalon, un retard se crée entre le faisceau passant par le chemin C_1 (miroir M1) et le chemin C_2 (étalon et miroir M2). En effet, le chemin C_1 mesure une longueur L alors que le chemin C_2 présente la longueur suivante :

$$C_1 = L + 2e(n-1) + 2d \tag{A2.6}$$

On en déduit le retard τ entre les deux bras :

$$\tau = \frac{2e}{c} \left(n - \frac{1}{n} \right) \tag{A2.7}$$

Ceci induit un nouveau profil d'intensité dans le plans (y, z) de la lame S2 qui adopte la forme suivante :

$$I_{yz}(y) = 2(E_0)^2 (1 + \cos(\omega_0 \tau + k y \sin \alpha)) \quad (\text{A2.8})$$

On observe donc un déphasage de la figure d'interférence induit par l'étalon.

4. Décalage en fréquence par effet Doppler

Du fait du mouvement de l'objet observé, la fréquence de la lumière qu'il diffuse est modifiée par effet Doppler. Etant donnée la vitesse de l'objet que nous observons (quelques kilomètres par seconde), on se place ici dans le cadre non relativiste.

Considérons une onde lumineuse monochromatique de fréquence f_i qui se propage sur le même axe que la vitesse de l'objet et est absorbée par ce dernier. Alors, cette lumière aura la fréquence f_p du point de vue de l'objet du fait de l'effet Doppler. C'est-à-dire que l'objet se comportera comme si la lumière qui l'éclaire est à la fréquence f_p . Cette fréquence s'obtient à partir de l'équation suivante :

$$f_p = \left(1 + \frac{v_p}{c}\right) f_i \quad (\text{A2.9})$$

Où f_p est la fréquence de l'onde du point de vue de l'objet

v_p est la vitesse de l'objet

c est la vitesse de la lumière

Du point de vue de l'objet, la lumière émise par diffusion sur sa surface à donc une fréquence f_p . Elle est ensuite collectée par le dispositif VISAR qui est fixe. Le dispositif perçoit donc une onde lumineuse de fréquence f_r qui est décalée de f_p par l'effet Doppler. La fréquence f_r de l'onde reçue par le dispositif est donc :

$$f_r = \frac{f_p}{1 - \frac{v_p}{c}} \quad (\text{A2.10})$$

Du fait que l'effet Doppler s'applique deux fois, on obtient donc :

$$f_r = \frac{1 + \frac{v_p}{c}}{1 - \frac{v_p}{c}} f_l \quad (\text{A2.11})$$

Or $v_p \ll c$, ce qui permet de simplifier en :

$$f_r = \left(1 + 2 \frac{v_p}{c - v_p} \right) f_l \quad (\text{A2.12})$$

5. Effet de l'effet Doppler sur la figure d'interférences

Supposons maintenant que le faisceau entrant dans le VISAR soit issu de la réflexion d'un laser de pulsation ω_0 sur un objet en mouvement à la vitesse V_0 . On déduit des équations A2.7 et A2.11 que la figure d'interférences est modifiée comme suit par le mouvement du réflecteur :

$$I_{yz}(y) = 2(E_0)^2 \left(1 + \cos \left(\frac{2V_0}{c - V_0} \omega_0 \tau + \omega_0 \tau + k y \sin \alpha \right) \right) \quad (\text{A2.13})$$

On obtient donc une figure d'interférence qui dépend de la vitesse et qui varie lorsque celle-ci varie.

Dans le dispositif, un photomultiplicateur est placé à l'abscisse y_1 de sorte que l'équation A2.13 devient :

$$I_{\text{photomultiplicateur}} = 2(E_0)^2 \left(1 + \cos \left(\frac{2V_0}{c - V_0} \omega_0 \tau + C \right) \right) \quad (\text{A2.14})$$

Où C est une constante égale à $\omega_0 \tau + k y_1 \sin \alpha$

Si l'on suppose que la vitesse de l'objet est toujours constante sur un intervalle de temps faible, alors lorsque la vitesse du projectile varie, l'intensité perçue par le photomultiplicateur est exprimé par l'équation A2.13. Le dispositif mesure donc les variations d'intensité au niveau du photomultiplicateur qui est associée à une variation de vitesse.

En pratique le VISAR utilise deux photomultiplicateurs qui captent le même signal mais en quadrature de phase. Ainsi, il est possible de lever l'indétermination sur l'angle contenu dans le cosinus (Eq. A2.12) et donc de connaître le sens d'évolution de la vitesse.

Un déphasage de π est également généré dans le module électronique. Il permet, lors du traitement, de s'affranchir des variations d'intensité autres que celles induites par la vitesse du projectile (variation de réflectivité, variation d'angle de la surface mobile, ...).

De cette manière, le module électronique peut s'affranchir, dans le traitement du signal, des variations d'intensité qui ne sont pas dues à la variation de vitesse.

Du fait de la constante C dans l'équation A2.13, le VISAR ne permet pas de mesurer directement la vitesse mais seulement sa variation. La reconstitution du profil de vitesse impose donc une mesure continue depuis un état initial connu. Ceci induit qu'en cas de perte momentanée du signal, la vitesse au-delà de cette perte n'est plus connue.

6. Bibliographie

1. Barker, L. M., *Multi-etalon VISAR interferometer having an interferometer frame of high stiffness with a linear elongated slide bar*, **U.S. Patent No. 5,481,359** (1996).

Annexe A3 : La Vélométrie Hétérodyne (VH)

La vélocimétrie hétérodyne est basée sur l'interférométrie de déplacement qui consiste à observer la modulation des interférences générées par la lumière réfléchiée par un objet mobile. Dans cette approche, on associe cette modulation à la variation de déplacement et non à la variation de vitesse comme dans le VISAR. Pour cela, considérons le système suivant : une source monochromatique éclaire un objet mobile initialement à une distance $2 L_0$ de la source. Il a un déplacement x qui le rapproche de la source. A une distance initiale L_0 de la source et de l'objet se trouve un détecteur immobile sur la surface duquel viennent interférer la réflexion de la source monochromatique sur l'objet et une onde provenant directement de la source (Figure A3.1).

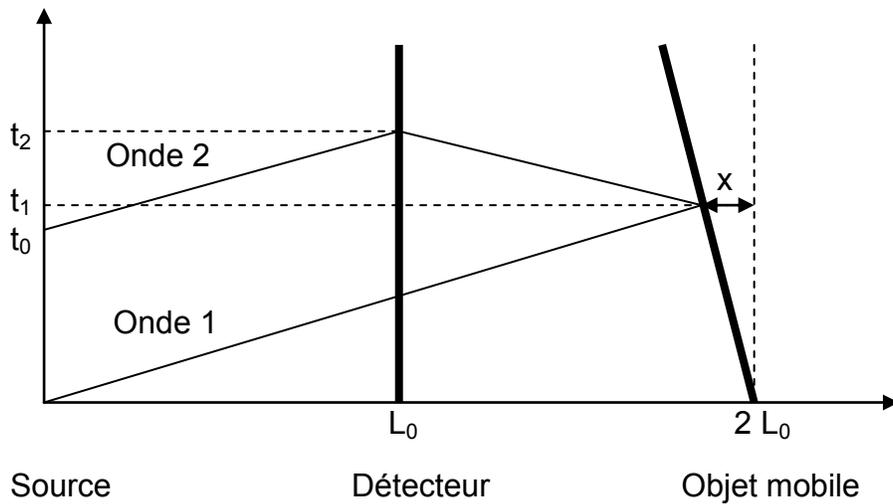


Figure A3.1 : Schéma dans le plans x-t du principe de l'interférométrie de déplacement.

On se place dans le référentiel de l'onde 1. Cette onde a une pulsation ω_0 et conserve cette pulsation lorsqu'elle se réfléchit au temps t_1 sur l'objet mobile ; en effet dans le repère de l'onde, l'effet Doppler n'entraîne pas de changement de fréquence. L'onde 1 et sa réflexion prennent donc la forme :

$$e_1 = k_1 \cos(\omega_0 t) \tag{A3.1}$$

Où e_1 est le champ électrique

k_1 est une constante

ω_0 est la pulsation de l'onde

Le temps t_1 où l'onde 1 atteint l'objet se calcule comme suit :

$$t_1 = \frac{2 L_0 - x}{c} \quad (\text{A3.2})$$

Où c est la vitesse de l'onde (vitesse de la lumière dans notre cas)

x est la distance parcourue par l'objet au temps t_1 .

L'onde réfléchie atteint le détecteur au temps t_2 qui se calcule comme suit :

$$t_2 = \frac{3 L_0 - 2 x}{c} \quad (\text{A3.3})$$

Le détecteur reçoit également à ce temps l'onde de référence de pulsation ω_0 provenant de la source et émise au temps t_0 . Ce temps t_0 se calcule comme suit :

$$t_0 = t_2 - \frac{L_0}{c} = \frac{2(L_0 - x)}{c} \quad (\text{A3.4})$$

L'onde 2 est donc déphasée par rapport à l'onde 1 et s'exprime comme suit :

$$e_2 = k_2 \cos\left(\omega_0\left(t + \frac{2(L_0 - x)}{c}\right)\right) \quad (\text{A3.5})$$

Le détecteur est sensible à l'intensité lumineuse $I(t)$ qui est la résultante de l'interaction des deux ondes.

$$I(t) = (e_1(t) + e_2(t))^2 \quad (\text{A3.6})$$

En fait, le détecteur fait une moyenne de l'intensité sur son temps d'acquisition t_3 qui est de l'ordre de quelques dizaines de picosecondes. Le résultat de la mesure donne alors :

$$I(t) = \left(e_1^2 \frac{1}{t_3} \int_1^{1+t_3} \cos^2(\omega_0 t) dt + e_2^2 \frac{1}{t_3} \int_1^{1+t_3} \cos^2\left(\omega_0 t + \omega_0 \frac{2(L_0 - x)}{c}\right) dt \right) + e_1 e_2 \frac{1}{t_3} \left(\int_1^{1+t_3} \cos\left(\omega_0 \frac{2(L_0 - x)}{c}\right) dt + \int_1^{1+t_3} \cos\left(2 \omega_0 t + \omega_0 \frac{2(L_0 - x)}{c}\right) dt \right) \quad (\text{A3.7})$$

La période correspondant à la pulsation ω_0 étant très faible devant t_3 , on peut simplifier l'écriture en :

$$I(t) = \frac{e_2^2}{2} + \frac{e_1^2}{2} + e_2 e_1 \cos\left(4\pi \frac{x}{\lambda_0}\right) \quad (\text{A3.8})$$

Où λ_0 est la longueur d'onde associée à la pulsation ω_0 .

Le signal ainsi obtenu est traité à l'aide d'une transformée de Fourier glissante. Pour cela, on définit une taille de fenêtre sur laquelle la transformée de Fourier va être effectuée et une valeur de recouvrement entre deux fenêtres, c'est-à-dire un pas de glissement.

Dans chaque fenêtre, la transformée de Fourier fait apparaître la fréquence de l'intensité $I(t)$, soit x/λ_0 . De cette fréquence on extrait directement la position de l'objet observé. Le recouvrement entre fenêtres permet d'imposer une continuité du signal dans le temps. On obtient alors le déplacement de l'objet observé en fonction du temps avec une résolution égale à la taille de la fenêtre choisie.

Annexe A4 : Correction d'indice sous choc.

Lors de la mesure de la vitesse de l'interface échantillon/fenêtre, les faisceaux incident et réfléchi traversent la fenêtre d'épaisseur e . Au repos, celle-ci induit simplement un déphasage de la même manière que la présence d'un étalon dans l'interféromètre du VISAR (cf. Annexe A2). Cependant, la mise en vitesse de l'interface échantillon/fenêtre est produite par le passage d'un choc qui se propage ensuite dans la fenêtre. Ce choc induit un changement d'indice dans la fenêtre (Figure A4.1).

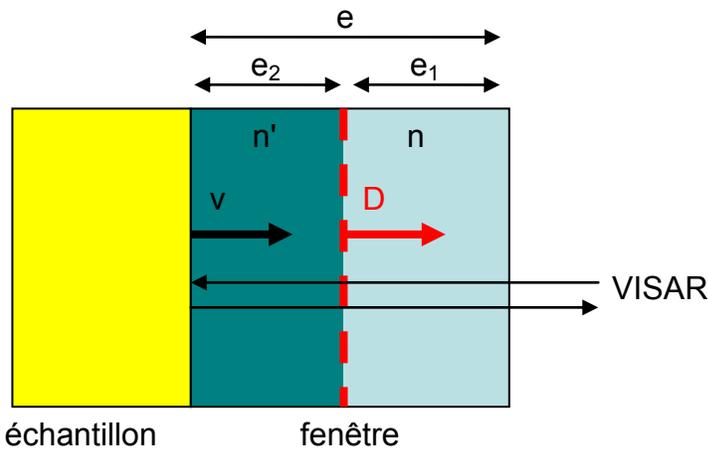


Figure A4.1 : Schéma de principe de la mesure de vitesse à travers une fenêtre.

On note que la fenêtre d'épaisseur e est alors divisée en deux parties. La première d'épaisseur e_1 qui présente l'indice de réfraction au repos de la fenêtre que nous noterons n . Et la seconde d'épaisseur e_2 qui présente un indice de réfraction modifié par le passage du choc noté n' . e_1 et e_2 s'obtiennent à partir des formules suivantes :

$$e_1 = e - D \times t \quad (\text{A4.1})$$

$$e_2 = t(D - v) \quad (\text{A4.2})$$

Le chemin optique C qui avant le passage du choc est égal à $2 e n$ devient à partir de l'instant où le choc entre dans la fenêtre au temps $t=0$:

$$C = 2 n'(D - v)t + 2 n(e - Dt) \quad (\text{A4.3})$$

Ce nouveau chemin optique qui varie en permanence induit un terme virtuel sur la mesure de la vitesse que ce soit dans le VISAR ou dans la VH. De ce fait, il est nécessaire de disposer d'une correction de vitesse pour pouvoir connaître la vitesse réelle. Dans le cas d'un matériau dont l'indice optique suit une loi de type Gladstone-Dale, cette correction prend la forme d'un coefficient multiplicateur. Pour les matériaux ne suivant pas cette loi, une correction plus fine est nécessaire.

On trouve dans la littérature de nombreuses corrections de vitesse à 532 nm pour de nombreux matériaux fenêtres potentiels. Des corrections à 1550 nm ne sont disponibles que pour un petit nombre de matériaux.

Dans notre cas, les corrections pour le LiF ont été données par Wise et Chhabildas [1] pour le VISAR (532 nm) et par Jensen *et al.* [2] pour la VH (1550 nm). Pour le verre, une correction pour le VISAR (532 nm) a été proposée par Alexander [3] et une seconde par Gupta [4]. Il n'existe pas, à notre connaissance de correction pour la VH. Les résultats sur de nombreux matériaux fenêtres montrent cependant que les corrections pour le VISAR et la VH sont proches.

Bibliographie :

1. Wise, J. L. et Chhabildas, L. C., *Laser interferometer measurements of refractive index in shock-compressed materials*, Shock Waves in Condensed Matter - 1985, Spokane, Washington, USA, pp. 441 - 454 (1985).
2. Jensen, B. J., Holtkamp, D. B., Rigg, P. A. et Dolan, D. H., *Accuracy limits and window corrections for photon Doppler velocimetry*, J. Appl. Phys. **101**, pp. 013523 1 - 10 (2007 [Erratum 2009]).
3. Alexander, C. S., *Index of refraction of shock loaded soda-lime glass*, Shock Compression of Condensed Matter - 2009, Melville, USA, pp. 1431 - 1434 (2009).
4. Gupta, Y. M., Shock Compression of Condensed Matter - 2013, Seattle, Washington, USA, pp. Oral Talk (2013).

Annexe A5 – Définition de la résolution d'un capteur

La résolution est une grandeur qui permet de définir la finesse (spatiale ou temporelle) d'une mesure. Pour un capteur, la résolution spatiale est la distance minimale qui doit séparer deux points de mesure pour que ceux-ci ne soient pas confondus en un point unique.

Prenons l'exemple d'un capteur CCD dans un spectromètre qui est éclairé par un spectre de raies. Si l'image d'une raie sur le capteur est moins large qu'un pixel, alors sa largeur sera perçue par le dispositif comme égale à la largeur d'un pixel. Ainsi, on ne sera pas capable de mesurer une largeur pour une raie plus précise qu'un multiple de la largeur d'un pixel. Cette largeur est la largeur spectrale d'un pixel pour la mesure (Figure A5.1). Il ne sera donc pas possible de mesurer un déplacement inférieur à cette grandeur.

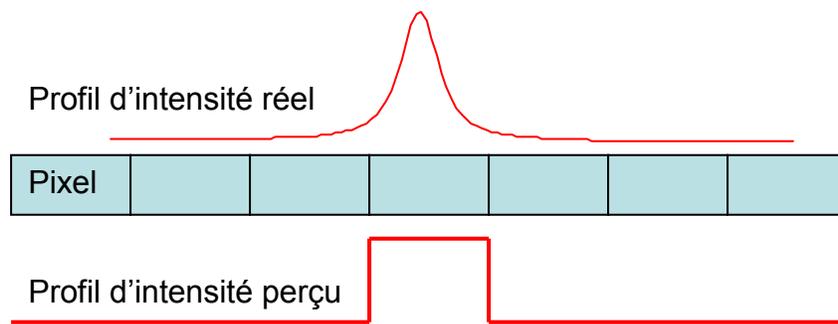


Figure A5.1 : Représentation schématique de la précision d'un capteur

Prenons maintenant le cas de deux raies proches. Si la distance qui sépare leurs images sur le capteur est inférieure à deux pixels, alors leurs images vont se former sur deux pixels voisins et l'appareil ne percevra qu'une seule raie de largeur égale à deux pixels. Si, en revanche la distance qui sépare leur image est supérieure à deux pixels, alors il y aura toujours au moins un pixel entre les pixels sur lesquels se forment les images et l'appareil percevra alors deux raies (Figure A5.2). La distance minimale entre deux raies pour quelles soient différenciées, c'est-à-dire résolues, est la résolution. On note que cette grandeur est égale à deux fois la largeur spectrale d'un pixel.

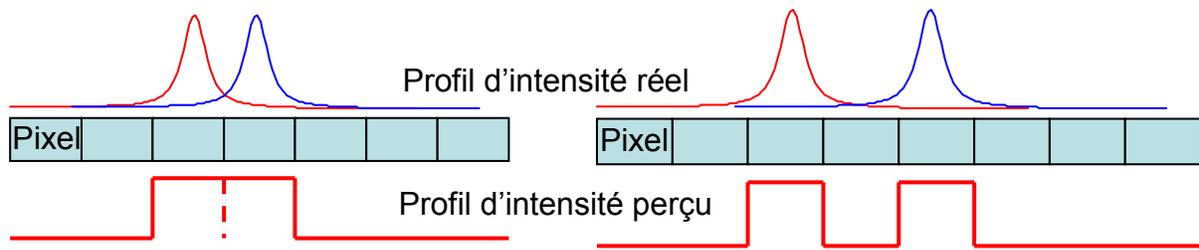


Figure A5.2 : Représentation schématique de la résolution d'un capteur.

Cette approche peut être appliquée plus généralement à tout capteur dont la mesure est discrète. Elle permet de définir si un résultat est significatif ou relève de l'erreur de mesure. Elle constitue ainsi un critère important dans l'analyse des résultats.

Résumé :

L'amélioration des performances des dispositifs pyrotechniques requiert une description fine de la transition choc/détonation (TCD) dans les explosifs. Les modèles de TCD existant comportent une part d'empirisme qu'il est souhaitable de réduire à l'aide de données expérimentales à l'échelle microscopique. Pour cela, nous avons mis au point un dispositif permettant de générer des chocs de 2 à 30 GPa et d'analyser en temps réel l'évolution du matériau par spectroscopie. Le système de mesure comporte un laser sonde et un ensemble de spectroscopie Raman rapide. Ce dispositif a été utilisé pour l'étude des mécanismes d'initiation d'un explosif appelé TATB. L'évolution des spectres Raman en fonction de la pression révèle un couplage entre les modes de vibration des groupements NO_2 et NH_2 provenant de la présence d'un réseau de liaisons hydrogène au sein du TATB. Ce réseau est responsable de la grande stabilité de la molécule. Quelques différences entre les régimes statique et dynamique, imputables à l'effet du chauffage par le choc, sont mises en évidence ; elles semblent indiquer un affaiblissement du réseau de liaisons hydrogène. Les résultats font également apparaître une atténuation progressive du signal Raman sous choc avec la pression. A partir de 9 GPa, le signal n'est plus détectable. Des visualisations par caméras rapides montrent que cette atténuation du signal Raman est accompagnée d'un assombrissement progressif du TATB qui devient totalement opaque à 9 GPa. Des expériences de réflectivité sous choc ont montré que ces deux phénomènes sont dus à un élargissement de la bande d'absorption du TATB.

Mots clefs : Matériaux—Propriétés mécaniques, Choc (mécanique), Spectroscopie Raman, Lasers, Pyrotechnie, Explosifs, TATB, Opacification, Bande d'absorption

Abstract :

Improving performances and safety of pyrotechnic devices requires a sharp knowledge of the shock to detonation transition phenomenon in high explosives. Current models to describe this phenomenon largely involve empiric parameters based on macro scale experiments. To improve predictive capability of these models, it is necessary to get experimental data at a microscopic scale. To provide such data, we developed an experimental setup to shock a high explosive up to 30 GPa and perform in-situ measurement of its Raman spectra under this loading. The device includes a shock generator based on explosive driven plate impact triggered by a laser pulse and a diagnostic involving an excitation laser and a spectrometer coupled with an intensified CCD. This experiment has been applied to an insensitive high explosive named TATB. Pressure driven evolution of the Raman spectra reveals an important coupling between NO_2 and NH_2 vibration modes that is due to a strong H bonding within TATB crystal. This bonding is clearly linked to TATB high stability. Differences observed between dynamic and static loading are attributed to shock heating resulting in H bonding weakening. Moreover, results show a progressive decrease in Raman spectra intensity with increasing shock pressure down to a complete signal loss at about 9 GPa. High speed visualisations reveal a progressive darkening of the sample leading to complete opacity at 9 GPa. Reflectivity measurements under shock loading show that these two phenomena are due to a shock-induced enlargement of the TATB absorption band.

Key words : Materials-Mechanical properties, Shock (Mechanics), Raman spectroscopy, Lasers, Explosives, Pyrotechnics, TATB, Darkening, Absorption band