HAL
open science

Fusion, structure et diagramme de phases des glaces d'eau et d'ammoniac sous conditions extrêmes de pression et de température

Jean-Antoine Queyroux

▶ **To cite this version:**

Jean-Antoine Queyroux. Fusion, structure et diagramme de phases des glaces d'eau et d'ammoniac sous conditions extrêmes de pression et de température. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066514 . tel-02415212v1

HAL Id: tel-02415212

https://theses.hal.science/tel-02415212v1

Submitted on 17 Dec 2019 (v1), last revised 5 Feb 2020 (v2)

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.

THÈSE DE DOCTORAT DE
l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Science des matériaux

École doctorale 397 Physique et chimie des matériaux

Présentée par

Jean-Antoine QUEYROUX

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Fusion, structure et diagramme de phases des glaces d'eau et d'ammoniac sous conditions extrêmes de pression et de température

Thèse présentée et soutenue à Paris, le ...

devant le jury composé de :

Mme Claire Levelut	Directeur de recherche, Université de Montpellier	Rapporteur
M. Andrea Di Cicco	Professeur, Université de Camerino	Rapporteur
M. Bertrand Guillot	Directeur de recherche, Université Paris 6	Examinateur
M. Mohamed Mezouar	Responsable ligne de lumière, ESRF	Examinateur
M. Gunnar Weck	Ingénieur-Chercheur, CEA	Examinateur
M. Frédéric Datchi	Directeur de recherche, Université Paris 6	Directeur de thèse
Mme Sandra Ninet	Maître de conférence, Université Paris 6	Encadrant de thèse

Table des matières

Table des figures **7**

Liste des tableaux **13**

Introduction générale **15**

L'ammoniac sous conditions extrêmes : état de l'art **21**

1 L'ammoniac sous conditions extrêmes : état de l'art **23**

1.1 Introduction 23

1.2 La molécule d'ammoniac 24

1.3 Les phases denses de l'ammoniac 25

1.3.1 Le diagramme de phase 25

1.3.2 Les phases moléculaires 26

1.3.2.1 Les phases ordonnées : l'ammoniac I, IV et V 26

1.3.2.2 Les phases plastiques : l'ammoniac II et III 30

1.3.3 Les phases non-moléculaires : l'ammoniac ionique et superionique . . 33

1.4 La courbe de fusion de l'ammoniac 36

1.4.1 La courbe de fusion à basse pression 36

1.4.2 La courbe de fusion à haute pression 36

L'eau sous conditions extrêmes : état de l'art 43

2 L'eau sous conditions extrêmes : état de l'art 45

2.1 Introduction . . . 45
2.2 La molécule d'eau . . . 46
2.3 Les phases denses de l'eau . . . 47
2.3.1 Le diagramme de phase . . . 47
2.3.2 Les phases denses : les glaces VII et X . . . 48
2.3.2.1 Glace VII . . . 48
2.3.2.2 Glace X . . . 49
2.3.3 Études théoriques des phases de l'eau . . . 50
2.3.3.1 Les phases plastiques . . . 50
2.3.3.2 Les phases superioniques . . . 50
2.4 La courbe de fusion . . . 51
2.4.1 Revue des déterminations expérimentales . . . 51
2.4.2 Des critères de fusion variés . . . 53

Les techniques expérimentales et d'analyses 59

3 Les techniques expérimentales 61

3.1 Introduction . . . 61
3.2 Les dispositifs hautes pressions . . . 62
3.2.1 Présentation des cellules à enclumes de diamant (CED) . . . 62
3.2.1.1 Les diamants . . . 63
3.2.2 Les cellules à membrane . . . 64
3.2.3 Les jauges de pression . . . 66
3.2.3.1 Les jauges de luminescence . . . 66
3.2.3.2 Les jauges de Raman . . . 69
3.2.3.3 Les jauges de rayons X . . . 70
3.3 Les dispositifs hautes températures . . . 71
3.3.1 Le chauffage résistif . . . 72
3.3.2 Le chauffage laser CO_2 . . . 73
3.4 Les dispositifs de chargement . . . 79
3.4.1 Préparation et chargement des échantillons NH_3 . . . 79
3.4.1.1 Préparation de la cellule . . . 79

3.4.1.2 Chargement de l'échantillon 79
3.4.2 Préparation et chargement des échantillons H_2O 80
3.4.2.1 Préparation de la cellule 80
3.4.2.2 Chargement de l'échantillon 80

4 Les techniques d'analyses 85
4.1 Introduction 85
4.2 Spectroscopie Raman 85
4.2.1 Théorie Raman 86
4.2.2 Banc Raman à haute pression et haute température 87
4.3 Diffraction des rayons X 87
4.3.1 Théorie de la diffraction d'un crystal 87
4.3.2 Ligne de lumière ID27 88
4.4 Dynamique moléculaire *ab initio* 90
4.4.1 Dynamique moléculaire classique 92
4.4.2 Dynamique moléculaire Born-Oppenheimer 93

5 Traitement des données de diffraction 95
5.1 Introduction 95
5.2 Composition du signal total diffusé 96
5.3 Traitement du signal cohérent 98
5.3.1 Cas monoatomique 99
5.3.2 Cas polyatomique 100
5.4 Procédure de normalisation du signal cohérent 103
5.4.1 Méthode de Krogh-Moe et Norman 103
5.4.2 Procédure itérative de normalisation 104
5.5 Sources d'erreur 108

Résultats et Discussion 113

6 Structure of liquid ammonia at high pressures and temperatures 115

7 Melting curve and chemical stability of ammonia at high pressure : a combined x-ray diffraction and Raman study 141

8 La courbe de fusion de l'eau **165**
8.1 Introduction 165
8.2 Mesure de la courbe de fusion 166
8.2.1 Protocole expérimental 166
8.2.2 Résultats et comparaison avec la littérature 167
8.3 Glace VII à hautes températures : preuve d'une nouvelle phase de H_2O ou simple effet thermique ? 171
8.3.1 Détection d'une transition solide-solide 171
8.3.2 Les gradients thermiques 175
8.4 Discussion 179
8.5 Conclusion 182

Conclusion **187**

Table des figures

1.1 Représentation des modes de vibration de l'ammoniac libre. 24

1.2 À gauche, diagramme de phase de l'ammoniac à basse pression et basse température. À droite, diagramme de phase de l'ammoniac à haute pression et haute température. Les cercles rouges correspondent aux points de fusion obtenus en chauffage résistif par Ninet & Datchi (2008). La courbe en pointillé mauve correspond à la courbe de fusion et la courbe en pointillé bleu est la ligne de transition III-(IV/V) déterminées par Ojwang *et al.* (2012). 26

1.3 Structure de la phase I de NH_3. Les atomes d'azote sont en bleu et les atomes d'hydrogène en blanc. Les pointillés représentent les liaisons hydrogènes. . . 27

1.4 À gauche, structure de la phase IV de NH_3 à 5 GPa. À droite, structure de la phase V de NH_3 à 24 GPa. Les atomes d'azote sont en bleu et les atomes d'hydrogène en blanc. Les pointillés rouges, verts et bleus représentent les différentes liaisons hydrogènes. L'angle qui forme la liaison hydrogène en pointillés rouges est de 168° pour la phase IV et 178° pour la phase V. 28

1.5 Diffractogramme simulé de la phase IV de NH_3 à 5 GPa à 293 K (λ = 0,3738 Å). Les paramètres de maille sont a = 3,2495 Å, b = 5,6576 Å et c = 5,3556 Å (Loveday *et al.* (1996)). Seuls les indices de Miller des pics les plus intenses sont affichés. 28

1.6 Spectres Raman de la phase IV de NH_3 à 8 GPa à 293 K. (Haut) Sont présents de 100 à 650 cm^{-1} les modes de réseau, vers 1159 cm^{-1} les modes de torsion symétrique et vers 1650 cm^{-1} les modes de torsion anti-symétriques. (Bas) Les modes d'élongation symétrique et antisymétriques. 29

1.7 Diffractogramme calculé de la phase III de NH_3 à 3,16 GPa et 300 K avec un paramètre de maille a = 4.760 Å (Von Dreele & Hanson (1984)) et λ = 0,3738 Å. Dans la structure en haut à droite, seuls les atomes d'azote en bleu sont représentés. 30

1.8 Raman de la phase III de NH_3 à 2,3 GPa à 293 K. (Haut) Absence des modes de réseau. (Bas) Modes d'élongation de la molécule d'ammoniac. 31

1.9 Diagramme de phase de NH_3, avec les différentes lignes de transition III-(IV/V) de Hanson & Jordan (1980); Kume *et al.* (2001); Ninet & Datchi (2008). 32

1.10 Graphiques issus de l'article Ojwang *et al.* (2012). (a) Évolution des diffractogrammes avec la température de NH_3 à 24 GPa. Les marques grises et rouges correspondent aux positions attendus des pics de Bragg de la phase IV et III, respectivement. *Ir (111)* et *Ir (200)* sont les pics de Bragg masqués de l'absorbeur en iridium. (b) Évolution des spectres Raman avec la température de NH_3 à 15 GPa. 33

1.11 À gauche, représentation de la phase ionique $Pca2_1$ avec un empilement pseudo-hcp (ABAB...). À droite, représentation de la phase ionique Pma2 avec un empilement pseudo-fcc (ABCABC...). Les atomes d'hydrogène sont en blanc et les atomes d'azotes en bleu et bleu-gris. 34

1.12 (a) Spectres Raman de NH_3 à la transition V-superionique : modes de réseau à 62 GPa (haut) et modes d'élongation à 93 GPa (bas). (b) Les plaques images (haut) et les diffractogrammes (bas) à 70.6 GPa, avant (723 K) et après (743 K) la transition V-superionique. Images issues de Ninet *et al.* (2012). 35

1.13 Diagramme de phase de NH_3. Sont reportés les mesures des points de fusion et de transition III-(IV/V) de Ninet & Datchi (2008) et de Ojwang *et al.* (2012). La zone en gris claire correspond à une décomposition chimique constatée par Ojwang *et al.* (2012). 37

1.14 (Gauche) Diagramme de phase de Cavazzoni *et al.* (1999) pour NH_3. (Droite) Diagramme de phase théorique de Bethkenhagen *et al.* (2013) pour NH_3. Les symboles représentent les données calculées à une pression et température donnée par Bethkenhagen *et al.* (2013). Pour plus de lisibilité, les différentes phases ont été délimitée de manière arbitraire, par des lignes de transition en pointillés. 38

2.1 Représentation des modes de vibration de l'eau libre. 46

2.2 À gauche, représentation d'un tétraèdre formé par les molécules d'eau. À droite, représentation de la glace Ih de symétrie hexagonale et de groupe d'espace $P6_3/mmc$. Les liaisons hydrogènes sont en pointillées. 47

2.3 Diagramme de phase de l'eau. 48

2.4 Représentation de la glace VII. Les atomes d'hydrogène ont un taux d'occupation $\frac{1}{2}$, les lignes en pointillés correspondent aux liaisons hydrogènes. . . . 49

2.5 Schéma du mécanisme de dissociation du proton de la glace VII à la glace X en passant par la phase VII'. 50

2.6 Les différentes déterminations expérimentales de la fusion de l'eau. 52

3.1 À gauche, schéma de coupe de la cellule à enclumes de diamant de Weir *et al.* (1959). À droite, photo de la cellule en question, visible au musée du NIST à Gaithersburg, É.-U. 62

3.2 Principe d'une cellule à enclumes de diamant. 63

3.3 Photo d'une cellule à enclumes de diamant à membrane. Au centre, la cellule ouverte avec les deux parties, on peut voir un diamant sur la partie inférieure. L'anneau est posé sur la partie supérieure. À droite la membrane et à gauche le capot qu'on visse pour refermer la cellule. Le réglet sert d'échelle. 65

3.4 Spectre de luminescence du rubis à 36,6 GPa et 300 K. Dans l'encart à gauche, une représentation du spectre de luminescence du rubis à 640 K, la pression estimée est de 53 GPa. 66

3.5 Spectre de luminescence du SrB_4O_7 :Sm^{2+} à 37.6 GPa et 300 K. 69

3.6 À gauche, la courbe noire représente la bande Raman du premier ordre d'une enclume de diamant. La courbe rouge représente la dérivée de la courbe noire. Le minima à haute fréquence est utilisé pour la mesure de la pression, le maxima est la valeur ω_0 À droite, les courbes de calibration de Occelli *et al.* (2003), Akahama & Kawamura (2004), Popov (2004) et Baer *et al.* (2008). On reporte la valeur ω mesuré à gauche, on fait la moyenne arithmétique de la plus basse et haute pression, ici 41 et 52 GPa. On obtient une valeur moyenne de 46,5 GPa. 70

3.7 Four résistif sous vide utilisé sur la ligne de lumière ID27. Le cercle noir représente la position où se trouve la CED dans le four. Le cercle orange est la fenêtre en kapton. 72

3.8 Schéma du système chauffage laser couplé à la diffraction des rayons X sur la ligne de lumière ID27 à l'ESRF. L'échantillon est chauffé d'un côté par le laser CO_2 et la radiation thermique émise par l'échantillon peut être collecté par deux télescopes de type Schwarzschild dans le but de mesurer la température en utilisant la fonction de Planck. 74

3.9 Photographie du montage laser CO2 avec le triplet. 75

3.10 Mesure du rayonnement thermique d'un échantillon d'ammoniac à 40 GPa. a) De haut en bas : Fonction de Wien en cercle bleu et son ajustement en rouge, correspondant à une température de 1378 K, fonction de Planck en cercle bleu et son ajustement en rouge correspondant à une température de 1321 K et pyrométrie deux couleurs correspondant à une température de 1399 ± 139 K. Les ajustements de courbe en rouges sont de bonne qualité et la pyrométrie deux couleurs est quasiment constante sur toute la gamme des longueurs d'onde. b) Mêmes fonctions que sur la figure a), mais à une température supérieure. On remarque que les ajustements de courbe en rouges sont de mauvaises qualités et la pyrométrie deux couleurs décroit en température vers les grandes longueurs d'onde. Ces mauvaises données sont dues au désalignement de l'entrée du spectromètre et de la zone de chauffe. 77

3.11 Intensité en fonction de la longueur d'onde calculée à partir de la formule de Planck pour différentes températures. 78

3.12 Schéma du dispositif de chargement des échantillons de NH_3 en cellule à enclumes de diamant (CED). 80

4.1 Schéma du formalisme de Bragg : le faiceau X incident est diffusé élastiquement sur un ensemble de plans interréticulaires parallèles séparés par une distance d_{hkl} où h, k et l sont les indices de Miller. 88

4.2 Photos du banc de diffraction sur ID27 à l'ESRF. À gauche, vue sur la partie mesure de température. À droite, vue de "l'autre côté" avec la partie diffraction et chauffage laser. Ces photos permettent de souligner la complexité des expériences hautes pressions et hautes températures en CED. 89

4.3 Schéma du principe de diffraction avec le collimateur multicanal (MCC). Le volume diffracté, en orange, est un parallélépipède. 90

4.4 Photo du collimateur multi-canaux (MCC). Le jeu de fentes interne est composé de 75 fentes de 50 μm positionné à 50 mm de l'échantillon. Le jeu de fentes externes est composé de 75 fentes de 200 μm, positionné à 200 mm de l'échantillon. L'angle entre chaque fente est de 0.8 °, pour couvrir au total un angle de 60 °. 91

4.5 Diffractogrammes de NH_3 liquide à 4,3 GPa et 690 K. Les traits vert et rouge en continu sont les diffractogrammes, de NH_3, obtenus avec et sans le MCC, respectivement. Les traits vert et rouge en pointillé sont les diffractogrammes, de la cellule à vide, obtenus avec et sans le MCC, respectivement. L'intensité des diffractogrammes sans le MCC ont été divisés par 20 pour s'ajuster aux mesures avec le MCC. 91

5.1 Représentation schématique d'un canal du collimateur multicanal et d'une partie de la CED. L'angle de dispersion est noté Φ. L'espace entre les fentes primaires et secondaires sont notés w_1 et w_2, respectivement. 97

5.2 Organigramme de l'analyse de structure des matériaux non-cristallins. 109

8.1 Évolution des diffractogrammes avec la température à 26,6 (a), 39,6 (c) et 45,7 (d) GPa. Les diffractogrammes sont zoomés sur la région d'intérêt. Les courbes en dégradés rouge sont du H_2O solide, tandis que les dégradés de bleu correspondent à un mélange solide et liquide . (b) Plaque image de H_2O à 1310 K et 1090 K à 27 GPa, les plaque images sont soustraites par celle à 300 K. . 168

8.2 Diagramme de phase de H_2O. 169

8.3 Évolution des diffractogrammes avec la température à 26,6, 39,6 et 45,7 GPa (identique à ceux de la figure 8.1). Les encarts correspondent à un zoom sur la région d'intérêt autour du pic (110) de la glace VII. 170

8.4 Évolution des diffractogrammes de H_2O en température à 34 GPa. 172

8.5 Cartographie d'un échantillon de H_2O à 300 K et 34 GPa après une expérience de chauffage laser. L'image en haut à gauche, est la photo de l'échantillon, la couronne d'or a flué vers l'intérieur du volume expérimental. La couleur des spectres Raman correspondent aux couleurs des zones sondés de l'image en haut à droite. Les spectres bleus et verts sont le signal de l'enclume de diamant. Le spectre rouge correspond au signal de H_2O. Le point vert au centre de l'image est une pépite d'or détaché de la couronne. 173

8.6 Diagramme de phase de H_2O. Les ronds verts correspondent aux diffractogrammes avec uniquement les pics de Bragg de la glace VII. Les triangles rouges correspondent aux diffractogrammes avec le pic de la glace α. 174
8.7 Diffractogramme intégré de H_2O à 34 GPa et 1800 K. 174
8.8 (a) Une partie de la plaque image de H_2O à 34 GPa et 1500 K. (b) Le "cake" de la plaque image (image intégrée le long des lignes azimutales). (c) Le diffractogramme intégré de la plaque image. Les bandes colorées sur (c) représentent les zones correspondantes sur la figure (b). 176
8.9 Diffractogramme de H_2O à 34 GPa et 1500 K. Fit avec 6 pseudo-voigt du pic asymétrique (110) de la glace VII et du pic inconnu. 177
8.10 (a) Diffractogramme en dispersion d'énergie de Frank *et al.* (2004) de la glace VII et de l'or à 700 K et 39,1 GPa.(b) Diffractogrammes de Dubrovinskaia & Dubrovinsky (2003) de H_2O et de l'or à haute température et à 37,8 GPa. . 181
8.11 Diagramme de phase de H_2O, avec les points de fusion obtenus durant cette thèse et avec les précédents points de fusion obtenus par notre équipe (Klotz *et al.* (2010); Datchi *et al.* (2000)) La zone en bleu ciel est la proposition d'un domaine d'existence de la glace α 181

Liste des tableaux

1.1 Activités et fréquences des modes de vibration de la molécule d'ammoniac libre (Shimanouchi (1972)). R pour actif en Raman et IR pour actif en infrarouge. 25

2.1 Activités et fréquences des modes de vibration de la molécule d'eau libre (Shimanouchi (1972)). R pour actif en Raman et IR pour actif en infrarouge. . . 47

2.2 Listes des critères de fusion employés par les auteurs des différentes courbes de fusion. (DRX = diffraction des rayons X angulaire, EDXD = *energy-dispersive X-ray diffraction*) 53

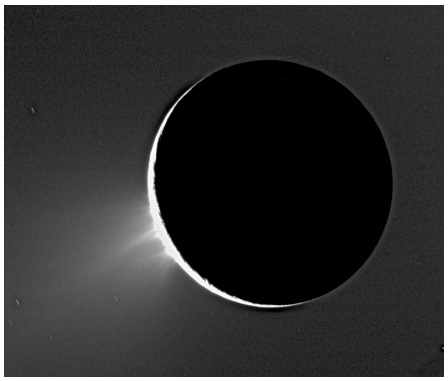
8.1 Ensemble des valeurs des paramètres des équations d'état en température de Frank *et al.* (2004) et Sugimura *et al.* (2010). 177

8.2 Position des pics de la figure 8.9. La position des pics est associée au pic de Bragg (110) de la glace VII, on obtient le volume molaire et la température associé d'après l'expansion thermique de Sugimura *et al.* (2010) et Frank *et al.* (2004). 179

Introduction générale

Pourquoi étudier l'eau et l'ammoniac sous des conditions extrêmes de pressions et de températures ?

Le 15 septembre 2017, dans un "Grand Finale"[1] l'orbiteur Cassini disparaissait dans l'atmosphère de Saturne. Ce jour marqua la fin d'une odyssée de presque vingt ans depuis son départ de la Terre. Cette mission a révolutionné nos connaissances sur le système saturnien comme l'ont fait auparavant les sondes Pioneer 11, Voyager 1 et 2. Cassini a permis de détecter la présence d'ammoniac (NH_3) et d'eau (H_2O) dans le panache des éruptions d'Encelade (voir figure ci-contre), un des satellites de Saturne. Ces composés sont probablement issus d'un océan sous la surface (Porco *et al.* (2006); Waite Jr *et al.* (2009)), le mécanisme de dégazage est encore mal identifié et dépend du modèle employé pour décrire la structure interne du satellite. La présence de glaces et d'océans composés de H_2O et NH_3 sont aussi prédits dans la structure interne de Titan (Grasset *et al.* (2000)). Ces composés sont abondants dans l'espace et dans de nombreux corps célestes, comme le confirme les récentes détections sur Ganymède, Charon ou encore la comète Tchouri, mais également sur des astres plus conséquent comme Neptune et Uranus. Les conditions thermodynamiques à l'intérieur de ces géantes glacées sont supposées extrêmes (20-600 GPa ; 2000-5000 K), rendant ainsi l'étude de H_2O et NH_3 à pressions et



Éruption sur Encelade. Crédit photo : NASA/JPL/Space Science Institute.

1. Nom donnée par la NASA pour cette ultime phase de la mission Cassini-Huygens.

températures variables indispensable pour une modélisation de l'intérieur de ces planètes. L'étude des propriétés de H_2O et NH_3, dans des conditions extrêmes, peut permettre d'apporter un éclairage sur les observations astrophysiques, comme la particularité des champs magnétiques de Uranus et Neptune.

Un autre intérêt de l'étude de H_2O et NH_3, à hautes pressions et températures, est l'approfondissement des comportements des liaisons chimiques au sein des structures de ces composés simples. En effet, les glaces d'eau et d'ammoniac ainsi que leurs phases liquides à pression ambiante sont composées de deux types d'interaction : la liaison covalente (liaison intramoléculaire forte, $\sim$ eV) et la liaison hydrogène (liaison intermoléculaire faible, $\sim$ 1/10 eV). Sous conditions thermodynamiques (P,T) extrêmes, la compétition entre ces deux types d'interaction est intéressante à étudier dans des conditions thermodynamiques extrêmes. Dans le cas de l'eau, l'augmentation de la densité induit une diminution en énergie de la liaison covalente, et un renforcement de la liaison H entraîne la symétrisation de la glace d'eau ($\sim$ 60 GPa), lui faisant ainsi perdre son caractère moléculaire. Un autre comportement exotique prédit et vérifié expérimentalement est la phase superionique de l'eau ($\sim$ 60 GPa et $\sim$ 750 K) et de l'ammoniac ($\sim$ 60 GPa et $\sim$ 1200 K). Dans ces phases, les liaisons hydrogènes et covalentes ne sont plus définies du fait de la délocalisation du proton au sein d'un réseau d'atomes d'oxygène ou d'azote fixes. De surcroît, ces systèmes simples sont considérés comme des *benchmarks* pour le développement des méthodes de calculs *ab initio*. Les résultats expérimentaux peuvent ainsi servir à affiner des potentiels empiriques.

Les développements des performances techniques des cellules à enclumes de diamant permettent d'atteindre ces pressions extrêmes ($\sim$ 400 GPa) et des températures allant jusqu'à 4000 K. Couplé avec des techniques expérimentales (diffraction de rayons X, spectroscopie Raman, IR, Brillouin, etc.), l'accès aux propriétés structurales et vibrationnelles sous ces conditions P,T extrêmes devient désormais possible. De plus, les outils théoriques (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) et les moyens numériques (supercalculateurs) permettent d'apporter des informations complémentaires non-accessibles et ont un pouvoir de prédiction fiable généralement.

Dans cette thèse, nous avons effectué un travail principalement expérimental mais aussi théorique. Au début de nos travaux, le comportement de l'ammoniac liquide était inconnu et les courbes de fusion de H_2O et NH_3 étaient sujettes à controverse comme nous le montrerons dans l'état de l'art présenté dans les deux premiers chapitres de ce manuscrit. Les dispositifs

pour générer des hautes pressions et hautes températures, les techniques d'analyse et le traitement de données utilisées au cours de ce travail seront présentés dans les chapitres 3, 4 et 5, respectivement. Le chapitre 6 est consacré à l'étude de la structure de l'ammoniac liquide jusqu'à 6,3 GPa et 800 K, obtenue par diffraction des rayons X à l'ESRF. Le chapitre 7 présente notre étude de la courbe de fusion de NH_3 jusqu'à 2500 K et 40 GPa et la stabilité de l'ammoniac à hautes températures. Le chapitre 8 est réservé aux résultats obtenus sur la courbe de fusion de l'eau jusqu'à 45 GPa et sur la détection d'une nouvelle phase à hautes températures dont la structure et les propriétés seront discutées. Enfin, une conclusion résumera les principaux résultats obtenus au cours de ce travail et ouvrira sur de nouvelles perspectives.

Bibliographie

Grasset O., Sotin C. & Deschamps F. (**2000**). On the internal structure and dynamics of Titan. *Planetary and Space Science*, 48(7-8), 617–636.

Porco C.C., Helfenstein P., Thomas P.C., Ingersoll A.P., Wisdom J., West R., Neukum G., Denk T., Wagner R., Roatsch T., Kieffer S., Turtle E., McEwen A., Johnson T.V., Rathbun J., Veverka J., Wilson D., Perry J., Spitale J., Brahic A., Burns J.A., DelGenio A.D., Dones L., Murray C.D. & Squyres S. (**2006**). Cassini observes the active south pole of Enceladus. *Science*, 311(5766), 1393–1401.

Waite Jr J.H., Lewis W.S., Magee B.A., Lunine J.I., McKinnon W.B., Glein C.R., Mousis O., Young D.T., Brockwell T., Westlake J., Nguyen M.J., Teolis B.D., Niemann H.B., McNutt Jr R.L., Perry M. & Ip W.H. (**2009**). Liquid water on Enceladus from observations of ammonia and 40Ar in the plume. *Nature*, 460(7254), 1164–1164.

L'ammoniac sous conditions extrêmes : état de l'art

Chapitre 1

L'ammoniac sous conditions extrêmes : état de l'art

Sommaire

1.1 Introduction **23**

1.2 La molécule d'ammoniac **24**

1.3 Les phases denses de l'ammoniac **25**

1.3.1 Le diagramme de phase 25

1.3.2 Les phases moléculaires 26

1.3.3 Les phases non-moléculaires : l'ammoniac ionique et superionique . 33

1.4 La courbe de fusion de l'ammoniac **36**

1.4.1 La courbe de fusion à basse pression 36

1.4.2 La courbe de fusion à haute pression 36

1.1 Introduction

Le but de ce chapitre n'est pas de faire une énumération exhaustive des propriétés physico-chimiques de l'ammoniac mais de rappeler les informations pertinentes pour la compréhension des travaux présentés de ce manuscrit. Nous ferons une présentation succincte du diagramme de phase de NH_3 et après avoir présenté les propriétés structurales et vibrationnelles des phases, nous nous focaliserons sur les courbes de fusion de l'ammoniac à haute température et haute pression.

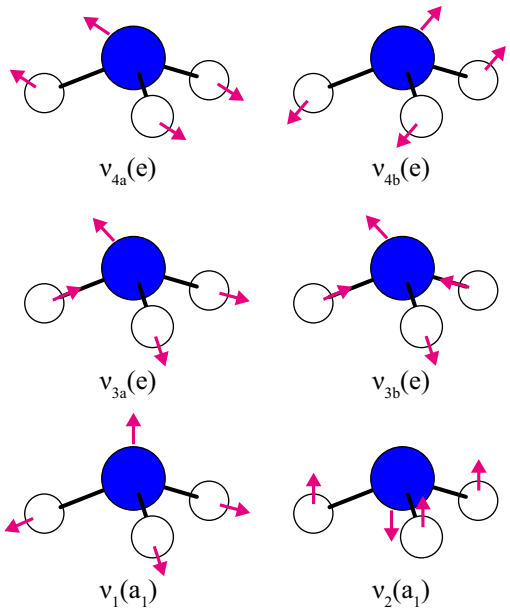


FIGURE 1.1 – Représentation des modes de vibration de l'ammoniac libre.

1.2 La molécule d'ammoniac

Une molécule d'ammoniac est constituée d'un atome d'azote et de trois atomes d'hydrogène. La répulsion coulombienne due au doublet non-liant de l'atome d'azote entraîne une géométrie pyramidale trigonale (AX_3E_1 selon la notation VSEPR) avec des angles $\widehat{HNH}$ de 106,7° (à titre de comparaison, le méthane, qui ne possède pas de doublet non-liant (AX4) forme tétraèdre régulier avec des angles $\widehat{HCH}$ de 109,5°).

La molécule libre NH_3 est de symétrie C_{3v} et comporte six modes de vibrations, schématisés sur la figure 1.1. Les modes ν_1 et ν_2 représentent des modes d'élongation et de torsion symétrique, respectivement. Les vibrations ν_{3a} et ν_{3b} sont des modes d'élongation asymétrique, tandis que ν_{4a} et ν_{4b} sont des modes de torsion asymétrique. Les fréquences des modes de vibrations et leurs activités Raman et infrarouge sont listées dans le tableau 1.1.

La présence du doublet non-liant sur l'atome d'azote de l'ammoniac entraîne une capacité de formation de liaison hydrogène (à l'inverse du méthane). La liaison hydrogène, dans le sens suggéré d'abord par Latimer & Rodebush (1920), puis définie par Pauling (1960), constitue une interaction entre un atome d'hydrogène et un autre atome électronégatif, de sorte que l'hydrogène forme un "pont" entre un atome donneur (noté "D") et un atome accepteur (l'atome électronégatif, noté "A"). Au cours de ce manuscrit, nous écrirons les liaisons sous la forme D–H· · ·A, où D–H est la liaison covalente et H· · ·A la liaison hydrogène. Ces

Mode	Fréquence (cm^{-1})	Activité
$\nu_1(A_1)$	3337	R
$\nu_2(A_1)$	950	R
$\nu_{3a}(E)$, $\nu_{3b}(E)$	3444	R et IR
$\nu_{4a}(E)$, $\nu_{4b}(E)$	1627	R et IR

TABLE 1.1 – Activités et fréquences des modes de vibration de la molécule d'ammoniac libre (Shimanouchi (1972)). R pour actif en Raman et IR pour actif en infrarouge.

liaisons hydrogènes sont de faibles énergies comparé aux liaisons covalentes. Par exemple, 3,25 eV sont nécessaire pour dissocier une liaison covalente N–H, tandis que pour la liaison hydrogène N–H$\cdots$N seulement 135 meV sont nécessaire pour la casser.

1.3 Les phases denses de l'ammoniac

1.3.1 Le diagramme de phase

Le diagramme de phase de l'ammoniac, présenté sur la figure 1.2, est composé de 5 phases moléculaires (notées de I à V) jusqu'à 700 K et 100 GPa. On peut classer les phases moléculaires de l'ammoniac en deux groupes :

— les cristaux ordonnés, avec les phases I (cubique) et IV/V (orthorhombique) ;
— les cristaux désordonnés, avec les phases II (hexagonale) et III (cubique).

Ce dernier groupe est également appelé *plastiques* car les phases présentent un désordre de type orientationnel dynamique des protons. Ces protons peuvent avoir des positions différentes dans la maille, la molécule d'ammoniac se comporte comme un rotateur libre.

À des régimes plus denses et chauds ($P > 60$ GPa et $T > 700$ K), deux phases non-moléculaires sont observées, l'ammoniac ionique et superionique. La perte du caractère moléculaire de ces phases se traduit par la formation d'ions (NH_4^+,NH_2^-) dans la phase ionique tandis que la phase superionique est caractérisée par la diffusion des protons à travers un réseau fixe d'atome d'azote.

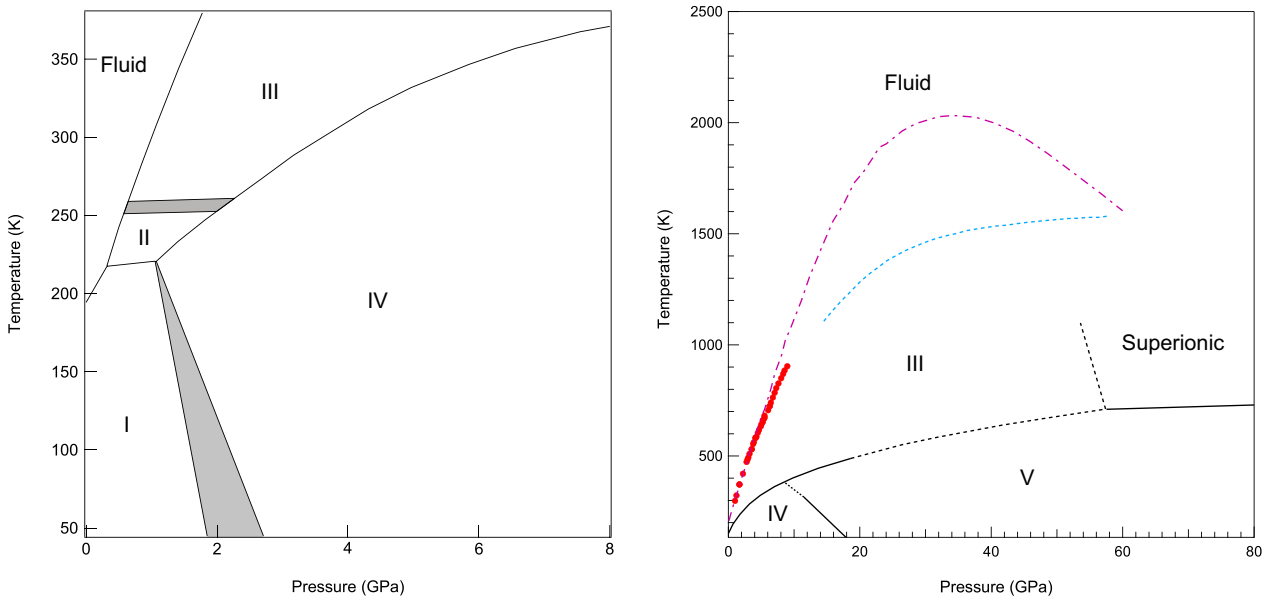


FIGURE 1.2 – À gauche, diagramme de phase de l'ammoniac à basse pression et basse température. À droite, diagramme de phase de l'ammoniac à haute pression et haute température. Les cercles rouges correspondent aux points de fusion obtenus en chauffage résistif par Ninet & Datchi (2008). La courbe en pointillé mauve correspond à la courbe de fusion et la courbe en pointillé bleu est la ligne de transition III-(IV/V) déterminées par Ojwang *et al.* (2012).

1.3.2 Les phases moléculaires

1.3.2.1 Les phases ordonnées : l'ammoniac I, IV et V

a) Phase I

La structure de la phase I de NH_3 a été déterminée par diffraction des rayons X (Olovsson & Templeton (1959)) et par diffraction des neutrons (Reed & Harris (1961); Hewat & Riekel (1979)). C'est le solide stable à pression ambiante pour des températures inférieures à 220 K. Cette phase possède une symétrie cubique de groupe d'espace $P2_13$ et la symétrie de site de la molécule est 3 (C_3). La structure est ordonnée avec 4 molécules/maille, comme on peut le voir sur la figure 1.3. Chaque molécule est liée par 6 liaisons hydrogène : Trois des liaisons sont dites "donneuses" (N–H· · ·N) et les trois autres sont dites "acceptrices" (H· · ·N–H), comme représenté sur la figure 1.3. Ces liaisons sont plus faibles énergétiquement que dans la glace Ih de l'eau et elles sont non-linéaires (N–H· · ·N = 160 °) mais elles sont toutes de même longueur ($d_{H\cdots N}$ = 2,357 Å).

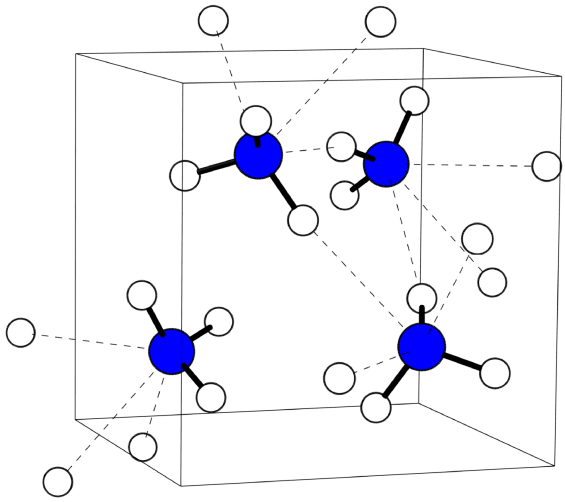


FIGURE 1.3 – Structure de la phase I de NH_3. Les atomes d'azote sont en bleu et les atomes d'hydrogène en blanc. Les pointillés représentent les liaisons hydrogènes.

b) Ammoniac IV

La compression d'une des phases (I, II ou III) fait apparaître la phase IV de NH_3. C'est la première phase ordonnée à température ambiante. Elle fut détectée visuellement par Hanson & Jordan (1980) par le biais de son caractère biréfringent. Initialement présentée comme un cristal de symétrie hexagonale (Gauthier *et al.* (1988)), des expériences de diffraction de neutrons sur ND_3 ont montré que cette phase est orthorhombique de groupe d'espace $P2_12_12_1$ avec 4 molécules/maille et présente un ordre protonique (Klotz *et al.* (1995); Loveday *et al.* (1996)). Cette structure est représentée dans la partie gauche de la figure 1.4. Datchi *et al.* (2006) confirment le groupe d'espace par diffraction des rayons X sur monocristal. La figure 1.5 représente un diffractogramme simulé de la phase IV et la figure 1.6 son spectre Raman. Ce dernier est constitué de modes réseau (100-650 cm^{-1}) et de modes internes. Ces derniers sont composés des modes de torsion symétrique (1100-1250 cm^{-1}) et anti-symétrique (1550-1700 cm^{-1}) et les modes d'élongations (3100-3500 cm^{-1}). Une étude détaillée en spectroscopie Raman polarisée à basse température a permis d'identifier toutes les symétries des modes observés (Ninet *et al.* (2006)).

Les liaisons hydrogène de la phase IV sont plus complexes que celles observées dans la phase I. En effet, comme le montre la représentation des trois liaisons H acceptrices de la figure 1.4, ces liaisons hydrogènes ne sont pas équivalentes dans la phase IV : une dispersion importante des angles (de 149° à 168.9°) et de la longueur des liaisons hydrogène (de 2,196 à 2,256 Å) est constatée.

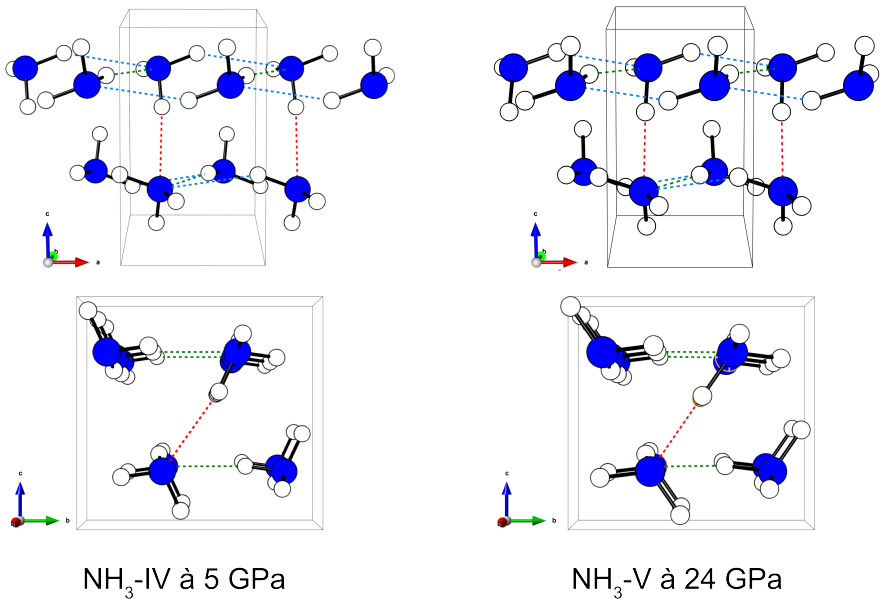


FIGURE 1.4 – À gauche, structure de la phase IV de NH_3 à 5 GPa. À droite, structure de la phase V de NH_3 à 24 GPa. Les atomes d'azote sont en bleu et les atomes d'hydrogène en blanc. Les pointillés rouges, verts et bleus représentent les différentes liaisons hydrogènes. L'angle qui forme la liaison hydrogène en pointillés rouges est de 168° pour la phase IV et 178° pour la phase V.

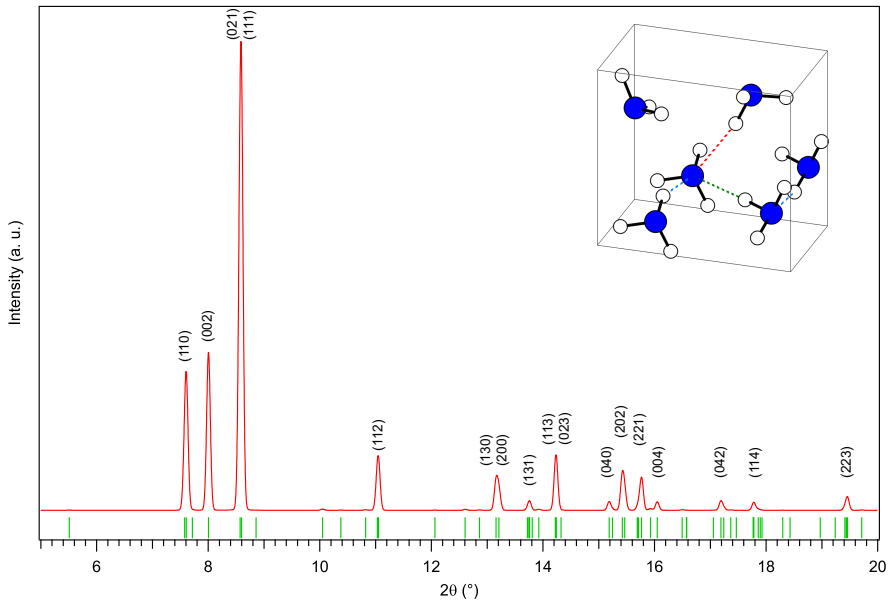


FIGURE 1.5 – Diffractogramme simulé de la phase IV de NH_3 à 5 GPa à 293 K (λ = 0,3738 Å). Les paramètres de maille sont a = 3,2495 Å, b = 5,6576 Å et c = 5,3556 Å (Loveday *et al.* (1996)). Seuls les indices de Miller des pics les plus intenses sont affichés.

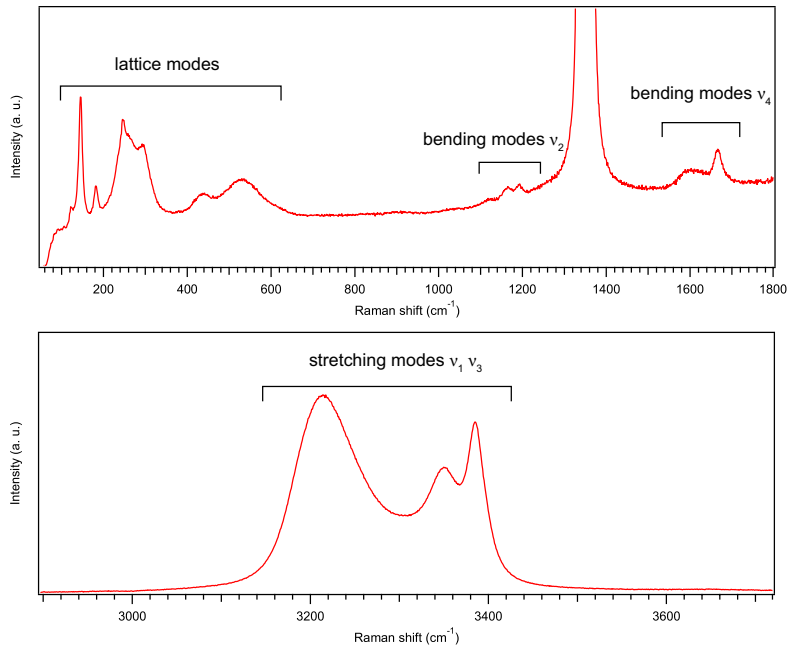


FIGURE 1.6 – Spectres Raman de la phase IV de NH_3 à 8 GPa à 293 K. (Haut) Sont présents de 100 à 650 cm^{-1} les modes de réseau, vers 1159 cm^{-1} les modes de torsion symétrique et vers 1650 cm^{-1} les modes de torsion anti-symétriques. (Bas) Les modes d'élongation symétrique et antisymétriques.

c) Ammoniac V

La phase IV de NH_3 est stable jusqu'à 12 GPa puis transite vers une phase V. Cette transition a été observée par diffraction X (Datchi *et al.* (2006)) : les signes de cette transition sont d'une part, une fragmentation systématique du monocristal de phase IV observée dans tous les échantillons à 12 GPa pour NH_3 et 18 GPa pour ND_3 et d'autre part, un changement de compressibilité du paramètre c. Les nouvelles réflexions sont indexables avec le même groupe d'espace que celui de la phase IV. La transition IV-V est isostructurale et aucun ΔV n'est mesurable expérimentalement à cette transition (Datchi *et al.* (2006)). Elle est observée à 18 GPa dans ND_3 (Ninet *et al.* (2009)) et les études neutroniques montrent que cette transition est induite par le mouvement d'un atome de deutérium. La liaison hydrogène formée par cet atome et la molécule voisine devient presque linéaire à 24 GPa (voir figure 1.4), alors que les deux autres liaisons hydrogène ne semblent pas être affectées par la transition. Cette phase est stable jusqu'à 150 GPa à température ambiante (Ninet *et al.* (2014)).

1.3.2.2 Les phases plastiques : l'ammoniac II et III

a) Ammoniac II

La phase I transite vers la phase II à 0,5 GPa et 230 K. Ce cristal est désordonné et son domaine de stabilité est très réduit (voir figure 1.2 de gauche). Eckert *et al.* (1984) font une étude en diffraction des neutrons de cette phase et concluent que le groupe d'espace le plus probable est $P6_3/mmc$ (symétrie hexagonale) avec 2 molécules/maille et une symétrie de site $\bar{6}m2$. La difficulté de corréler les intensités observées et calculées avec un système d'atomes fixes est une preuve indirecte d'une phase plastique (désordre protonique). Il faudra attendre les travaux de Doverspike *et al.* (1986) en RMN pour obtenir une preuve directe du caractère désordonnée. Ces observations sont confortées par les expériences en Raman de Luo *et al.* (1986) et Gauthier *et al.* (1986). Ils observent 2 pics très larges dans la gamme spectrale des modes de réseau. Les modes intramoléculaires sont également très larges.

b) Ammoniac III

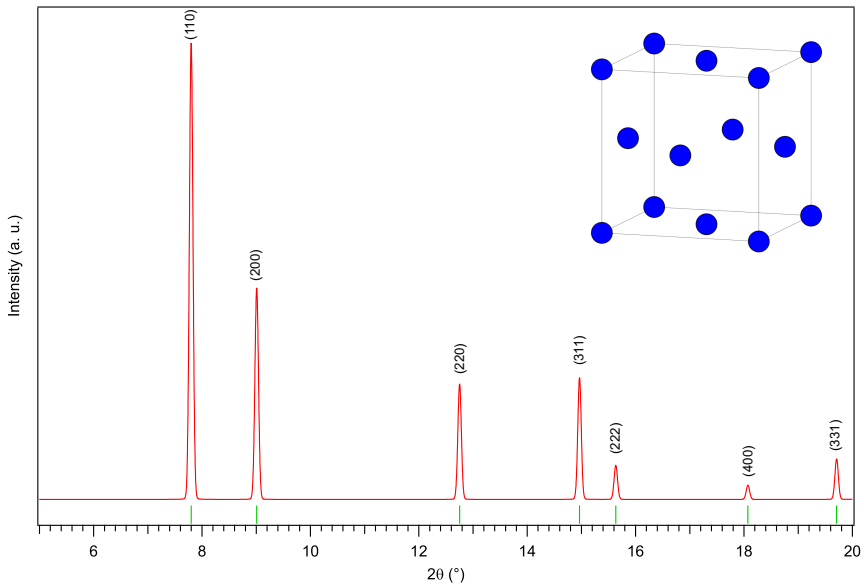


FIGURE 1.7 – Diffractogramme calculé de la phase III de NH_3 à 3,16 GPa et 300 K avec un paramètre de maille a = 4.760 Å (Von Dreele & Hanson (1984)) et λ = 0,3738 Å. Dans la structure en haut à droite, seuls les atomes d'azote en bleu sont représentés.

La phase III est obtenue par compression du liquide à température ambiante. Il s'agit d'une phase plastique (désordre protonique dynamique), la paternité revient à Hanson &

Jordan (1980), mais l'étude structurale est faite par Von Dreele & Hanson (1984). Ils observent une structure cubique de groupe d'espace Fm$\bar{3}$m avec 4 molécules/maille, les atomes N sont sur les sites (4a) et de symétrie m$\bar{3}$m, un diffractogramme de cette phase est représenté sur la figure 1.7. Son spectre Raman ne contient pas de mode de réseau actif (voir figure 1.8 du haut). Il présente dans la zone des modes d'élongation trois bandes : ν_1, ν_3 et $2\nu_4$ (voir figure 1.8 du bas). Ce spectre est proche de celui du liquide. Cette phase est stable sur un large domaine de pression (de 4 à 60 GPa à 300 K), la ligne de transition fluide-III sera abordée plus loin dans ce manuscrit. En ce qui concerne la transition III-(IV/V), représentée sur la figure 1.9, elle fut détectée visuellement par Hanson & Jordan (1980) jusqu'à 12 GPa à 373 K grâce à la forte biréfringence de la phase IV. Kume *et al.* (2001) mesurent jusqu'à 4 GPa à 300 K la transition III-(IV/V) en observant l'apparition des modes de réseau, actifs en Raman, de la phase IV de NH_3 (100-650 cm^{-1}). Les travaux sont poursuivis par Ninet & Datchi (2008) jusqu'à 20 GPa et 500 K, par observation visuelle, par spectroscopie Raman et par diffraction des rayons X.

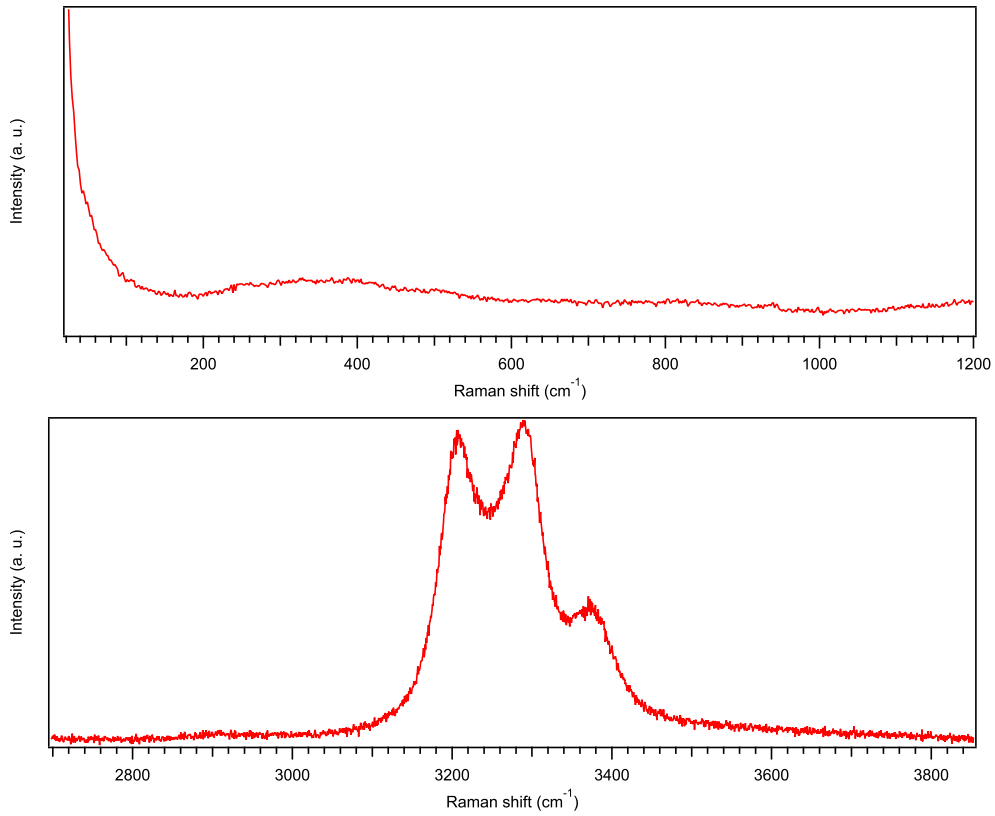


FIGURE 1.8 – Raman de la phase III de NH_3 à 2,3 GPa à 293 K. (Haut) Absence des modes de réseau. (Bas) Modes d'élongation de la molécule d'ammoniac.

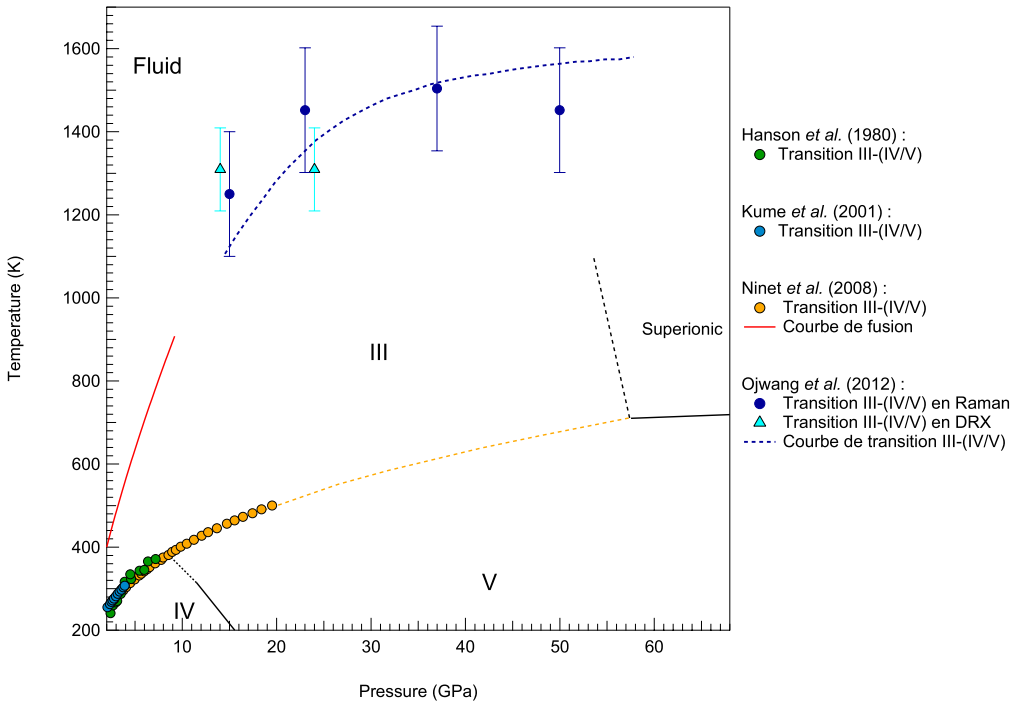


FIGURE 1.9 – Diagramme de phase de NH_3, avec les différentes lignes de transition III-(IV/V) de Hanson & Jordan (1980); Kume *et al.* (2001); Ninet & Datchi (2008).

Récemment, l'étude de Ojwang *et al.* (2012) mesure une ligne de transition III-(IV/V) jusqu'à 50 GPa et 1450 K. Ils déterminent la transition au moment de l'apparition des pics de Bragg de la phase III (voir 1.10 (a)) et par la disparition des modes de réseau sur les spectres Raman (voir 1.10 (b)). Comme on peut le voir sur la figure 1.10, cette étude est en complet désaccord avec données de Ninet & Datchi (2008) puisque les températures sont supérieures de 700 K. À l'inverse de l'étude de Ninet & Datchi (2008) qui utilisait un chauffage résistif, Ojwang *et al.* (2012) ont eu recours à un système de chauffage laser indirect en utilisant un laser Nd :YAG et un absorbeur en iridium. Le chauffage est donc inhomogène et la température mesurée est celle de l'absorbeur et non celle de NH_3, donc la température est toujours majorée.

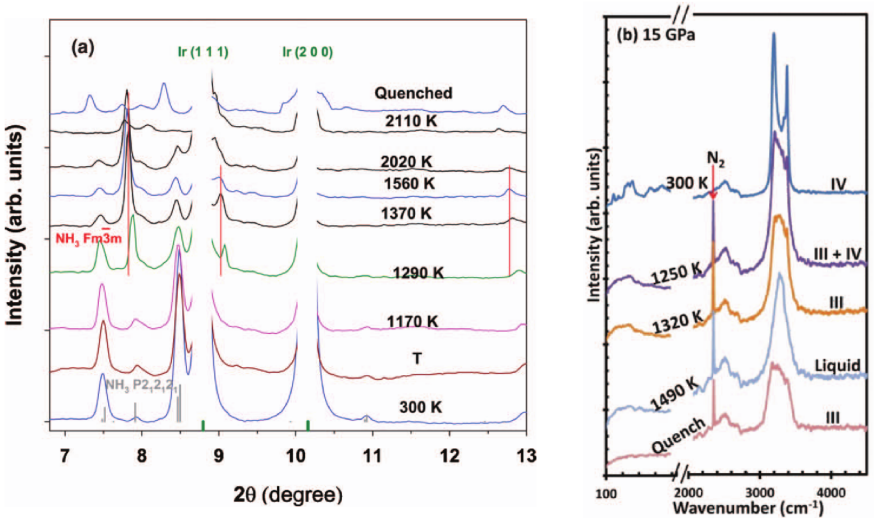


FIGURE 1.10 – Graphiques issus de l'article Ojwang *et al.* (2012). (a) Évolution des diffractogrammes avec la température de NH_3 à 24 GPa. Les marques grises et rouges correspondent aux positions attendus des pics de Bragg de la phase IV et III, respectivement. *Ir (111)* et *Ir (200)* sont les pics de Bragg masqués de l'absorbeur en iridium. (b) Évolution des spectres Raman avec la température de NH_3 à 15 GPa.

1.3.3 Les phases non-moléculaires : l'ammoniac ionique et superionique

a) Ammoniac ionique

Les calculs théoriques fondés sur la DFT de Pickard & Needs (2008) suggèrent que le solide d'ammoniac moléculaire est thermodynamiquement instable au-delà de 100 GPa à basse température et qu'il se transforme en un solide ionique avec une structure de symétrie Pma2, composée de couches alternées d'ions $NH_4{}^+$ et $NH_2{}^-$, ce solide ionique est représenté sur la figure 1.11 de droite. La mise en évidence expérimentale de cette phase ionique est faite par deux équipes distinctes la même année.

En combinant des études de spectoscopie Raman/infrarouge et de diffraction X sur NH_3, Palasyuk *et al.* (2014) observent la transition moléculaire-ionique vers 120 GPa. Leurs données expérimentales sont compatibles avec la coexistence d'une phase moléculaire $P2_12_12_1$ (phase V) et d'une phase ionique avec le groupe d'espace Pma2 initialement prévu par les calculs. La formation des ions s'effectue par un saut de proton qui engendre une alternance de couche $NH_4{}^+$ et $NH_2{}^-$.

Ninet *et al.* (2014) observent la transition moléculaire-ionique vers les 150 GPa en com-

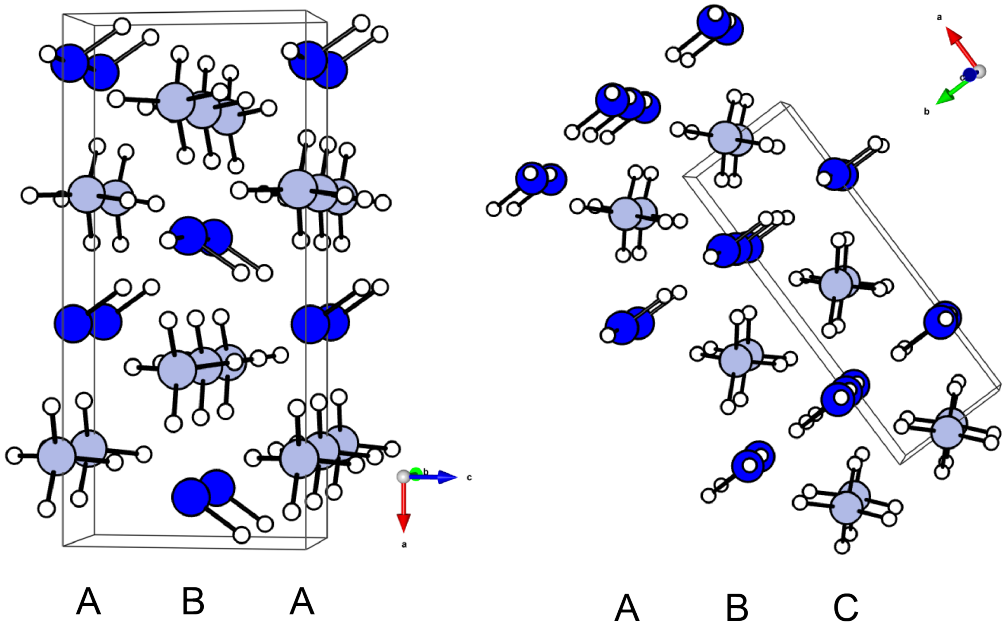


FIGURE 1.11 – À gauche, représentation de la phase ionique $Pca2_1$ avec un empilement pseudo-hcp (ABAB...). À droite, représentation de la phase ionique Pma2 avec un empilement pseudo-fcc (ABCABC...). Les atomes d'hydrogène sont en blanc et les atomes d'azotes en bleu et bleu-gris.

pression et 110 GPa en décompression par spectroscopie infrarouge, Raman et diffraction sur NH_3 et ND_3. Ils détectent des changements importants en spectroscopie Raman et des bandes IR intenses vers 2500 cm^{-1} qui correspondent aux modes de vibration NH_4^+. Néanmoins, l'ensemble des données expérimentales ne peut pas être expliquée uniquement par la phase ionique Pma2 prédite. En effectuant de nouveaux calculs *ab initio*, ils montrent qu'une autre phase ionique, de groupe d'espace $Pca2_1$ (représentée sur la figure 1.11 de gauche), a une énergie compétitive avec la structure Pma2 dès 150 GPa et devient même plus stable au delà de 180 GPa. Comme on peut le voir sur la figure 1.11, les structures de ces deux phases ioniques sont proches puisque, si on oublie les atomes d'hydrogène, la phase Pma2 est quasi fcc alors que la phase $Pca2_1$ est quasi hcp. À l'inverse de l'étude Palasyuk *et al.* (2014), la coexistence de ces deux phases permet d'expliquer l'ensemble des données expérimentales à 190 GPa et notamment le mode Raman supplémentaire, détecté par les deux groupes expérimentaux, et attribué à un artefact par Palasyuk *et al.* (2014).

b) Ammoniac superionique

Cavazzoni *et al.* (1999) prédisent à l'aide de la dynamique moléculaire *ab initio* une phase

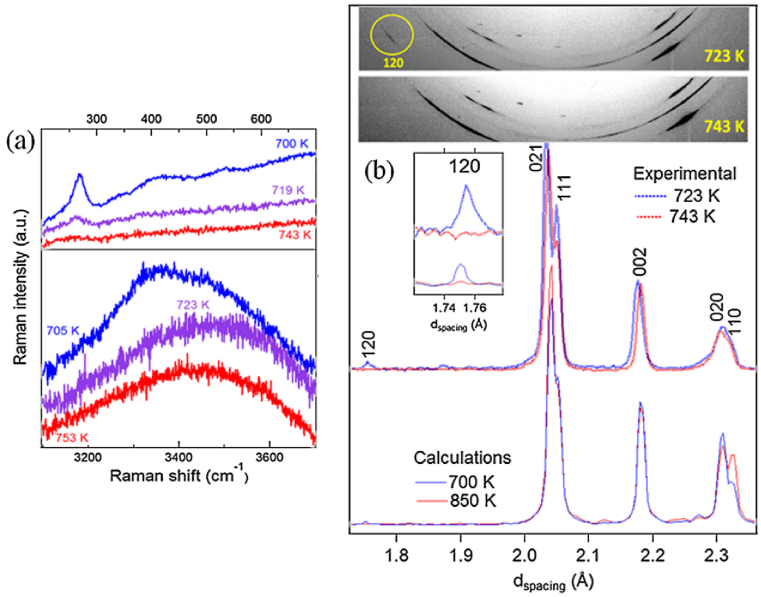


FIGURE 1.12 – (a) Spectres Raman de NH_3 à la transition V-superionique : modes de réseau à 62 GPa (haut) et modes d'élongation à 93 GPa (bas). (b) Les plaques images (haut) et les diffractogrammes (bas) à 70.6 GPa, avant (723 K) et après (743 K) la transition V-superionique. Images issues de Ninet *et al.* (2012).

superionique pour NH_3 à P $\gtrsim$ 60 GPa et T $\gtrsim$ 1200 K, caractérisée par une diffusion très rapide du proton à travers un réseau fixe d'azote. Cette phase est détectée expérimentalement par Ninet *et al.* (2012) avec l'association de la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X et la dynamique moléculaire *ab initio*. Ils détectent cette phase à une température plus basse (P>57 GPa et T $\sim$ 750 K, voir figure 1.2) que celle prédite initialement. En Raman, la transition entre la phase V et la phase superionique est détectée par l'élargissement et la perte en intensité du mode d'élongation ν_3, ce qui est le signe d'une phase avec un désordre protonique (voir figure 1.12 (a)). En diffraction des rayons X, un saut sur l'axe c est détecté lors de la transition V-superionique et l'extinction de la réflexion (120) dont l'intensité est fortement corrélée avec les positions des atomes d'hydrogène (voir figure 1.12 (b)). Les simulations numériques ont permis de déterminer une phase superionique dans la même gamme de pression et température, tout en apportant une valeur du coefficient de diffusion du proton au sein du réseau d'atomes d'azote ($1,0 \times 10^{-4}$ cm^2/s à 70 GPa et 850 K). L'association de ces trois techniques a permis de suggérer fortement la présence d'une phase superionique de l'ammoniac, qui est obtenue à des températures plus basses que dans l'eau (1500 K à 50 GPa Goncharov *et al.* (2005)).

1.4 La courbe de fusion de l'ammoniac

Les données expérimentales de la courbe de fusion de l'ammoniac, en cellule à enclumes de diamant, sont rares. Seulement trois articles publiés en font état. Hanson & Jordan (1980) mesurent la courbe de fusion jusqu'à 373 K et 1 GPa puis Ninet & Datchi (2008) ont étendu ces mesures jusqu'à 9 GPa et 900 K. L'étude la plus récente est de Ojwang *et al.* (2012), qui déterminent des points de fusion jusqu'à 60 GPa et 2500 K. Pour plus de clarté, nous diviserons en deux sections les courbes de fusion : celles obtenues à basse pression avec un chauffage résistif et celle obtenue à haute pression avec un chauffage laser.

1.4.1 La courbe de fusion à basse pression

La première étude de la courbe de fusion pour T > 300 K est rapportée par Hanson & Jordan (1980), elle est comprise entre 0 et 2 GPa, pour une température limite de 373 K. Ninet & Datchi (2008) mesurent la ligne de fusion à plus hautes températures par chauffage résistif en cellule à enclumes de diamant jusqu'à 900 K. La détection de la fusion se fait par l'observation visuelle de l'équilibre fluide-solide. Ceci est possible car il y a un changement d'indice de réfraction entre le solide et le liquide. La courbe de fusion obtenue par cette technique est représentée sur la figure 1.13. Cette ligne croît de manière continue et sans discontinuité, les données s'ajustent très bien par une équation de Simon-Glatzel :

$$P(T) = 0,307 + 1,135(51)\left[\left(\frac{T}{217,34}\right)^{1,510(31)} - 1\right] \tag{1.1}$$

La température maximale atteinte par Ninet & Datchi (2008) est proche de la limite du chauffage résistif. Pour accéder à des valeurs plus élevées, il faut utiliser un système plus délicat à mettre en œuvre : le chauffage laser.

1.4.2 La courbe de fusion à haute pression

Pour mesurer une courbe de fusion au-delà de la limite de températures des fours résistifs, on emploie un chauffage laser. Ojwang *et al.* (2012) ont ainsi mesuré une courbe de fusion jusqu'à 60 GPa. Le laser employé pour le chauffage est composé d'un cristal de Nd :YAG comme milieu amplificateur (λ = 1,064 µm). Comme NH_3 n'absorbe pas cette longueur d'onde, les auteurs ont eu recours à un chauffage indirect. Ils ont placé au centre de leur volume expérimental une plaquette d'iridium qui est chauffée par le laser et qui chauffe

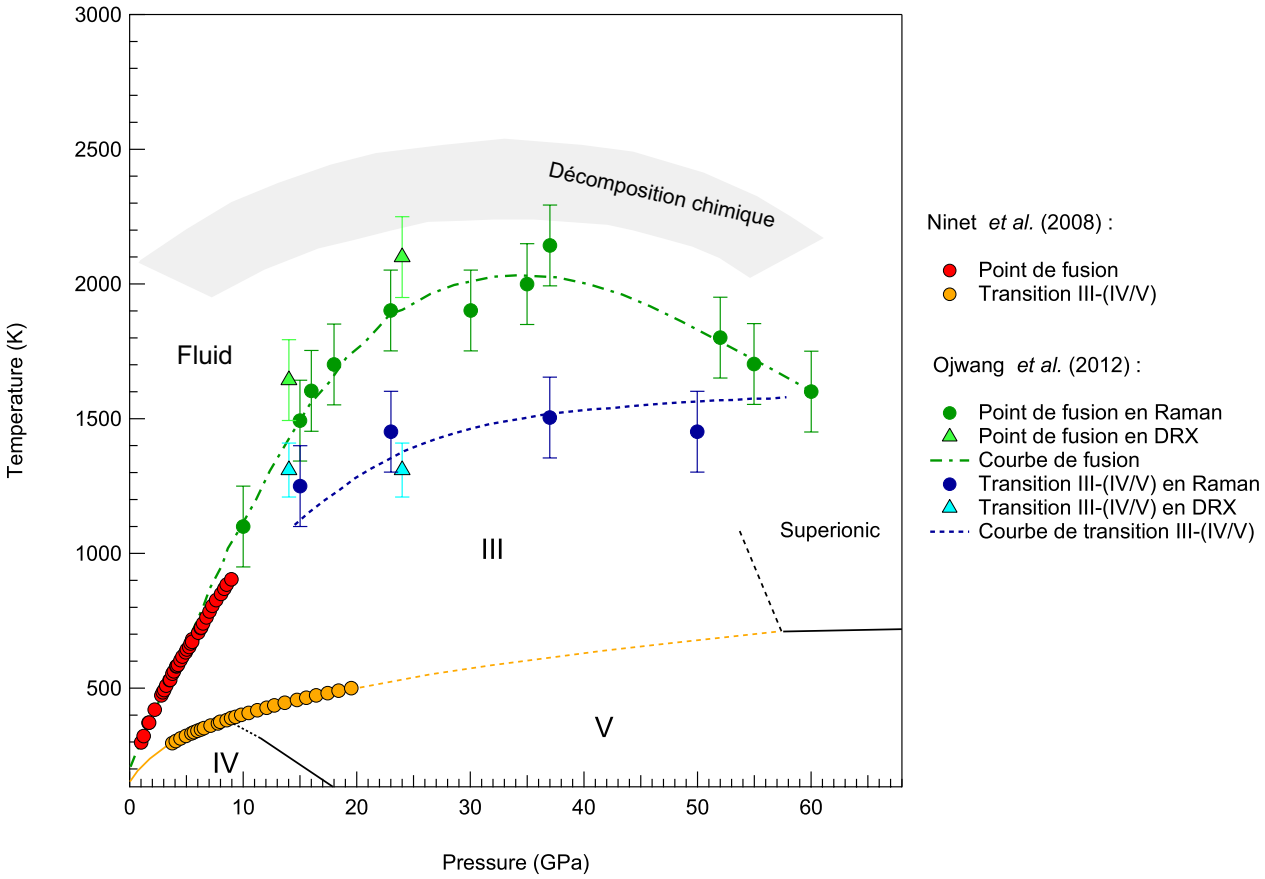


FIGURE 1.13 – Diagramme de phase de NH_3. Sont reportés les mesures des points de fusion et de transition III-(IV/V) de Ninet & Datchi (2008) et de Ojwang *et al.* (2012). La zone en gris claire correspond à une décomposition chimique constatée par Ojwang *et al.* (2012).

indirectement l'échantillon d'ammoniac par conduction. Ojwang *et al.* (2012) supposent que la fusion se traduit en spectroscopie Raman par une convergence des modes d'élongations en un seul pic large. Leur courbe de fusion est représentée sur le diagramme de la figure 1.13. Les auteurs observent que la courbe croît de manière continue jusqu'à 37 GPa et 2000 K avant de chuter vers 1600 K à 60 GPa. Ce comportement est inattendu, car les calculs en dynamique moléculaire *ab initio* (Cavazzoni *et al.* (1999); Bethkenhagen *et al.* (2013)) ont prédit une augmentation brutale de la température de fusion à partir du point triple III-superionique-fluide, comme le montre la figure 1.14.

Ils observent également en spectroscopie Raman, une décomposition chimique ($NH_3 \longrightarrow \frac{3}{2}H_2 + \frac{1}{2}N_2$) détectée via l'apparition du vibron de N_2 vers 2300 cm^{-1} et celle du vibron de H_2 vers 4250 cm^{-1}. Le vibron de H_2 est présent de manière intermittente car il a tendance à diffuser à l'intérieur de l'absorbeur et/ou du joint. Pour finir, lors des chauffes successives,

Ojwang *et al.* (2012) détectent de nouvelles phases polymorphiques, stables à 300 K, en spectroscopie Raman et pas en diffraction des rayons X. En résumé, les résultats obtenus par Ojwang *et al.* (2012) sont surprenants avec :

— un comportement de la courbe de fusion inattendu au-delà de 37 GPa avec une chute de température ;
— une ligne de transition III-IV(V), 800 K supérieurs aux précédents travaux de Ninet & Datchi (2008) ;
— une décomposition de NH_3 en N_2 et H_2 ;
— de nouvelles phases polymorphiques de NH_3.

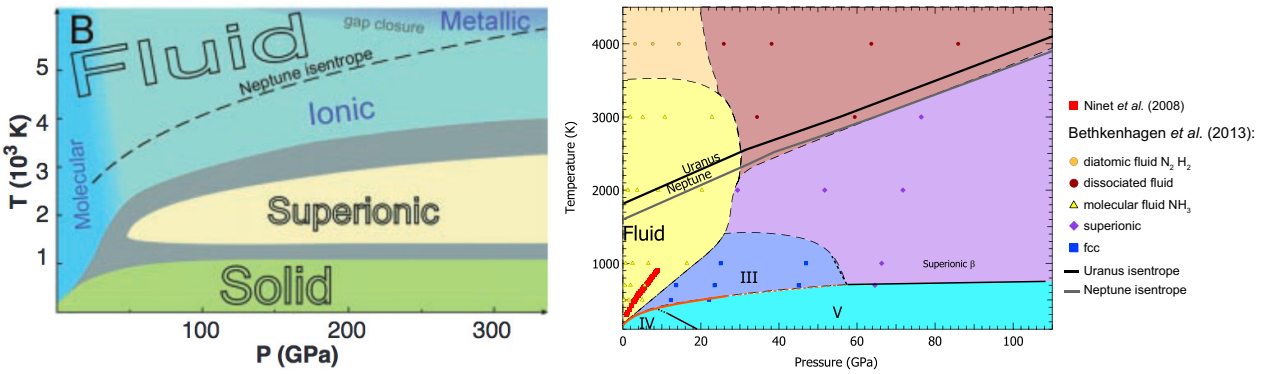


FIGURE 1.14 – (Gauche) Diagramme de phase de Cavazzoni *et al.* (1999) pour NH_3. (Droite) Diagramme de phase théorique de Bethkenhagen *et al.* (2013) pour NH_3. Les symboles représentent les données calculées à une pression et température donnée par Bethkenhagen *et al.* (2013). Pour plus de lisibilité, les différentes phases ont été délimitée de manière arbitraire, par des lignes de transition en pointillés.

Bibliographie

Bethkenhagen M., French M. & Redmer R. (**2013**). Equation of state and phase diagram of ammonia at high pressures from ab initio simulations. *The Journal of chemical physics*, 138(23), 234504.

Cavazzoni C., Chiarotti G.L., Scandolo S., Tosatti E., Bernasconi M. & Parrinello M. (**1999**). Superionic and metallic states of water and ammonia at giant planet conditions. *Science (New York, N.Y.)*, 283(5398), 44–46.

Datchi F., Ninet S., Gauthier M., Saitta a., Canny B. & Decremps F. (**2006**). Solid ammonia at high pressure : A single-crystal x-ray diffraction study to 123GPa. *Physical Review B*, 73(17), 174111.

Doverspike M.A., Liu S.b., Ennis P., Johnson T., Conradi M.S., Luszczynski K. & Norberg R.E. (**1986**). NMR in high-pressure phases of solid NH3 and ND3. *Physical Review B*, 33(1).

Eckert J., Mills R.L. & Satija S.K. (**1984**). Structure of ND3 solids I and II at high pressure by neutron diffraction. *The Journal of Chemical Physics*, 81(12), 6034–6038.

Gauthier M., Pruzan P., Besson J.M., Hamel G. & Syfosse G. (**1986**). Investigation of the phase diagram of ammonia by Raman scattering. *Physica B+C*, 139, 218–220.

Gauthier M., Pruzan P., Chervin J.C. & Polian A. (**1988**). Brillouin study of liquid and solid ammonia up to 20 GPa. *Solid State Communications*, 68(1), 149–153.

Goncharov A.F., Goldman N., Fried L., Crowhurst J., Kuo I.F., Mundy C. & Zaug J. (**2005**). Dynamic ionization of water under extreme conditions. *Physical Review Letters*, 94(12), 125508.

Hanson R.C. & Jordan M. (**1980**). Ultrahigh-pressure studies of NH3. *The Journal of Physical Chemistry*, 84(10), 1173–1175.

Hewat A.W. & Riekel C. (**1979**). The crystal structure of deuteroammonia between 2 and 180 K by neutron powder profile refinement. *Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. Physics, Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.*, 35(4), 569–571.

Klotz S., Gauthier M., Besson J.M., Hamel G., Nelmes R.J., Loveday J.S., Wilson R.M. & Marshall W.G. (**1995**). Techniques for neutron diffraction on solidified gases to 10 GPa and above : Applications to ND3 phase IV. *Applied Physics Letters*, 67(9), 1188.

Kume T., Sasaki S. & Shimizu H. (**2001**). Raman study of solid ammonia at high pressures and low temperatures. *Journal of Raman Spectroscopy*, 32(5), 383–387.

Latimer W.M. & Rodebush W.H. (**1920**). Polarity and ionization from the standpoint of the Lewis theory of valence. *Journal of the American Chemical Society*, 42(7), 1419–1433.

Loveday J.S., Nelmes R.J., Marshall W.G., Besson J.M., Klotz S. & Hamel G. (**1996**). Structure of deuterated ammonia IV. *Physical Review Letters*, 76(1), 74–77.

Luo R.K., Nye C. & Medina F.D. (**1986**). Raman spectrum of ammonia solid II. *The Journal of Chemical Physics*, 85(9), 4903.

Ninet S. & Datchi F. (**2008**). High pressure-high temperature phase diagram of ammonia. *The Journal of chemical physics*, 128(15), 154508.

Ninet S., Datchi F., Dumas P., Mezouar M., Garbarino G., Mafety A., Pickard C.J., Needs R.J. & Saitta a.M. (**2014**). Experimental and theoretical evidence for an ionic crystal of ammonia at high pressure. *Physical Review B*, 89(17), 174103.

Ninet S., Datchi F., Klotz S., Hamel G., Loveday J.S. & Nelmes R.J. (**2009**). Hydrogen bonding in ND3 probed by neutron diffraction to 24 GPa. *Physical Review B*, 79(10), 8–11.

Ninet S., Datchi F. & Saitta A.M. (**2012**). Proton Disorder and Superionicity in Hot Dense Ammonia Ice. *Physical Review Letters*, 165702(April), 1–5.

Ninet S., Datchi F., Saitta A., Lazzeri M. & Canny B. (**2006**). Raman spectrum of ammonia IV. *Physical Review B*, 74(10), 104101.

Ojwang J.G.O., McWilliams R.S., Ke X. & Goncharov A.F. (**2012**). Melting and dissociation of ammonia at high pressure and high temperature. *The Journal of chemical physics*, 137(6), 64507.

Olovsson B.I. & Templeton D.H. (**1959**). Xray study of solid ammonia. *Acta Crystallographica*, 12(11), 832–836.

Palasyuk T., Troyan I., Eremets M., Drozd V., Medvedev S., Zaleski–Ejgierd P., Magos–Palasyuk E., Wang H., Bonev S.A., Dudenko D. & Naumov P. (**2014**). Ammonia as a case study for the spontaneous ionization of a simple hydrogen-bonded compound. *Nature Communications*, 5.

Pauling L. (**1960**). *The nature of the chermical bond.* Cornell University Press.

Pickard C.J. & Needs R.J. (**2008**). Highly compressed ammonia forms an ionic crystal. *Nature materials*, 7(10), 775–779.

Reed J.W. & Harris P.M. (**1961**). Neutron diffraction study of solid deuteroammonia. *The Journal of Chemical Physics*, 35(5), 1730–1737.

Shimanouchi (**1972**). *Tables of molecular vibrational frequencies. Consolidated volume I.* National Bureau of Standards.

Von Dreele R.B. & Hanson R.C. (**1984**). Structure of NH3-III at 1.28 GPa and room temperature. *Acta Crystallographica Section C : Crystal Structure Communications*, 40(10), 1635–1638.

L'eau sous conditions extrêmes : état de l'art

Chapitre 2

L'eau sous conditions extrêmes : état de l'art

Sommaire

2.1 Introduction **45**

2.2 La molécule d'eau **46**

2.3 Les phases denses de l'eau **47**

2.3.1 Le diagramme de phase 47

2.3.2 Les phases denses : les glaces VII et X 48

2.3.3 Études théoriques des phases de l'eau 50

2.4 La courbe de fusion **51**

2.4.1 Revue des déterminations expérimentales 51

2.4.2 Des critères de fusion variés 53

2.1 Introduction

Le but de ce chapitre n'est pas de faire une énumération exhaustive des propriétés physico-chimiques de l'eau mais de présenter les informations pertinentes pour la compréhension des travaux présentés de cette thèse. Nous ferons une présentation du diagramme de phase de H_2O et après avoir présenté les caractéristiques structurales et vibrationnelles des phases pertinentes pour nos études, nous nous focaliserons sur les récentes études théoriques des phases plastiques et superionique. Enfin, une présentation des courbes de fusion et la discussion des divergences sera présentée.

2.2 La molécule d'eau

La molécule d'eau est composée d'un atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène reliés par des liaisons covalentes. L'angle $\widehat{HOH}$ est de 104,5°, et non de 180° à cause d'une hybridation 2s-2p dans l'atome d'oxygène. Les 4 orbitales hybrides formées sont dites sp^3.

La molécule libre H_2O est de symétrie C_{2v}, elle comporte trois modes de vibration représentés sur la figure 2.1. Le mode ν_1 représente la vibration d'élongation symétrique, ν_2 la vibration de torsion et ν_3 la vibration d'élongation asymétrique. Les fréquences de ces vibrations et leurs activités sont listées dans le tableau 2.1.

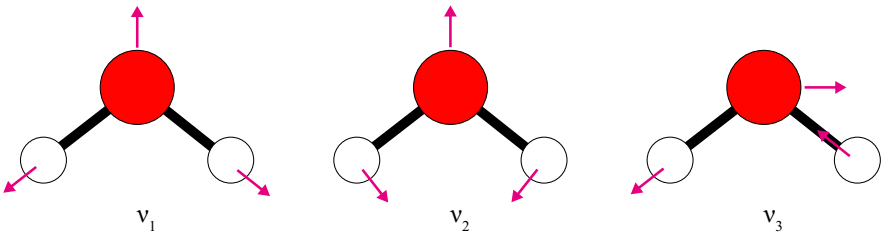


FIGURE 2.1 – Représentation des modes de vibration de l'eau libre.

La distribution hétérogène des électrons dans la molécule H_2O entraîne une polarisation de la molécule avec un moment dipolaire important (1,8 D). Les molécules d'eau se lient entre elles du fait de cette polarité, elles forment des liaisons hydrogènes. Ces liaisons hydrogènes (O–H···O) sont plus stables que pour NH_3 avec une énergie de dissociation de 218 meV (135 meV pour NH_3). Dans les structures cristallines ce sont ces liaisons hydrogènes qui permettent aux molécules d'eau de s'arranger en tétraèdres.

Ces tétraèdres résultent des règles de la glace aussi appelées les règles de Bernal & Fowler (1933). Elles stipulent que chaque oxygène est lié par 2 hydrogènes par liaisons covalentes (O–H) et par 2 hydrogènes par liaison hydrogène (O···H). Chaque liaison hydrogène porte nécessairement un proton et il ne peut exister qu'un seul proton par liaison. On forme ainsi un tétraèdre avec en son centre une molécule d'eau, comme représenté sur la figure 2.2. Plusieurs agencements sont possibles en respectant ces règles, ce qui traduit un désordre orientationnel statique. Par exemple, sur la figure 2.2 est représentée la glace Ih de symétrie hexagonale, phase qui est stable à pression ambiante.

Ces règles peuvent être transgressées avec l'apparition de défauts, comme des défauts ioniques ou des défauts dits de Bjerrum (1952). Ces derniers apparaissent avec l'agitation thermique, ils se divisent en défauts L (absence de proton sur la liaison hydrogène) et en défauts D (deux protons sur la liaison). Ainsi, l'eau peut former de nombreuses phases cris-

Mode	Fréquence (cm^{-1})	Activité
ν_1	3652	R et IR
ν_2	1595	R et IR
ν_3	3756	R et IR

TABLE 2.1 – Activités et fréquences des modes de vibration de la molécule d'eau libre (Shimanouchi (1972)). R pour actif en Raman et IR pour actif en infrarouge.

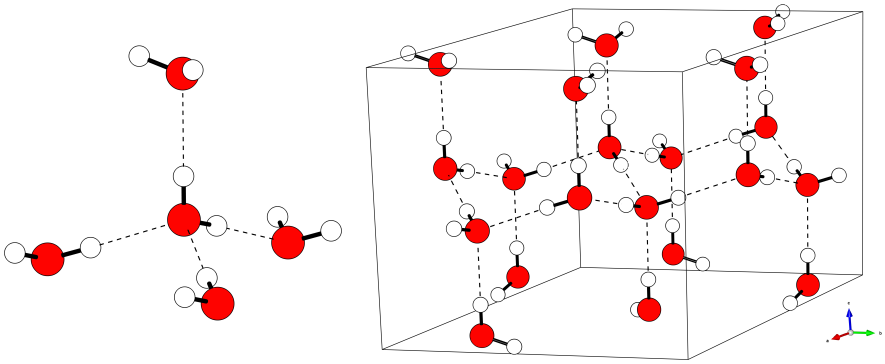


FIGURE 2.2 – À gauche, représentation d'un tétraèdre formé par les molécules d'eau. À droite, représentation de la glace Ih de symétrie hexagonale et de groupe d'espace $P6_3/mmc$. Les liaisons hydrogènes sont en pointillées.

tallines, comme en atteste la diagramme de phase 2.3.

2.3 Les phases denses de l'eau

2.3.1 Le diagramme de phase

Cette capacité à s'arranger en tétraèdre grâce aux liaisons hydrogène, engendre un grand nombre de phases. On peut diviser ces glaces en quatre grands groupes.

Le premier groupe comprend les glaces dont la position des protons est désordonnée, ce groupe comprend les glaces Ih, III, IV, V, VI, VII, VII' et XII.

Le second groupe comprend les glaces où les atomes d'hydrogène sont ordonnés. Il s'agit des glaces II, VIII, IX, XI, XIII et XIV. Ces formes sont toutes stables à basse température.

Le troisième groupe est celui des phases amorphes, dans lesquelles les molécules ont un agencement désordonné. Plusieurs formes ont été observées qui diffèrent par leurs densités et structures locales.

Le quatrième groupe est composé de phases ayant perdus leur caractère moléculaire. Il s'agit des glaces X et superionique.

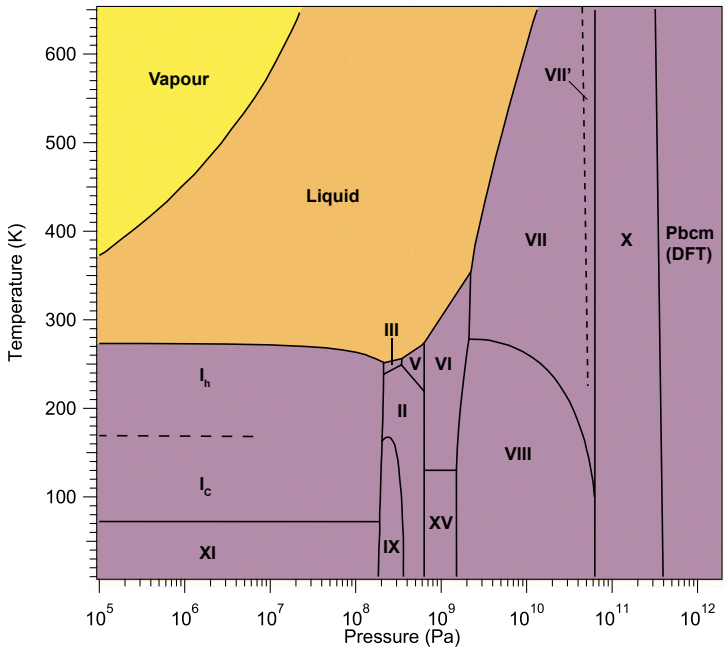


FIGURE 2.3 – Diagramme de phase de l'eau.

On peut noter que certaines de ces phases sont métastables (Ic, IV, IX et XIII). Ici, nous ne ferons pas un état de l'art exhaustif de toutes ces phases, nous allons seulement aborder celles qui ont un intérêt vis-à-vis des travaux de cette thèse, c'est-à-dire, la glace VII, X et superionique.

2.3.2 Les phases denses : les glaces VII et X

2.3.2.1 Glace VII

La glace VII, découverte par Bridgman (1937), est formée à partir de 3 GPa à température ambiante, sa structure est représentée sur la figure 2.4. La glace VII est de symétrie cubique centrée et de groupe d'espace Pn$\bar{3}$m (Kamb & Davis (1964)), elle est composée de 2 molécules/maille, les hydrogènes ne sont pas ordonnés et ont un taux d'occupation de leur site de $\frac{1}{2}$. Cette structure est constituée de deux réseaux de glace cubique interpénétrés mais non-connectés entre eux par des liaisons hydrogène.

L'évolution de la liaison hydrogène O–H$\cdots$O, située le long de la demi-diagonale du réseau cubique centré (représentée en pointillés sur la figure 2.4), en fonction de la densité a fait l'objet de nombreuses études. Lors de la compression, le mode d'élongation O–H ν_1 décroît en fréquence et s'élargit. Ce phénomène traduit une élongation de la liaison covalente due au

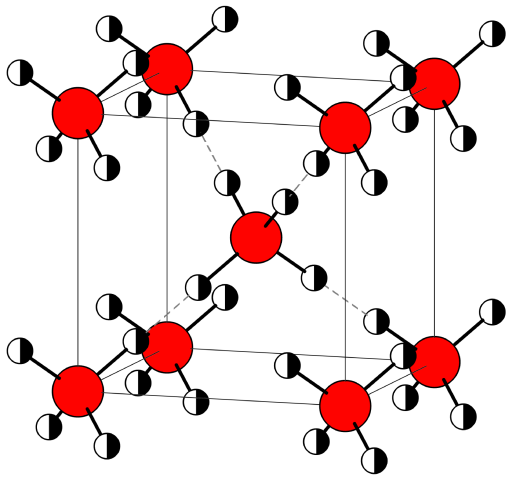


FIGURE 2.4 – Représentation de la glace VII. Les atomes d'hydrogène ont un taux d'occupation $\frac{1}{2}$, les lignes en pointillés correspondent aux liaisons hydrogènes.

déplacement du proton le long de la liaison H. Au delà de 60 GPa, on observe une transition vers un état de désordre dynamique translationnel notée VII' (Song *et al.* (1999); Goncharov *et al.* (1999); Pruzan *et al.* (2003)). Holzapfel (1972) modélise cette liaison par un double potentiel de puits construit avec deux potentiels de Morse "face-à-face" (voir figure 2.5). La glace VII' est caractérisée par une densité de proton bi-modale, ce qui entraîne un désordre translationnel. Le saut de proton d'un puits de potentiel à l'autre est permis par la réduction de la barrière de potentiel avec la pression et par effet tunnel à basse température. À une pression plus élevée (P > 80 GPa), la glace VII' se transforme progressivement en un état symétrique, appelée glace X.

2.3.2.2 Glace X

La compression de la glace VII' entraîne la fusion progressive des deux puits de potentiels, avec l'abaissement de la barrière, en un seul puits de potentiel. On obtient une densité de proton unimodale au centre de la distance O–O : on forme alors la glace X, qui est dite symétrique (Hirsch & Holzapfel (1984)). Chaque atome d'oxygène est entouré par 4 atomes d'hydrogène qui forment un tétraèdre, comme on peut le voir sur la figure 2.5. Cette phase perd ainsi son caractère moléculaire, mais conserve la symétrie cubique centrée de la glace VII. De récents calculs (Caracas (2008)) en DFT montrent que cette phase est stable jusqu'à 400 GPa, au-delà la glace symétrique tend à former une phase orthorhombique de groupe d'espace Pbcm (Benoit *et al.* (1996)).

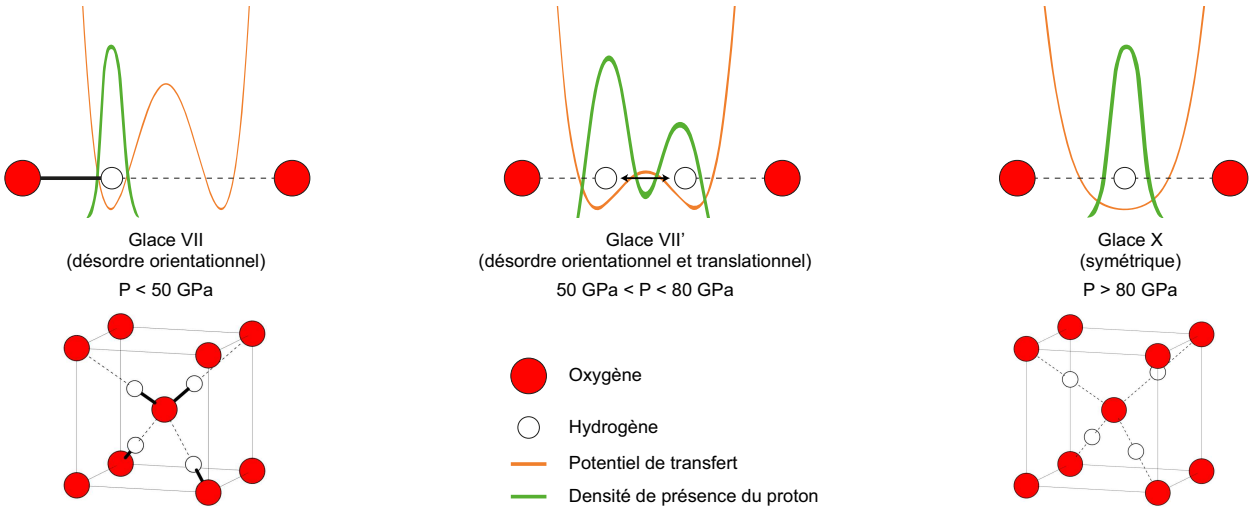


FIGURE 2.5 – Schéma du mécanisme de dissociation du proton de la glace VII à la glace X en passant par la phase VII'.

2.3.3 Études théoriques des phases de l'eau

2.3.3.1 Les phases plastiques

Des études en dynamiques moléculaires classiques rapportent l'existence d'une phase plastique, entre le domaine de la phase VII et du liquide, c'est-à-dire, entre 7 et 10 GPa et entre 300 et 600 K (Takii *et al.* (2008); Aragones & Vega (2009); Himoto *et al.* (2014)). Cette phase plastique a la même structure cubique centrée que la glace VII, mais à la différence de cette dernière, les molécules peuvent facilement tourner comme dans l'état liquide. La transition entre la glace VII et la phase plastique est du second ordre. Elle peut être décrite comme la transition d'une phase présentant un désordre orientationnel statique, à une phase dans laquelle le désordre orientationnel est dynamique. Ce type de désordre est dit *plastique*. Bien que les conditions de pression et de températures soient modérées, aucune preuve expérimentale de cette phase plastique n'a été rapportée dans la littérature.

2.3.3.2 Les phases superioniques

Une phase superionique est un solide caractérisé par une conductivité électrique très élevée, que l'on retrouve généralement dans des liquides ioniques. La valeur minimale de conductivité d'un cristal superionique est fixée arbitrairement à 0,01 S.cm^{-1} (Keen (2002)). Ce cristal est caractérisé par un fort taux de diffusion d'un atome de type j au sein d'une structure cristalline composée d'atomes de type i.

Cavazzoni *et al.* (1999) prédisent *via* des simulations de dynamiques moléculaires *ab initio*, une phase superionique de la glace d'eau de structure cubique centrée, à haute température entre les solides moléculaires et le fluide. Pour l'eau, c'est l'hydrogène qui diffuse rapidement à travers un réseau fixe d'atomes d'oxygène. Ils obtiennent un coefficient de diffusion de l'hydrogène de $6.10^{-8}m^2.s^{-1}$ à 150 GPa et 2500 K. Pour comparaison l'auto-diffusion de l'eau liquide à 298 K et pression ambiante est de 2.57 $10^{-9}m^2.s^{-1}$ (Wang (1965)). Depuis cette étude pionnière, de nombreux travaux théoriques et expérimentaux se sont intéressés à cette phase (Goncharov *et al.* (2005b); Goncharov & Crowhurst (2007); Schwegler *et al.* (2008); Goncharov *et al.* (2009); Sugimura *et al.* (2012)).

Parmi les travaux récents, l'étude par dynamique moléculaire *ab initio* de Hernandez & Caracas (2016) prédit l'existence de 3 phases superioniques à structure cubique centrée entre 1300 et 2000 K et jusqu'à 300 GPa. La première phase superionique, appelée glace VII", est caractérisée par une diffusion extrêmement rapide des protons et hautement délocalisés. La seconde, nommée glace VII' superionique, est caractérisée par une diffusion plus faible que VII" et une localisation des protons le long de l'axe O–O (voir section 2.3.2.1, page 48). La transition VII"-VII' est du premier ordre. La troisième phase correspond à la glace X superionique, elle est obtenue après une transition du second ordre vers 110 GPa et 2000 K de la glace VII'-superionique.

Du point de vue expérimental, des expériences en compression statique ont revendiqué la détection de la glace superionique. Goncharov & Crowhurst (2007); Goncharov *et al.* (2009) délimitent une partie du domaine superionique entre 40 et 60 GPa et entre 600 et 1400 K à l'aide de la spectroscopie Raman, tandis que Sugimura *et al.* (2012) mesurent une conductivité supérieure à 10^{-1} $S.cm^{-1}$ en deux points à 56 GPa, 739 K et 62 GPa, 749 K.

2.4 La courbe de fusion

2.4.1 Revue des déterminations expérimentales

Dans cette partie, nous nous intéressons exclusivement à la courbe de fusion de la glace VII au-dessus de 300 K. La première courbe de fusion rapportée dans la littérature est celle de Bridgman (1937) jusqu'à 4 GPa. S'ensuit de nombreuses mesures expérimentales de la courbe de fusion durant la dernière moitié du XXe siècle, qui sont représentées sur la figure 2.3. Les différentes températures de fusion mesurées en-dessous de 12 GPa sont en bon accord entre elles (Pistorius *et al.* (1963); Holzapfel & Franck (1966); Mishima & Endo (1978); Fei *et al.* (1993); Datchi *et al.* (2000)). Au-delà de cette pression, des écarts encore

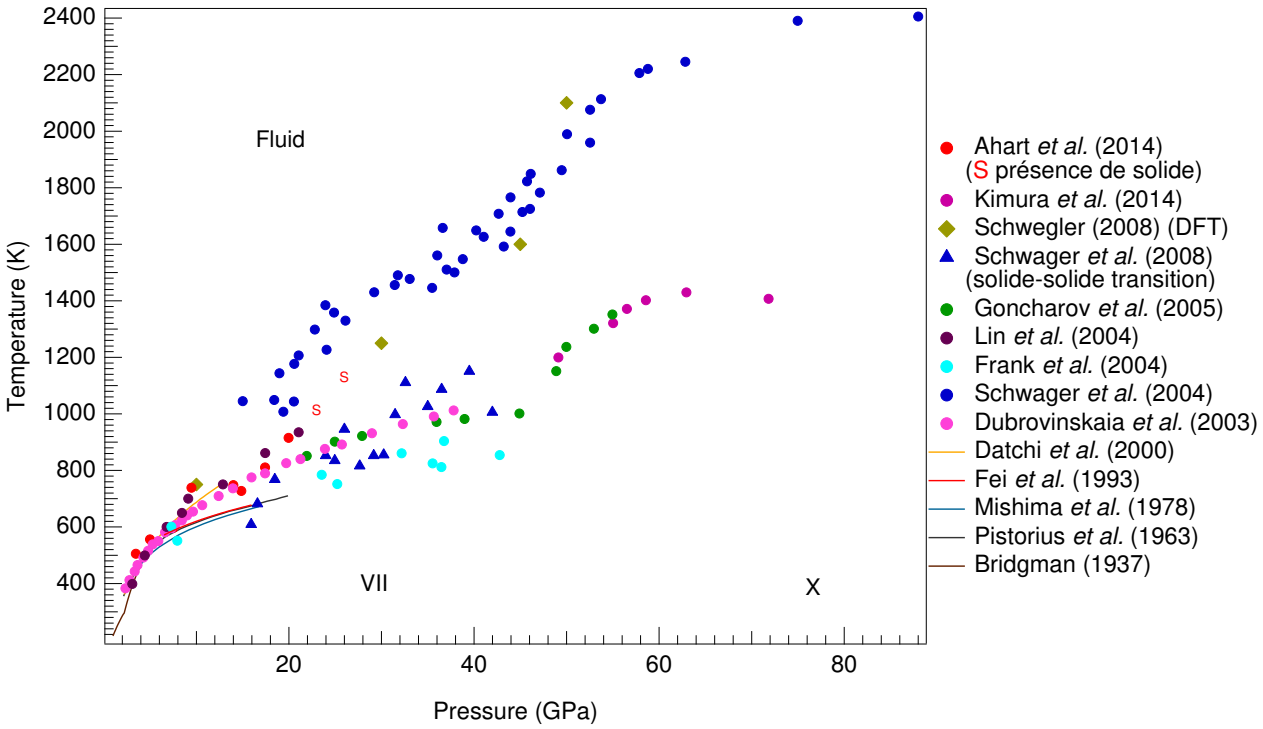


FIGURE 2.6 – Les différentes déterminations expérimentales de la fusion de l'eau.

plus importants apparaissent entre les différentes températures de fusion jusqu'à 1000 K à 70 GPa (Dubrovinskaia & Dubrovinsky (2003); Lin *et al.* (2004); Frank *et al.* (2004); Schwager *et al.* (2004); Goncharov *et al.* (2005a); Lin *et al.* (2005); Schwegler *et al.* (2008); Schwager & Boehler (2008); Ahart *et al.* (2014); Kimura *et al.* (2014)).

On peut grossièrement classer ces déterminations expérimentales de la courbe de fusion en deux groupes. Le premier groupe possède les températures de fusion les plus basses (Mishima & Endo (1978); Dubrovinskaia & Dubrovinsky (2003); Lin *et al.* (2004); Frank *et al.* (2004); Goncharov *et al.* (2005a); Kimura *et al.* (2014)). Leurs courbes de fusion croissent continuellement sous les 1000 K jusqu'à 40 GPa. Goncharov *et al.* (2005a) observent également une rupture de pente de la courbe vers 46 GPa, qu'ils supposent être le point triple VII-X-fluide.

Le second groupe est composé de Schwager *et al.* (2004); Schwager & Boehler (2008); Ahart *et al.* (2014), ils obtiennent une courbe de fusion plus élevée en température (de $\sim$ 800 K à 46 GPa). Schwager *et al.* (2004); Schwager & Boehler (2008) observent également une rupture de pente vers 40 GPa et 1500 K, qu'ils considèrent en 2004 être le point triple VII-X-fluide avant de conclure en 2008 à un point triple avec le fluide, la glace X et une nouvelle phase. Nous aborderons cette phase un peu plus loin.

Les différences entre ces deux groupes peuvent s'expliquer par la diversité des critères de

	Auteurs	Techniques de caractérisation	Critères de fusion
gr. 1	Kimura *et al.* (2014)	Aucune	Plateau en température lors du chauffage
	Goncharov *et al.* (2005a)	Raman	Perte modes réseau + perte intensité modes O–H
	Frank *et al.* (2004)	EDXD	Disparition pic (110) de la glace VII
	Lin *et al.* (2004)	Raman	Perte modes réseau + perte intensité modes O–H
	Dubrovinskaia & Dubrovinsky (2003)	DRX	Disparition pic (110) de la glace VII
gr. 2	Ahart *et al.* (2014)	Brillouin	Mesure vitesse du son
	Schwager & Boehler (2008)	Aucune	Observation tavelure d'un laser (488 nm)
	Schwager *et al.* (2004)	Aucune	Observation tavelure d'un laser (488 nm)

TABLE 2.2 – Listes des critères de fusion employés par les auteurs des différentes courbes de fusion. (DRX = diffraction des rayons X angulaire, EDXD = *energy-dispersive X-ray diffraction*)

fusion employées par chaque auteur. Ces critères de fusion sont listés dans le tableau 2.2.

2.4.2 Des critères de fusion variés

Dans le premier groupe, le critère de fusion utilisé en DRX et EDXD qui est la disparition du pic (110) de la glace VII, a l'avantage d'apporter une information structurale mais ne permet pas de mesurer directement le diffus du liquide. La perte du pic de Bragg (110) peut être due à une transition vers un amorphe. De plus, la glace VII est analysée avec l'or qui est utilisé comme jauge de pression. De plus, la transition vers une phase non-amorphe est également possible car les diffractogrammes sont collectés avec de l'or qui est utilisé comme jauge de pression. Les pics de Bragg de l'or peuvent parasiter le diffractogramme. En ce qui concerne le critère en spectroscopie Raman, l'absence des modes de réseau et la diminution des modes d'élongation O–H peuvent être caractéristiques d'une phase amorphe ou d'une phase plastique. Pour rappel, le spectre Raman de phase plastique de NH_3-III est très proche de NH_3 liquide. Le critère de fusion de Kimura *et al.* (2014) est peu conventionnel, ils n'effectuent aucune mesure de caractérisation. Ils constatent simplement un plateau en température lors de l'augmentation de la puissance du laser pour chauffer l'échantillon. Ce type de méthode qui suppose que la source des plateaux, en chauffage laser, est due à la chaleur latente de fusion est sujette à caution (Geballe & Jeanloz (2012)).

Dans le second groupe, la courbe de fusion haute température de Schwager *et al.* (2004);

Schwager & Boehler (2008) est obtenue par visualisation du"speckl" produit par l'illumination de l'échantillon par un laser visible. Cette technique est aussi sujette à caution car elle n'est pas directement liée à la mesure d'une propriété intrinsèque de l'échantillon. Les auteurs mesurent également une transition solide-solide, à plus basse température, au niveau des courbes de fusion du premier groupe. Ahart *et al.* (2014) déterminent la fusion grâce au saut de fréquence du pic Brillouin à la transition solide/fluide. La température de fusion est de 1125 K à 26 GPa et va dans le sens des courbes de fusion "haute température"

Contrairement à Schwager & Boehler (2008), ils n'observent pas de transition solide-solide. On peut ajouter à cela, les simulations *ab initio* de Schwegler *et al.* (2008) qui sont en bon accord avec la courbe de fusion de Schwager *et al.* (2004); Schwager & Boehler (2008).

Bibliographie

Ahart M., Karandikar A., Gramsch S., Boehler R. & Hemley R.J. (**2014**). High P–T Brillouin scattering study of H2O melting to 26 GPa. *High Pressure Research*, 34(3), 327–336.

Aragones J.L. & Vega C. (**2009**). Plastic crystal phases of simple water models. *The Journal of Chemical Physics*, 130(24).

Benoit M., Bernasconi M., Focher P. & Parrinello M. (**1996**). New high-pressure phase of ice. *Physical Review Letters*, 76(16), 2934–2936.

Bernal J.D. & Fowler R.H. (**1933**). A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *The Journal of Chemical Physics*, 1(8), 515–548.

Bjerrum N. (**1952**). Structure & properties of ice. *Science*, 115(2989), 385–390.

Bridgman P.W. (**1937**). The Phase Diagram of Water to 45,000 kg/cm2. *Journal of Chemical Physics*, 5(12), 964–966.

Caracas R. (**2008**). Dynamical instabilities of ice X. *Physical Review Letters*, 101(8), 1–4.

Cavazzoni C., Chiarotti G.L., Scandolo S., Tosatti E., Bernasconi M. & Parrinello M. (**1999**). Superionic and metallic states of water and ammonia at giant planet conditions. *Science (New York, N.Y.)*, 283(5398), 44–46.

Datchi F., Loubeyre P. & LeToullec R. (**2000**). Extended and accurate determination of the melting curves of argon, helium, ice (H2O), and hydrogen (H2). *Physical Review B*, 61(10), 6535–6546.

Dubrovinskaia N. & Dubrovinsky L. (**2003**). Melting curve of water studied in externally heated diamond-anvil cell. *High Pressure Research*, 23(3), 307–311.

Fei Y., Mao H.k. & Hemley R.J. (**1993**). Thermal expansivity, bulk modulus, and melting curve of H2O–ice VII to 20 GPa. *The Journal of Chemical Physics*, 99(7), 5369.

Frank M.R., Fei Y. & Hu J. (**2004**). Constraining the equation of state of fluid H2O to 80 GPa using the melting curve, bulk modulus, and thermal expansivity of ice VII. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(13), 2781–2790.

Geballe Z.M. & Jeanloz R. (**2012**). Origin of temperature plateaus in laser-heated diamond anvil cell experiments. *Journal of Applied Physics*, 111(12), 123518.

Goncharov A.F. & Crowhurst J. (**2007**). Proton delocalization under extreme conditions of high pressure and temperature. *Phase Transitions*, 80(10-12), 1051–1072.

Goncharov A.F., Crowhurst J.C.J., Dewhurst J.J.K. & Sharma S. (**2005**a). Raman spectroscopy of cubic boron nitride under extreme conditions of high pressure and temperature. *Physical Review B*, 72(10), 2–5.

Goncharov A.F., Goldman N., Fried L., Crowhurst J., Kuo I.F., Mundy C. & Zaug J. (**2005**b). Dynamic ionization of water under extreme conditions. *Physical Review Letters*, 94(12), 125508.

Goncharov A.F., Sanloup C., Goldman N., Crowhurst J.C., Bastea S., Howard W.M., Fried L.E., Guignot N., Mezouar M. & Meng Y. (**2009**). Dissociative melting of ice VII at high pressure. *The Journal of Chemical Physics*, 130(12).

Goncharov A.F., Struzhkin V.V., Mao H.k. & Hemley R.J. (**1999**). Raman spectroscopy of dense H2O and the transition to symmetric hydrogen bonds. *Physical Review Letters*, 83(10), 1998–2001.

Hernandez J.A. & Caracas R. (**2016**). Superionic-superionic phase transitions in body-centered cubic H2O ice. *Physical Review Letters*, 117(13), 135503.

Himoto K., Matsumoto M. & Tanaka H. (**2014**). Yet another criticality of water. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(11), 5081.

Hirsch K.R. & Holzapfel W.B. (**1984**). Symmetric hydrogen bonds in ice X. *Physics Letters A*, 101(3), 142–144.

Holzapfel W.B. (**1972**). Symmetry of the hydrogen bonds in ice VII. *The Journal of Chemical Physics*, 56(2), 712–715.

Holzapfel W. & Franck E.U. (**1966**). Leitfahigkeit und Ionendissoziation des Wassers bis 1000C und 100 kbar. *Berichte der Bunsengesellschaft f{ü}r physikalische Chemie*, 70(9-10), 1105–1112.

Kamb B. & Davis B.L. (**1964**). Structural Study of the High-Pressure Polymorphs of Ice. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 52(6), 140–141.

Keen D.A. (**2002**). Disordering phenomena in superionic conductors. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(32), R819–R857.

Kimura T., Kuwayama Y. & Yagi T. (**2014**). Melting temperatures of H2O up to 72 GPa measured in a diamond anvil cell using CO2 laser heating technique. *The Journal of Chemical Physics*, 140(7), 074501.

Lin J.F., Gregoryanz E., Struzhkin V.V., Somayazulu M., Mao H.k. & Hemley R.J. (**2005**). Melting behavior of H 2 O at high pressures and temperatures. *Geophysical Research Letters*, 32(11).

Lin J.f., Militzer B., Struzhkin V.V., Gregoryanz E., Hemley R.J. & Mao H.k. (**2004**). High pressure-temperature Raman measurements of H2O melting to 22 GPa and 900 K. *Journal of Chemical Physics*, 121(17), 8423–8427.

Mishima O. & Endo S. (**1978**). Melting curve of ice VII. *The Journal of Chemical Physics*, 68(10), 4417–4418.

Pistorius C.W.F.T., Pistorius M.C., Blakey J.P. & Admiraal L.J. (**1963**). Melting curve of ice VII to 200 kbar. *The Journal of Chemical Physics*, 38(3), 600–602.

Pruzan P., Chervin J.C., Wolanin E., Canny B., Gauthier M. & Hanfland M. (**2003**). Phase diagram of ice in the VII-VIII-X domain. Vibrational and structural data for strongly compressed ice VIII. *Journal of Raman Spectroscopy*, 34(7-8), 591–610.

Schwager B. & Boehler R. (**2008**). H2O : another ice phase and its melting curve. *High Pressure Research*, 28(3), 431–433.

Schwager B., Chudinovskikh L., Gavriliuk A.G. & Boehler R. (**2004**). Melting curve of H2O to 90 GPa measured in a laser-heated diamond cell. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(14), S1177—-S1179.

Schwegler E., Sharma M., Gygi F. & Galli G. (**2008**). Melting of ice under pressure. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(39), 14779–14783.

Shimanouchi (**1972**). *Tables of molecular vibrational frequencies. Consolidated volume I.* National Bureau of Standards.

Song M., Yamawaki H., Fujihisa H., Sakashita M. & Aoki K. (**1999**). Infrared absorption study of Fermi resonance and hydrogen-bond symmetrization of ice up to 141 GPa. *Physical Review B*, 60(18), 12644–12650.

Sugimura E., Komabayashi T., Ohta K., Hirose K., Ohishi Y. & Dubrovinsky L.S. (**2012**). Experimental evidence of superionic conduction in H2O ice. *The Journal of Chemical Physics*, 137(19).

Takii Y., Koga K. & Tanaka H. (**2008**). A plastic phase of water from computer simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 128(20).

Wang J.H. (**1965**). Self-diffusion coefficients of water. *The Journal of Physical Chemistry*, 69(12), 4412.

Les techniques expérimentales et d'analyses

Chapitre 3

Les techniques expérimentales

Sommaire

3.1 Introduction **61**

3.2 Les dispositifs hautes pressions **62**

3.2.1 Présentation des cellules à enclumes de diamant (CED) 62

3.2.2 Les cellules à membrane 64

3.2.3 Les jauges de pression 66

3.3 Les dispositifs hautes températures **71**

3.3.1 Le chauffage résistif 72

3.3.2 Le chauffage laser CO_2 73

3.4 Les dispositifs de chargement **79**

3.4.1 Préparation et chargement des échantillons NH_3 79

3.4.2 Préparation et chargement des échantillons H_2O 80

3.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les techniques utilisées, pour générer des hautes pressions et des hautes températures durant cette thèse. La première partie est consacrée à la description des cellules à enclumes de diamant (CED) et plus particulièrement les cellules à membrane, ainsi que les jauges de pression pour accéder à une pression *in situ*. La seconde partie décrit deux dispositifs hautes températures, un chauffage résistif permettant d'atteindre $\sim$ 1000 K et un chauffage laser CO_2, permettant d'atteindre plus de 4000 K. Enfin, la troisième partie est dédiée à la présentation des méthodes de chargement d'échantillon.

3.2 Les dispositifs hautes pressions

3.2.1 Présentation des cellules à enclumes de diamant (CED)

Développées par Weir *et al.* (1959) et Jamieson *et al.* (1959) (voir figure 3.1), les cellules à enclumes de diamant (CED) sont des dispositifs qui permettent de générer de très hautes pressions. Elles sont utilisées traditionnellement en chimie et en physique, pour étudier les transitions de phase, les propriétés physico-chimiques des liquides et solides, ainsi que des propriétés magnéto-électrique. Ces dispositifs hautes pressions sont également utilisés dans les sciences de la Terre, car les CED permettent de générer des pressions et des températures semblables à celles supposées à l'intérieur de la Terre.

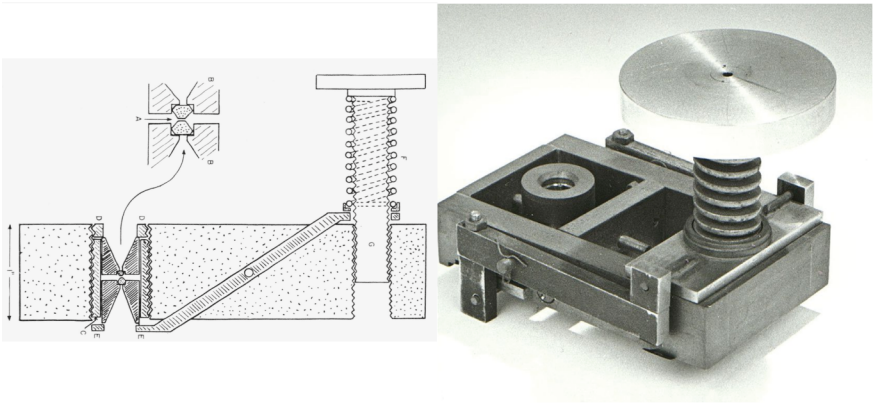


FIGURE 3.1 – À gauche, schéma de coupe de la cellule à enclumes de diamant de Weir *et al.* (1959). À droite, photo de la cellule en question, visible au musée du NIST à Gaithersburg, É.-U. .

Les CED font parties des dispositifs à enclumes opposées, telles que les cellules de Drickamer (Fitch *et al.* (1957)) et Bridgman (Bridgman (1931)). Contrairement à ces cellules, les enclumes des CED ne sont pas métalliques, mais sont des petits diamants monocristallins. Le principe de fonctionnement est simple, les deux enclumes de diamant se font face et presse un échantillon entre les deux culasses, comme on le voit sur la figure 3.2. Comme la définition macroscopique de la pression est $P = \frac{F}{S}$, la réduction de la surface S des culasses, à force constante, permet d'atteindre des hautes pressions. Les culasses ont des diamètres généralement compris entre 1000 et 50 µm, le choix s'effectue en suivant la pression maximale souhaitée, de 10 à 350 GPa, respectivement.

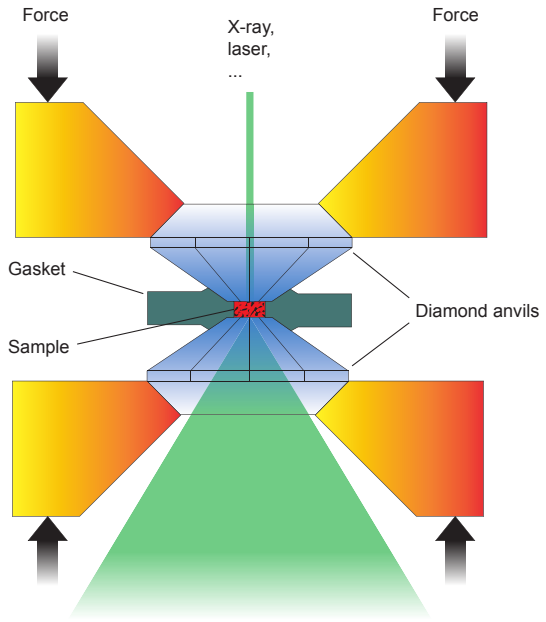


FIGURE 3.2 – Principe d'une cellule à enclumes de diamant.

3.2.1.1 Les diamants

Le diamant est un matériaux remarquable de part ces propriétés physico-chimiques :

— il est extrêmement dur avec un module d'incompressibilité de 442 GPa, ce qui permet de comprimer l'échantillon sans que l'enclume ne se déforme beaucoup ;

— il est transparent sur une large gamme d'énergie sauf de l'ultraviolet (5eV) jusqu'aux X mous (5 keV) où il est opaque. De nombreuses techniques de caractérisation sont utilisables, comme la spectroscopie infrarouge, Raman ou encore la diffraction des rayons X ;

— c'est un matériau stable sous pression et jusqu'à 1000 K (sensible à l'oxydation au-delà de 800 K) ;

— il possède un coefficient thermique très élevé.

On peut utiliser des diamants synthétiques ou naturels. Ces derniers peuvent contenir des défauts et des impuretés, principalement de l'azote, qui peuvent nuire à leurs propriétés. On distingue deux groupes, les diamants de type I et de type II, chacun possédant des sous catégories.

Les diamants de type Ia représente environ 98 % des diamants : leur abondance font qu'elles sont les pierres les plus abordables. La quantité d'impuretés d'azote est de l'ordre de 2.10^3 ppm et la couleur du diamant varie du jaune à l'incolore. Les impuretés cause une absorption importante entre 1100 et 1500 cm^{-1}. Ce type de diamant est adapté pour des

mesures de diffraction X car les impuretés d'azote n'ont pas d'impact sur la mesure, on peut également utiliser ces diamants pour de la spectroscopie Raman. Dans ce cas, on préconisera des pierres ayant une faible fluorescence.

Les pierres de type II, sont beaucoup plus rare à l'état naturel. Ce sont principalement des diamants synthétiques, les IIac (synthèse par dépôt chimique en phase vapeur) et IIas (synthèse par la méthode hautes pressions et hautes températures). Ce type de diamant est quasi-parfait, les impuretés d'azote sont de l'ordre de 1 ppm et ils sont incolores. Ils ne présentent que la bande d'absorption intrinsèque vers 2000 cm^{-1}. Ils sont donc adaptés pour les expériences en spectroscopie infrarouge. Suivant la technique de caractérisation employée, on adaptera le type de pierre afin d'avoir le meilleur rapport qualité/prix.

Un autre point important est le design des diamants. Ceux utilisés lors de nos travaux sont des *Boelher-Almax* contrairement au design *Drukker*, leur base est conique et offre une stabilité mécanique supérieure. Les enclumes sont moins épaisses ce qui engendre une diminution de l'absorption du faisceau X. Le design *Boelher-Almax* permet l'utilisation de siège en carbure de tungstène avec de grandes ouvertures, ce qui est idéal pour les expériences en diffraction des rayons X.

3.2.2 Les cellules à membrane

Pour générer des hautes pressions entre les enclumes de diamant, il faut exercer seulement quelques kN sur le piston de la cellule. Pour exercer cette force, plusieurs systèmes ont été développés comme la pince casse-noix de Piermarini & Block (1975), la CED à genouillère de Huber *et al.* (1977) ou plus simplement la CED de Merrill & Bassett (1974) qui exerce une force avec trois vis. Ces premiers systèmes à presse mécanique vont être suivis par un système plus performant, les cellules à presse pneumatique. Au cours de cette thèse nous avons utilisé des cellules à membrane inspirées de celles conçues et développées par Le Toullec *et al.* (1988). La figure 3.3 montre une photographie d'une cellule *Le Toullec*. Elles sont composées d'une membrane métallique toroïdale qui se déforme, dans le domaine plastique, par la pression d'un gaz d'hélium comprimé. Ces CED sont très performantes et ont l'avantage de pouvoir faire varier plus finement la pression que les systèmes mécaniques. Le contrôle fin de la pression permet de faire croître plus facilement des monocristaux. De plus l'usage de l'hélium permet de travailler à basse température sans aucun problème. De plus, le contrôle de la pression d'hélium dans la membrane peut se faire en déporté, ce qui est un avantage non-négligeable sur des lignes de lumière qui ne permettent pas d'avoir un accès continu à la salle expérimentale.

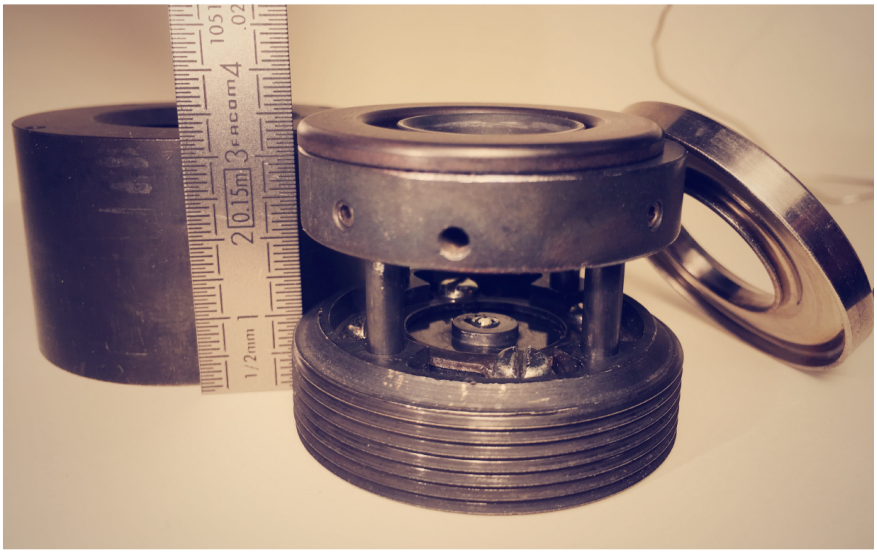


FIGURE 3.3 – Photo d'une cellule à enclumes de diamant à membrane. Au centre, la cellule ouverte avec les deux parties, on peut voir un diamant sur la partie inférieure. L'anneau est posé sur la partie supérieure. À droite la membrane et à gauche le capot qu'on visse pour refermer la cellule. Le réglet sert d'échelle.

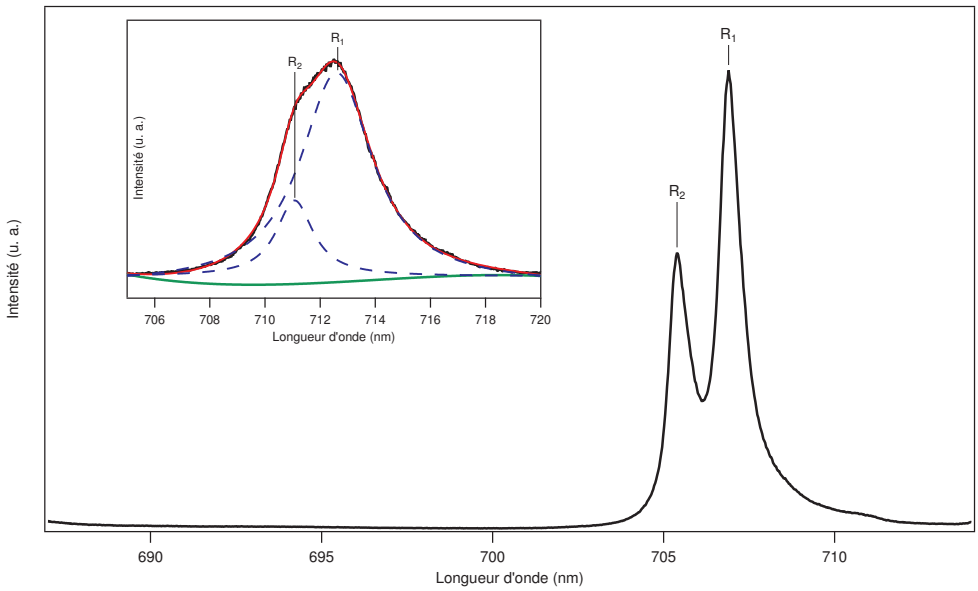


FIGURE 3.4 – Spectre de luminescence du rubis à 36,6 GPa et 300 K. Dans l'encart à gauche, une représentation du spectre de luminescence du rubis à 640 K, la pression estimée est de 53 GPa.

3.2.3 Les jauges de pression

La connaissance de la pression *in situ* est une donnée fondamentale dans le domaines des hautes pressions. Il est délicat de connaître la pression avec exactitude, du fait qu'on ne peut pas appliquer $P = \frac{F}{S}$ étant donné, les contraintes, frictions et déformations des éléments constituants la CED. Pour avoir une mesure fiable, on a recours à des jauges *in situ* de pression. Ici, nous citerons celles auxquelles nous avons eu recours pour ces travaux.

3.2.3.1 Les jauges de luminescence

Un moyen efficace de mesure *in situ* de pression est l'utilisation d'un composé luminescent disposé dans le volume expérimental. Cette technique est avantageuse car elle ne requiert qu'un laser visible de faible puissance et un spectromètre. La compacité du système de mesure et son faible coût, en font une des techniques les plus utilisées en hautes pressions. Ici, nous présenterons les deux composés qui ont été utilisé durant ces travaux, à savoir le rubis (Al_2O_3 :Cr^{3+}) et le tétraborate de strontium dopé au samarium (SrB_4O_7 :Sm^{2+}).

a) Le rubis

En 1972, Forman *et al.* (1972) proposent pour la première fois l'utilisation du rubis comme jauge de pression. Le rubis possède deux raies intenses de photoluminescence R_1 et R_2. L'augmentation de la pression sur ce composé provoque un déplacement des deux raies vers les grandes longueurs d'ondes. Une représentation du spectre du rubis dans la zone d'intérêt est visible sur la figure 3.4. Le déplacement de la raie la plus intense, R_1, a été sujette à de nombreuses calibrations. Barnett *et al.* (1973) et Piermarini *et al.* (1975) ont calibré le rubis avec l'équation d'état du NaCl de Decker (1971) jusqu'à 19,5 GPa. Mao *et al.* (1986) reprennent la calibration du rubis jusqu'à 80 GPa et obtiennent une relation entre le déplacement de la longueur d'onde R_1 (λ_{R_1}) et la pression, de la forme suivante :

$$P = \frac{A}{B}\left[\left(\frac{\lambda_{R_1}(P) - \lambda_{R_1}(P=0)}{\lambda_{R_1}(P=0)}\right)^B - 1\right] \tag{3.1}$$

où $A = 0,224\lambda_{R_1}(P=0)$ GPa avec $\lambda_{R_1}(P=0)$ la longueur d'onde de la raie R_1 du rubis à pression ambiante. B représente un coefficient d'hydrostaticité, sa valeur est de 7,665 dans des conditions quasi-hydrostatique et 5 dans le cas non-hydrostatique. Cette calibration sous-estime la pression, comme l'ont montré Dewaele *et al.* (2004) et Dewaele *et al.* (2008). En se basant sur l'équation d'état de 12 métaux et sur la formule (3.1), ces auteurs ont obtenu les valeurs des coefficients suivant : $A = 1920$ GPa et $B = 9,21$. L'utilisation du rubis comme jauge de pression est efficace à des températures inférieures ou égales à 300 K. Par contre, à hautes températures, les raies R_1 et R_2 se déplacent ce qui nécessite une nouvelle calibration pour prendre en compte ce nouveau paramètre. De surcroît, sous hautes températures, les raies du rubis s'élargissent, se recouvrent et diminuent en intensité, rendant la calibration et la mesure de pression délicate car on perd la résolution entre les deux raies. Un exemple d'un rubis à hautes températures est représenté dans l'encart de la figure 3.4. Pour prendre en compte les effets de températures, Datchi *et al.* (2007) ont mesuré le déplacement de R_1 en maximisant le doublet R dans le but d'obtenir des résultats reproductibles sur une gamme de 296 à 600 K. Les résultats obtenus sont ajustés avec une fonction polynomiale d'ordre 3, donnant le résultat suivant :

$$\Delta\lambda_{R_1}(296 < T < 900K) = 0,00746(4)\Delta T - 3,01(25)\times10^{-6}\Delta T^2 + 8,76(33)\times10^{-9}\Delta T^3 \tag{3.2}$$

où $\Delta\lambda_{R_1}(T) = \lambda_{R_1}(T) - \lambda_{R_1}(296K)$ est en nm et $\Delta T = T - 296$ en K. Pour se soustraire des limites en température du rubis, nous avons employé le tétraborate de strontium dopé au samarium (SrB_4O_7 :Sm^{2+}).

b) Le tétraborate de strontium dopé au samarium

La parenté des études de SrB_4O_7 :Sm^{2+} comme jauge de pression reviennent à Lacam & Chateau (1989) et Leger *et al.* (1990). Ils ont calibré cette jauge jusqu'à 108 GPa avec l'utilisation du rubis comme référence. Ce composé possède une raie de luminescence qui est un singulet non-dégénéré $^5D_0$ –$^7F_0$ (notée 0 – 0) à 685,41 nm à pression ambiante. Un spectre typique de luminescence du SrB_4O_7 :Sm^{2+} est représenté sur la figure 3.5. La raie 0 – 0 est intense, fine ($\delta\lambda_{FWHM} \simeq 0,1$ nm en CNTP) et isolée. En plus d'être dans la même gamme spectrale que le rubis, la raie se déplace également avec la pression. Datchi *et al.* (1997) ont calibré cette jauge dans l'hélium, pour être dans des conditions quasi-hydrostatique, jusqu'à 124 GPa. Le rubis fut utilisé comme référence pour la pression et les données ont été ajustées avec la fonction suivante :

$$P = A\Delta\lambda\left(\frac{1 + B\Delta\lambda}{1 + C\Delta\lambda}\right) \tag{3.3}$$

où P est la pression en GPa, $A = 4,032$ GPa.nm^{-1}, $B = 9,29 \times 10^{-3}$ nm^{-1}, $C = 2,32 \times 10^{-2}$ nm^{-1} et $\Delta\lambda = \lambda_{0-0}(P) - \lambda_{0-0}(P = 0)$. Les effets de température sont négligeables en dessous de 500 K, au-delà, une faible déviation non-linéaire de la longueur d'onde est observée et qui est corrigée par :

$$\Delta\lambda_{0-0}(T > 500K) = 1,06 \times 10^{-4}(T - 500) + 1,5 \times 10^{-7}(T - 500)^2 \tag{3.4}$$

Le SrB_4O_7 :Sm^{2+} est mieux adapté pour des études à hautes températures que le rubis. Cependant, des réactions chimiques peuvent être favorisées à hautes températures avec ces composés. Durant nos expérimentations, il a été observé la dissolution du tétraborate de samarium dans de l'eau super-critique, de plus cette eau dissout également le rubis. Au cours de nos travaux, aucune réaction chimique n'a été observée avec l'ammoniac jusqu'à 820 K et 9 GPa, ce qui a déjà été reporté par Ninet (2006).

Suivant la gamme de pression et température explorées, on préférera le rubis ou le tétraborate de samarium. Dans la mesure du possible, on emploiera les deux jauges. Leur combinaison permet d'obtenir une mesure de la température *in situ*, en exploitant le déplacement

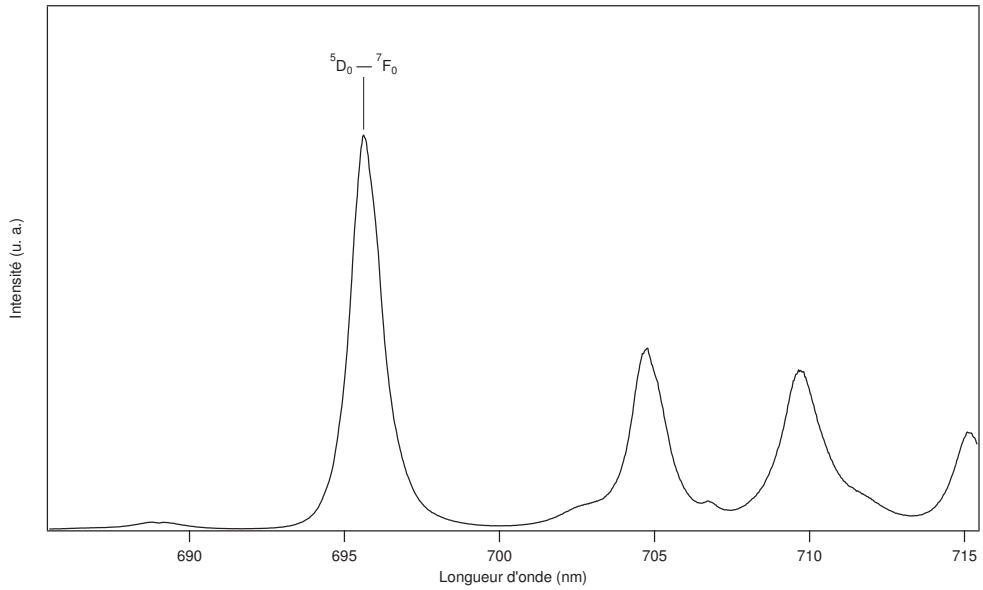


FIGURE 3.5 – Spectre de luminescence du SrB_4O_7 :Sm^{2+} à 37.6 GPa et 300 K.

en température de la longueur d'onde R_1 du rubis.

3.2.3.2 Les jauges de Raman

Dans le précédent paragraphe, le risque de réaction chimique a été soulevé. Pour éviter toute contamination de l'échantillon, une solution est tout simplement de ne pas ajouter d'élément étranger dans le volume expérimental. Dans ce cas on peut utiliser l'enclume de diamant comme jauge de pression en spectroscopie Raman.

On suit le déplacement, sous pression, de la bande Raman du premier ordre (T_{2g}) des enclumes de diamant. En effet, lors de la compression d'un échantillon, un gradient de pression apparaît dans le diamant monocristallin. La face en contacte avec l'échantillon est à une certaines pression P tandis que la face opposé est à pression ambiante. La méthode optique pour obtenir une pression *in situ* a été proposée pour la première fois par Hanfland & Syassen (1985). De nombreuses calibrations ont été réalisées comme le montre le graphique de droite de la figure 3.6 sont représentés plusieurs calibrations. Une des calibrations a été étudiée jusqu'à 410 GPa (Akahama & Kawamura (2010)) :

$$P = A\frac{\Delta\omega}{\omega_0}\left[1 + \frac{1}{2}(B-1)\frac{\Delta\omega}{\omega_0}\right] \tag{3.5}$$

où $\omega_0 = 1333$ cm^{-1} est le nombre d'onde du diamant à pression ambiante, $A = 547$ GPa et $B = 3,75$. L'inconvénient de cette formule est qu'elle est obtenue avec des matériaux (Mo

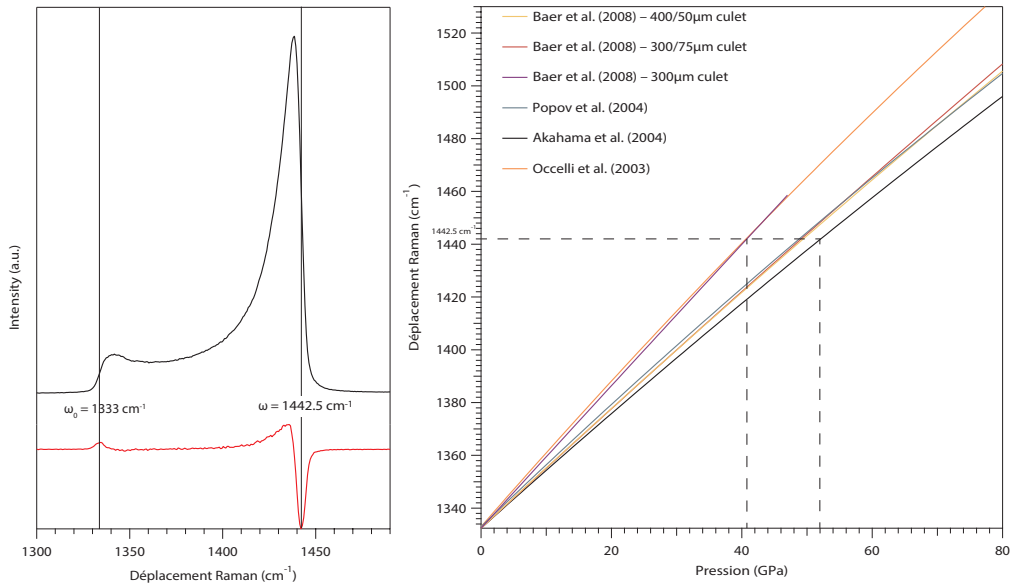


FIGURE 3.6 – À gauche, la courbe noire représente la bande Raman du premier ordre d'une enclume de diamant. La courbe rouge représente la dérivée de la courbe noire. Le minima à haute fréquence est utilisé pour la mesure de la pression, le maxima est la valeur ω_0 À droite, les courbes de calibration de Occelli *et al.* (2003), Akahama & Kawamura (2004), Popov (2004) et Baer *et al.* (2008). On reporte la valeur ω mesuré à gauche, on fait la moyenne arithmétique de la plus basse et haute pression, ici 41 et 52 GPa. On obtient une valeur moyenne de 46,5 GPa.

et Pt) peu compressibles par rapport à nos échantillons. Pour obtenir une valeur précise de la pression, il aurait fallu procéder à notre propre calibration du diamant avec nos échantillons. Ce travail n'a pas été entrepris durant ces travaux.

Afin de limiter les erreurs, la pression utilisée est la moyenne arithmétique de la pression la plus haute et la plus basse des courbes de la figure 3.6 à un nombre d'onde donné. Nous n'avons utilisé cette méthode que lorsque nous avions un risque de réaction chimique avec le rubis ou le SrB_4O_7 :Sm^{2+} et que nous devions faire des expériences de spectroscopies. En effet, un autre type de jauge peut être utilisée lors des expériences de diffraction X.

3.2.3.3 Les jauges de rayons X

La pression peut être déterminée en utilisant une équation d'état (EoS) d'un matériau jauge. En effet, si l'équation de l'état $V = V(P, T)$ de certaines substances est connue, la pression peut être déterminée car le volume du matériau jauge est mesurable avec précision à l'aide des techniques de diffraction de rayons X. De plus, ces EoS peuvent prendre en compte

la température. Des EoS semi-empiriques, pour les solides sous pression, ont été développées. Les plus communes sont les équations de Birch-Murnaghan (3.6) et de Vinet (3.7) :

$$P_{B-M} = \frac{3}{2}K_0\left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{7}{3}} - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{5}{3}}\right]\left[1 + \frac{3}{4}(K_0^{'} - 4)\left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{2}{3}} - 1\right]\right] \tag{3.6}$$

$$P_{Vinet} = 3K_0\left(\frac{1 - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}}}{\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{2}{3}}}\right)\exp\left[\frac{3}{2}(K_0^{'} - 1)\left[1 - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}}\right]\right] \tag{3.7}$$

où V_0 est le volume à pression nulle, $K_0 = -V(\partial P/\partial V)_{P=0}$ le module de compressibilité et $K_0^{'} = (\partial K/\partial P)_{P=0}$ sa dérivée première par rapport à la pression. Ces jauges de pression peuvent être des métaux de transition comme le platine (Dorogokupets & Dewaele (2007)), l'or (Anderson *et al.* (1989)) ou le rhénium (Anzellini *et al.* (2014)) mais aussi un sel comme NaCl (Dorogokupets & Dewaele (2007)) ou encore un oxyde comme MgO (Dorogokupets & Dewaele (2007)).

Nos travaux sur NH_3 et H_2O ont montré que ces composés sont très réactifs à hautes températures. Le composé qui s'est révélé chimiquement inerte durant nos expériences est l'or. De plus, il possède de nombreux avantages :

— compressible avec un module de compressibilité de 167 GPa (Dorogokupets & Dewaele (2007)) ;
— pas de transition de phase jusqu'à 640 GPa (Dubrovinsky *et al.* (2012)) à température ambiante ;
— inerte chimiquement à hautes pressions et températures avec H_2O et NH_3 ;
— compression peu anharmonique.

Les nombreuses calibrations sur l'or en font un calibrant précis. Cependant l'or est un élément lourd, son numéro atomique est très élevé ($Z = 79$) comparé à l'azote ($Z = 7$) et l'oxygène ($Z = 8$). Un petit morceau d'or arraché à la couronne pendant un chargement aura pour conséquence une forte diffraction des rayons X et noyera le signal provenant de nos échantillons.

3.3 Les dispositifs hautes températures

Les cellules à enclumes de diamant permettent de coupler les hautes pressions avec les hautes températures. L'intérêt de modifier la température sur une large variété d'échantillon est d'une grande importance en géophysique et en planétologie. On peut recréer, à l'échelle

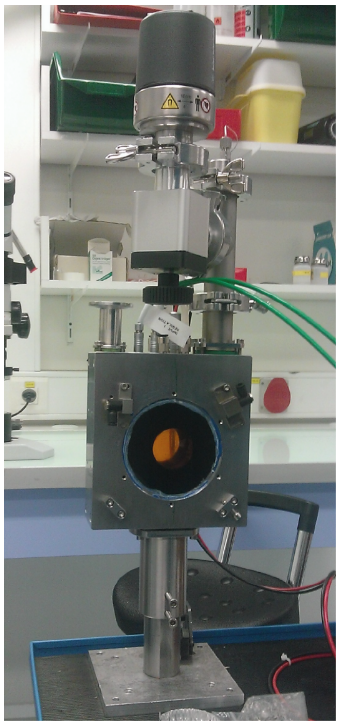


FIGURE 3.7 – Four résistif sous vide utilisé sur la ligne de lumière ID27. Le cercle noir représente la position où se trouve la CED dans le four. Le cercle orange est la fenêtre en kapton.

micrométrique, les conditions thermodynamiques supposées à l'intérieur des planètes. Ainsi, il est possible d'étudier les structures des composés planétaires mais aussi d'étudier leurs stabilités, et leurs propriétés physico-chimiques. Deux techniques sont employées pour atteindre des hautes températures. Le chauffage résistif qui est utilisable jusqu'à 1000 K et le chauffage laser qui permet d'atteindre des températures supérieurs à 1000 K. Ces deux techniques sont complémentaires et vont être décrites dans les sections suivantes.

3.3.1 Le chauffage résistif

Le chauffage résistif est un moyen efficace pour atteindre des températures modérés. On peut aisément atteindre des températures de 800 K avec une simple résistance cylindrique entourant le corps de la cellule. La température est régulée électroniquement avec l'aide d'un thermocouple de type-K. On place un autre thermocouple de type-K sur le corps de la cellule et au plus proche des enclumes. Cette mesure de température est considérée comme la température de notre échantillon. Bien que les diamants ont une conductivité thermique importante, il y a toujours une perte thermique par conduction.

Le diamant est une phase métastable du carbone, il est donc sensible aux hautes températures. À partir de 800 K, il y a risque d'oxydation avec le dioxygène présent dans l'air. Pour atteindre des températures plus élevées, il faut développer des fours plus complexes sous atmosphère argon ou sous vide. Durant nos travaux, nous avons employé un four sous vide sur la ligne de lumière ID27 à l'ESRF, qui est représenté sur la figure 3.7. Ce four permet d'atteindre des températures maximales de 1300 K. Pour atteindre ces hautes températures, il faut souvent ajouter un deuxième mini-four résistif entourant les enclumes. Pour nos travaux, nous n'avons pas eu à utiliser ce mini-four.

En résumé les fours résistifs présentent de nombreux avantages :

— capable de maintenir des températures sur de longs laps de temps (plusieurs heures) ;
— température homogène dans l'échantillon (absence de gradient de température) ;
— facile d'utilisation et transportables sur toutes les expériences haute pression.

Mais aussi des inconvénients :

— descente en température très longue (plusieurs heures) ;
— gamme de température limité ($300 \leq T \leq 1300$ K) ;
— fragilisation des diamants et déstabilisation mécanique du joint chauffé quand on atteint des hautes températures.

Afin de palier à la principale limite du chauffage résistif — c'est-à-dire la plage de température maximale atteignable — nous avons utilisé un système de chauffage laser.

3.3.2 Le chauffage laser CO_2

Deux lasers sont couramment utilisés pour chauffer des échantillons en CED. Le laser au grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme (Nd :$Y_3Al_5O_{12}$) de longueur d'onde $\lambda = 1,064$ µm, capable de chauffer des métaux et des éléments de transition, excepté l'or et le laser CO_2 de longueur d'onde $\lambda = 10,6$ µm qui est capable de chauffer des oxydes. Des tests ont montré que l'ammoniac et l'eau sous pression pouvaient être chauffé directement par un laser CO_2. C'est donc ce dernier que nous avons utilisé durant nos travaux car il permet de nous dispenser de l'utilisation d'un absorbeur. L'absorbeur a le désavantage de favoriser des réactions chimiques, de plus la température mesuré est celle de l'absorbeur et non celle de l'échantillon.

Le chauffage par laser CO_2 a été utilisé sur le banc de spectroscopie Raman au CEA et sur la ligne de lumière ID27 à l'ESRF. Le chauffage est effectué d'un seul côté de l'échantillon, comme on peut voir sur la figure 3.8 mais on peut effectuer la mesure de température des deux

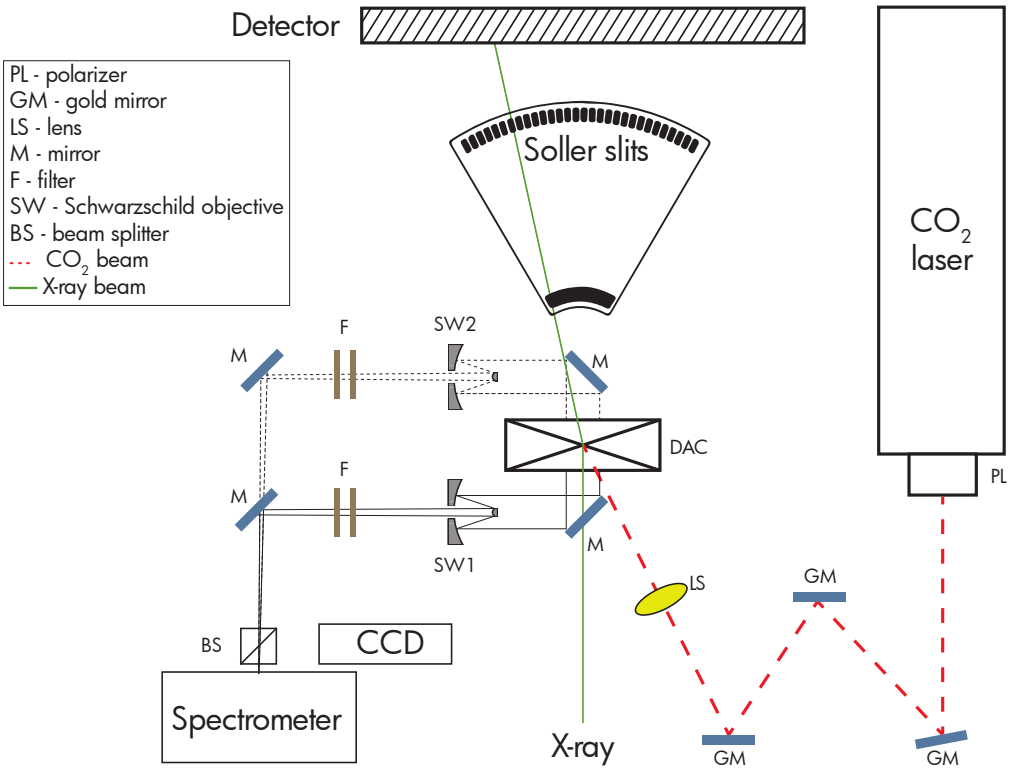


FIGURE 3.8 – Schéma du système chauffage laser couplé à la diffraction des rayons X sur la ligne de lumière ID27 à l'ESRF. L'échantillon est chauffé d'un côté par le laser CO_2 et la radiation thermique émise par l'échantillon peut être collecté par deux télescopes de type Schwarzschild dans le but de mesurer la température en utilisant la fonction de Planck.

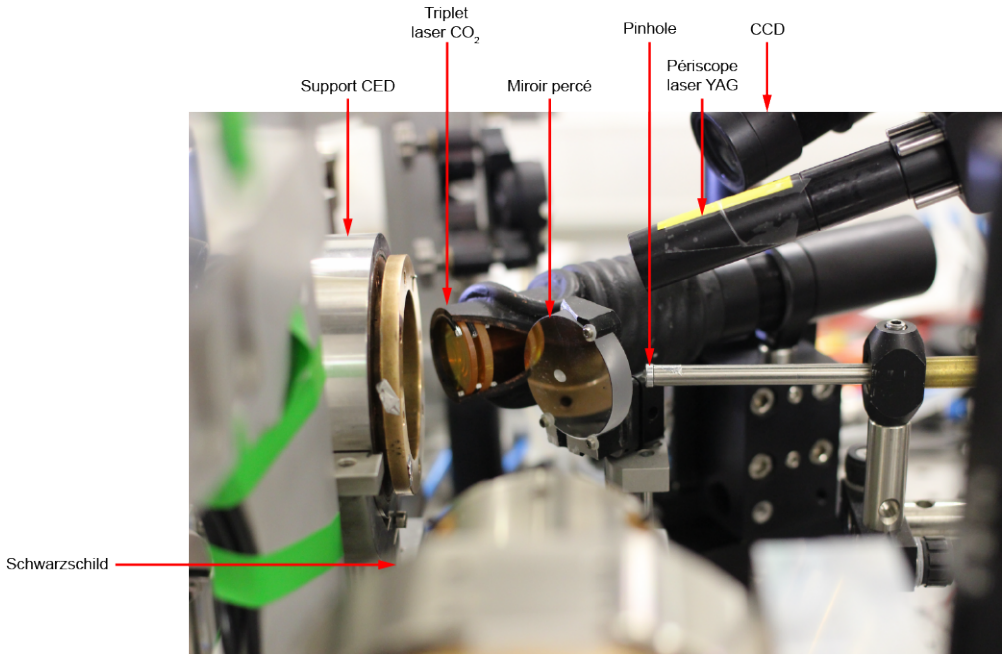


FIGURE 3.9 – Photographie du montage laser CO2 avec le triplet.

côtés de la cellule. Un des avantages de ce système est la possibilité de faire simultanément une mesure de température et une mesure de spectroscopie ou de diffraction pendant qu'on chauffe.

Deux types d'optiques lasers ont été utilisés sur la ligne de lumière ID27. La première est une lentille convergente de ZnSe qui permet d'obtenir un point de chauffe d'environ 40 µm de diamètre au sein de l'échantillon. Le deuxième système est un triplet de lentille de ZnSe : ce dispositif est composé d'une lentille divergente et de deux lentilles convergentes en sortie, ce qui permet d'avoir un faisceau CO_2 plus focalisé, environ 15 µm. Le triplet est représenté sur la figure 3.9, cette optique est encombrante car elle possède un système de refroidissement à eau, on notera le peu d'espace entre les différents éléments.

Les mesures de température sont faites par pyrométrie. Le rayonnement thermique émis par l'échantillon passe par les objectifs Schwarzschild et est dirigé vers le spectromètre. L'intensité observée est ensuite divisée par la calibration du système pour obtenir la "vraie intensité" en fonction de la longueur d'onde. Cette intensité est ensuite traitée par trois méthodes différentes pour obtenir une température :

a) Loi de Planck

L'intensité est ajustée avec une loi de Planck sur une gamme spectrale [600–950 nm] :

$$I_{Planck}(\lambda, T) = \varepsilon \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1} \tag{3.8}$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide, h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann, T est la température, λ est la longueur d'onde et ε l'émissivité du matériau.

Généralement, l'émissivité est dépendante en pression, température et longueur d'onde. Sa valeur $\varepsilon = 1$ est valable pour un corps noir. Dans notre étude, nous avons fait l'approximation du corps gris. Cette approximation revient à supposer que $\varepsilon < 1$ et qu'elle est indépendante en longueur d'onde.

b) L'approximation de Wien

La seconde méthode employée pour la détermination de la température de notre échantillon est l'approximation de Wien. Comme son nom l'indique, elle est basée sur une approximation de la loi de Planck. En supposant que $hc/\lambda k_B T \gg 0$, on obtient d'après l'équation (3.8) l'intensité suivante :

$$I_{Wien}(\lambda, T) \approx \varepsilon \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right)} \tag{3.9}$$

En réarrangeant l'équation (3.9), on obtient :

$$Wien = \frac{k_B}{hc} \ln\left(\frac{2\pi hc^2}{I_{Wien}\lambda^5}\right) \tag{3.10}$$

$$= \frac{1}{\lambda T} - \frac{k}{hc} \ln \varepsilon \tag{3.11}$$

où $Wien$ devient une équation linéaire de coefficient directeur $1/\lambda$. Cette relation est avantageuse en cours d'expérience car elle est un bon critère visuel de l'homogénéité de la température de l'échantillon. En effet, en cas de gradient thermique important, le signal déviera d'un comportement linéaire.

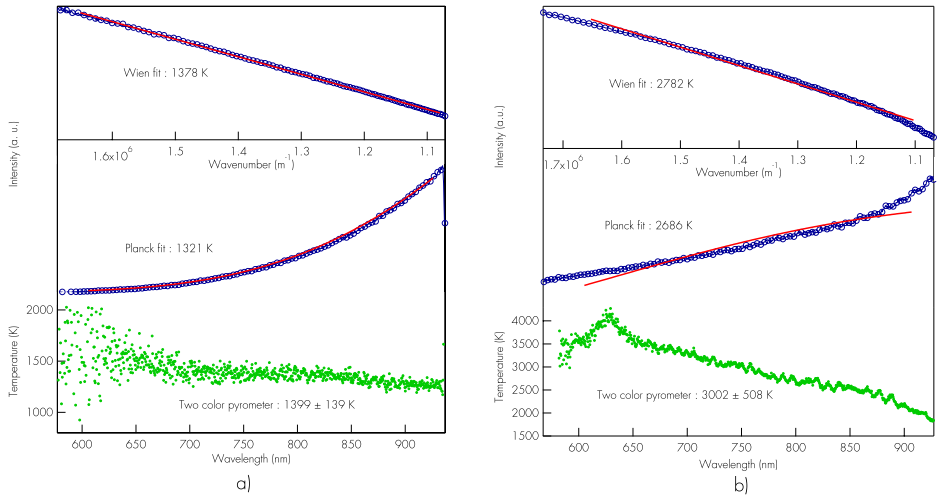


FIGURE 3.10 – Mesure du rayonnement thermique d'un échantillon d'ammoniac à 40 GPa. a) De haut en bas : Fonction de Wien en cercle bleu et son ajustement en rouge, correspondant à une température de 1378 K, fonction de Planck en cercle bleu et son ajustement en rouge correspondant à une température de 1321 K et pyrométrie deux couleurs correspondant à une température de 1399±139 K. Les ajustements de courbe en rouges sont de bonne qualité et la pyrométrie deux couleurs est quasiment constante sur toute la gamme des longueurs d'onde. b) Mêmes fonctions que sur la figure a), mais à une température supérieure. On remarque que les ajustements de courbe en rouges sont de mauvaises qualités et la pyrométrie deux couleurs décroit en température vers les grandes longueurs d'onde. Ces mauvaises données sont dues au désalignement de l'entrée du spectromètre et de la zone de chauffe.

c) Pyrométrie deux couleurs

Cette dernière technique est basée sur les travaux de Kavner & Panero (2004). Au lieu de mesurer une température sur une large zone spectrale comme sur la fonction de Wien et d'obtenir une température avec seulement deux points, on mesure une série de température par le biais d'une différence spectrale fixée :

$$T_{two-color}(\lambda) = \frac{1/\lambda - 1/(\lambda+\delta)}{Wien(\lambda) - Wien(\lambda+\delta)} \tag{3.12}$$

où δ est le pas en pixel. La valeur δ doit être fixée, une valeur trop faible est la pyrométrie deux couleurs est dominée par le bruit, tandis qu'une valeur trop élevé ne permet pas de voir les variations.

Pour chacune des trois méthodes (Planck, Wien, et pyrométrie deux couleurs) on utilise la même gamme spectrale pour analyser la température. Dans le cas des basses températures

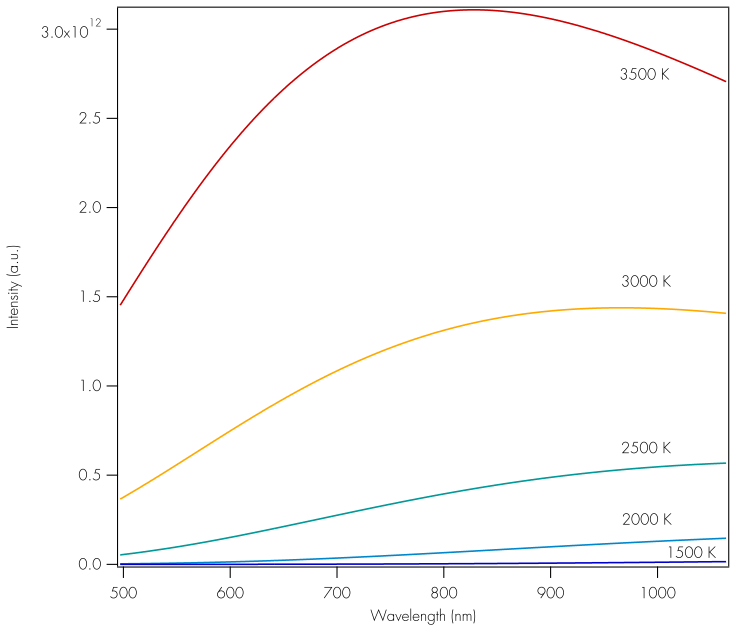


FIGURE 3.11 – Intensité en fonction de la longueur d'onde calculée à partir de la formule de Planck pour différentes températures.

($<$ 1500 K), l'intensité à basse longueur d'onde ne dépasse pas le bruit, dans ce cas on réduira la gamme spectrale afin de l'exclure. De surcroît, l'intensité diminue drastiquement lorsque la température diminue comme on peut voir sur la figure 3.11, ce qui engendre un augmentation du temps d'accumulation, qui peut aller jusqu'à 30 secondes. Dans ce cas, il faut avoir un point de chauffe très stable dans le temps. La stabilité mécanique du système est aussi importante, un soin particulier est apporté pour bloquer les réflections parasites du laser CO_2 et la tavelure afin de ne pas chauffer le corps de la CED ou encore l'objectif Schwarzschild. Un déplacement de quelques micromètres de la cellule peut engendrer une baisse de la mesure de température de plusieurs centaines, voire milliers de Kelvin. Pour limiter ce problème, nous défocalisons le point de chauffe du laser CO_2 afin d'avoir une zone de chauffe large et homogène.

3.4 Les dispositifs de chargement

3.4.1 Préparation et chargement des échantillons NH_3

3.4.1.1 Préparation de la cellule

La préparation d'une CED pour un échantillon d'ammoniac requiert un joint en rhénium avec une couronne d'or. Cette couronne large de 5 µm permet d'isoler l'échantillon du joint, afin de limiter les réactions chimiques lors des passages à hautes températures. Le deuxième intérêt est de limiter la diffusion du proton dans le joint en cas de dissociation de NH_3. Le type diamant et la culasse sont choisis en fonction du type de mesure et de la pression maximale souhaitée.

3.4.1.2 Chargement de l'échantillon

L'ammoniac dans les conditions normales de pression et température est un gaz, dont la pression maximale peut atteindre 8,6 bar à 293 K avec une densité de 610 kg.m^{-3}. Pour étudier ce composé sous pression, il faut réussir à charger un échantillon dans un état liquide ou solide. En effet, le chargement direct d'un gaz ne permet pas d'avoir assez de quantité de NH_3, les gaz étant par nature très compressibles, exercer une pression ferait refermer la totalité du volume expérimental.

Nous utilisons donc un dispositif expérimental permettant de charger de l'ammoniac liquide dans la cellule à enclumes de diamant. Ce dispositif est représenté sur la figure 3.12. La première étape consiste à tester l'herméticité du dispositif avec de l'hélium gazeux, ensuite ce gaz est purgé par le biais d'une pompe à vide. On isole le système de la pompe à vide afin de garder le dispositif sous vide et on ouvre la bouteille d'ammoniac (99.99%, Air Liquide). Cette bouteille a une pression d'environ 7 bars à 20°C, qui correspond à la pression de vapeur saturante de NH_3 à cette température. La bombe qui contient la CED est dans une atmosphère d'ammoniac. Pour liquéfier NH_3, on plonge la bombe dans un bain d'azote liquide à 77 K. La température et la pression sont contrôlées à l'intérieur de la bombe par le biais d'un thermomètre et d'un manomètre. Une fois l'ammoniac passé en phase liquide (traduit par une chute de pression dans la bombe), on referme la cellule en augmentant la pression membrane à l'aide d'un gonfleur. L'ammoniac restant qui entoure la cellule est ensuite piégé sous forme solide dans un piège refroidi à l'azote liquide. Le succès du chargement est contrôlé par spectroscopie Raman.

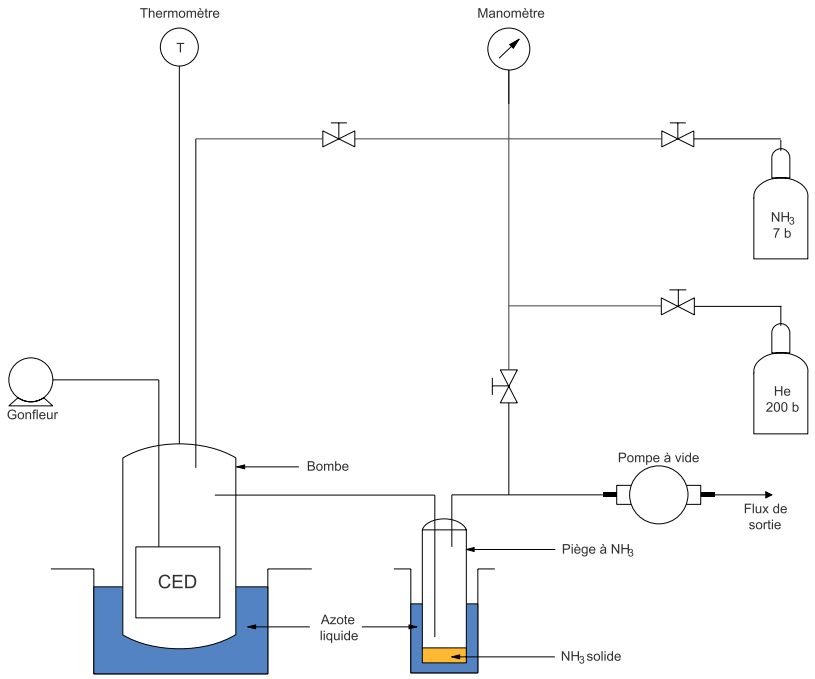


FIGURE 3.12 – Schéma du dispositif de chargement des échantillons de NH_3 en cellule à enclumes de diamant (CED).

3.4.2 Préparation et chargement des échantillons H_2O

3.4.2.1 Préparation de la cellule

La préparation d'une CED pour un échantillon d'eau est identique que pour l'ammoniac. On utilise aussi une couronne d'or dans les mêmes buts que pour NH_3.

3.4.2.2 Chargement de l'échantillon

L'eau dans les conditions normales de pression et température est un liquide. Il suffit simplement de verser une goutte d'eau ultra-pure (ici, eau Milli-Q© avec une résistivité de 18,2 MΩ.cm à 25°C) dans le volume expérimental et de refermer la cellule. Ce chargement semble très simple mais nécessite un tour de main. La taille de la goutte et la tension de surface font que l'eau ne pénètre pas directement dans le volume expérimental. Il faut absorber le surplus d'eau et fermer rapidement la cellule, tout en prenant garde à l'absence de bulle d'air. Le succès du chargement est contrôlé par spectroscopie Raman.

Bibliographie

Akahama Y. & Kawamura H. (**2004**). High-pressure Raman spectroscopy of diamond anvils to 250 GPa : Method for pressure determination in the multimegabar pressure range. *Journal of Applied Physics*, 96(7), 3748–3751.

Akahama Y. & Kawamura H. (**2010**). Pressure calibration of diamond anvil Raman gauge to 410 GPa. *Journal of Physics : Conference Series*, 215, 12195.

Anderson O.L., Isaak D.G. & Yamamoto S. (**1989**). Anharmonicity and the equation of state for gold. *Journal of Applied Physics*, 65(4), 1534–1543.

Anzellini S., Dewaele A., Occelli F., Loubeyre P. & Mezouar M. (**2014**). Equation of state of rhenium and application for ultra high pressure calibration. *Journal of Applied Physics*, 115(4), 43511.

Baer B.J., Chang M.E. & Evans W.J. (**2008**). Raman shift of stressed diamond anvils : Pressure calibration and culet geometry dependence. *Journal of Applied Physics*, 104(3), 34504.

Barnett J.D., Block S. & Piermarini G.J. (**1973**). An optical fluorescence system for quantitative pressure measurement in the diamond-anvil cell. *Review of Scientific Instruments*, 44(1), 1–9.

Bridgman P.W. (**1931**). *The physics of high pressure.* G. Bell and sons, ltd., London.

Datchi F., Dewaele A., Loubeyre P., Letoullec R., Le Godec Y. & Canny B. (**2007**). Optical pressure sensors for high-pressure–high-temperature studies in a diamond anvil cell. *High Pressure Research*, 27(4), 447–463.

Datchi F., LeToullec R. & Loubeyre P. (**1997**). Improved calibration of the SrB4O7 : Sm2+ optical pressure gauge : Advantages at very high pressures and high temperatures. *Journal of applied physics*, 81(8), 3333–3339.

Decker D.L. (**1971**). High-pressure equation of state for NaCl, KCl, and CsCl. *Journal of Applied Physics*, 42(8), 3239–3244.

Dewaele A., Loubeyre P. & Mezouar M. (**2004**). Equations of state of six metals above 94 GPa. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 70, 1–8.

Dewaele A., Torrent M., Loubeyre P. & Mezouar M. (**2008**). Compression curves of transition metals in the Mbar range : Experiments and projector augmented-wave calculations. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 78(10), 1–13.

Dorogokupets P.I. & Dewaele A. (**2007**). Equations of state of MgO, Au, Pt, NaCl-B1, and NaCl-B2 : Internally consistent high-temperature pressure scales. *High Pressure Research*, 27(4), 431–446.

Dubrovinsky L., Dubrovinskaia N., Prakapenka V.B. & Abakumov A.M. (**2012**). Implementation of microball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 Mbar. *Nature Communications*, 3, 1163–1167.

Fitch R.a., Slykhouse T.E. & Drickamer H.G. (**1957**). Apparatus for Optical Studies to Very High Pressures. *Journal of the Optical Society of America*, 47(11), 1015.

Forman R.A., Piermarini G.J., Barnett J.D. & Block S. (**1972**). Pressure measurement made by the utilization of ruby sharp-line luminescence. *Science*, 176(4032), 284–285.

Hanfland M. & Syassen K. (**1985**). A Raman study of diamond anvils under stress. *Journal of Applied Physics*, 57(8), 2752–2756.

Huber G., Syassen K. & Holzapfel W.B. (**1977**). Pressure dependence of 4f levels in europium pentaphosphate up to 400 kbar. *Physical Review B*, 15(11), 5123–5128.

Jamieson J.C., Lawson A.W. & Nachtrieb N.D. (**1959**). New device for obtaining X-ray diffraction patterns from substances exposed to high pressure. *The Review of Scientific Instruments*, 30(11), 1016–1019.

Kavner A. & Panero W.R. (**2004**). Temperature gradients and evaluation of thermoelastic properties in the synchrotron-based laser-heated diamond cell. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 143(1-2), 527–539.

Lacam A. & Chateau C. (**1989**). High-pressure measurements at moderate temperatures in a diamond anvil cell with a new optical sensor : SrB4O7 :Sm2+. *Journal of Applied Physics*, 66(1), 366–372.

Le Toullec R., Pinceaux J.P. & Loubeyre P. (**1988**). The membrane diamond anvil cell : A new device for generating continuous pressure and temperature variations. *High Pressure Research*, 1(1), 77–90.

Leger J.M., Chateau C. & Lacam A. (**1990**). SrB4O7 :Sm2+ pressure optical sensor : Investigations in the megabar range. *Journal of Applied Physics*, 68(5), 2351–2354.

Mao H.K., Xu J. & Bell P.M. (**1986**). Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research*, 91(B5), 4673.

Merrill L. & Bassett W.A. (**1974**). Miniature diamond anvil pressure cell for single crystal X-ray diffraction studies. *Review of Scientific Instruments*, 45(2), 290–294.

Ninet S. (**2006**). *Propriétés structurales et vibrationnelles de la glace d'ammoniac sous pression.* Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie.

Occelli F., Loubeyre P. & LeToullec R. (**2003**). Properties of diamond under hydrostatic pressures up to 140 GPa. *Nature materials*, 2(3), 151–154.

Piermarini G.J. & Block S. (**1975**). Ultrahigh pressure diamond-anvil cell and several semiconductor phase transition pressures in relation to the fixed point pressure scale. *Review of Scientific Instruments*, 46(8), 973–979.

Piermarini G.J., Block S., Barnett J.D. & Forman R.A. (**1975**). Calibration of the pressure dependence of the R1 ruby fluorescence line to 195 kbar. *Journal of Applied Physics*, 46(6), 2774–2780.

Popov M. (**2004**). Pressure measurements from Raman spectra of stressed diamond anvils. *Journal of applied physics*, 95(10).

Weir C.E., Lippincott E.R., Van Valkenburg A. & Bunting E.N. (**1959**). Infrared studies in the 1- to 15-micron region to 30,000 atmospheres. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A : Physics and Chemistry*, 63A(1), 55.

Chapitre 4

Les techniques d'analyses

Sommaire

4.1 Introduction **85**

4.2 Spectroscopie Raman **85**

4.2.1 Théorie Raman 86

4.2.2 Banc Raman à haute pression et haute température 87

4.3 Diffraction des rayons X **87**

4.3.1 Théorie de la diffraction d'un crystal 87

4.3.2 Ligne de lumière ID27 88

4.4 Dynamique moléculaire *ab initio* **90**

4.4.1 Dynamique moléculaire classique 92

4.4.2 Dynamique moléculaire Born-Oppenheimer 93

4.1 Introduction

4.2 Spectroscopie Raman

Cette technique est basée sur un phénomène optique découvert en 1928 par Chandrashekhara Venkata Râman : la diffusion Raman. Cet effet consiste en la diffusion inélastique d'un photon. Quand un matériau (gaz, liquide, solide) est illuminé avec un faisceau monochromatique de fréquence ν_i la majorité de ce faisceau est diffusé élastiquement (diffusion Rayleigh) et une petite partie est diffusé inélastiquement (diffusion Raman). Ce décalage en fréquence correspond à un échange d'énergie entre le faisceau incident ν_i et le matériau.

4.2.1 Théorie Raman

La théorie Raman peut être décrite de deux manières différentes. Par un modèle classique et un par modèle quantique.

Dans la description classique, on considère un champ électrique excitateur $\mathbf{E}(t)$ d'une onde lumineuse visible de fréquence $\boldsymbol{\nu}_i$, qui illumine une molécule, de la forme :

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega_i t) \tag{4.1}$$

Les électrons sont suffisamment légers pour répondre à la fréquence excitatrice et vibrent à la fréquence de l'onde incidente $\boldsymbol{\nu}_i$. Induisant un moment dipolaire électrique $\mathbf{P}$:

$$\mathbf{P} = \overline{\overline{\alpha}}\mathbf{E} \tag{4.2}$$

$$= \overline{\overline{\alpha}}\mathbf{E}_0 \cos(\omega_i t) \tag{4.3}$$

où $\overline{\overline{\alpha}}$ est le tenseur de polarisabilité. Pour une vibration moléculaire donnée à la pulsation ω_m, on peut écrire le déplacement nucléaire comme :

$$q = q_0 \cos(\omega_m t) \tag{4.4}$$

où q_0 est l'amplitude vibrationnelle maximale. Si l'on considère de faibles déplacements nucléaires, on peut réécrire le tenseur de polarisabilité comme suit :

$$\overline{\overline{\alpha}} = \overline{\overline{\alpha_0}} + \left(\frac{\partial \overline{\overline{\alpha}}}{\partial q}\right)_0 q \tag{4.5}$$

où α_0 est la polarisabilité à l'équilibre. La non variation de $\overline{\overline{\alpha}}$ signifie que l'onde diffusée a la même fréquence que l'onde incidente, ce qui correspond à la diffusion de Rayleigh.

$$\mathbf{P} = \alpha\mathbf{E}_0 \cos(\omega_i t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 \cos(\omega_m t)\mathbf{E}_0 \cos(\omega_i t) \tag{4.6}$$

$$= \alpha\mathbf{E} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0\mathbf{E}_0 \left\{\cos[(\omega_i + \omega_m)t] + \cos[(\omega_i - \omega_m)t]\right\} \tag{4.7}$$

Le premier terme représente la diffusion Rayleigh (le dipôle oscille à la même fréquence que le laser) tandis que le second et le troisième terme représentent respectivement, la diffusion Raman anti-Stokes avec une pulsation $\omega_i+\omega_m$ et la diffusion Raman Stokes avec une pulsation

$\omega_i - \omega_m$.

La description classique, explique l'observation des bandes Stokes et anti-Stokes mais n'explique pas la différence d'intensité relative entre ces deux bandes. Pour le comprendre, il faut traiter la diffusion Raman par un modèle quantique. On obtient le ratio suivant :

$$\frac{I_{anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = \frac{(\omega_i + \omega_m)^4}{(\omega_i - \omega_m)^4} \exp\left(-\frac{\hbar\omega_m}{k_B T}\right) \tag{4.8}$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T la température. Ce ratio, permet avec une mesure Raman d'accéder à la température de l'échantillon.

4.2.2 Banc Raman à haute pression et haute température

Les expériences Raman ont été effectuées sur le spectromètre du CEA. La source excitatrice est un laser continu Ar^+ à 514,5 nm. Une caméra CCD refroidie à effet Peltier fait office de détecteur multicanal. Le spectre obtenu représente l'intensité Raman en fonction du décalage inélastique Raman en cm^{-1}. Les optiques du microscope permettent une focalisation sur un diamètre de l'ordre de 5 µm.

4.3 Diffraction des rayons X

4.3.1 Théorie de la diffraction d'un crystal

Le phénomène à la base de la diffraction des rayons X par les poudres est la diffusion des rayons X par les atomes. Une poudre est caractérisée par une orientation des micro-cristaux complètement aléatoire et homogène, il n'y a pas d'axes privilégiés. On peut caractériser ce réseau par des plans parallèles et équidistants nommés plans réticulaires, défini par les indices de Miller (hkl). Lors du bombardement de la poudre par un faisceau monochromatique X, on obtient des interférences constructives, à condition que la loi de Bragg (4.9) soit vérifiée :

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda \tag{4.9}$$

où d_{hkl} est la distance entre les plans réticulaires, θ l'angle de Bragg, n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde des rayons X. Un schéma explicatif du formalisme de Bragg est représenté sur la figure 4.1. L'intensité des rayons diffractés contient des informations sur la structure de la maille et la position des atomes. La somme des amplitudes complexes diffusée par les atomes de la maille est appelé facteur de structure F_{hkl} pour le plan (hkl) :

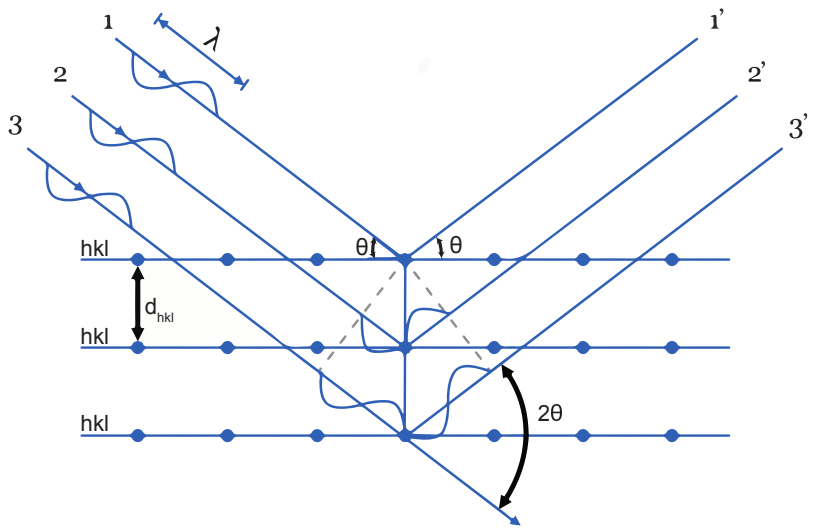


FIGURE 4.1 – Schéma du formalisme de Bragg : le faiceau X incident est diffusé élastiquement sur un ensemble de plans interréticulaires parallèles séparés par une distance d_{hkl} où h, k et l sont les indices de Miller.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{n} N_j f_j e^{2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)} e^{-T} \tag{4.10}$$

où, N_j est le taux d'occupation de l'atome j, f_j est le facteur de diffusion atomique de l'atome j et x_j, y_j et z_j sont les coordonnées de l'atome j dans la maille. Le terme e^{-T} prend en compte l'influence des déplacements atomiques par rapport aux positions d'équilibre avec la température :

$$T = B_j \frac{\sin \theta_{hkl}^2}{\lambda^2} \tag{4.11}$$

où, B_j le coefficient de Debye-Waller d'agitation thermique isotrope de l'atome j. Par le biais des facteurs de structures, c'est la structure cristalline qui intervient principalement dans l'intensité diffractées.

4.3.2 Ligne de lumière ID27

La ligne de lumière ID27 à l'ESRF est dédiée à la science des hautes pressions. Elle bénéficie d'un monochromateur composé de deux cristaux de Si orienté (111). Ils permettent de travailler sur une gamme d'énergie comprise entre 18 et 90 keV (Mezouar *et al.* (2005)). Pour l'ensemble de nos travaux l'énergie est fixée à 33 keV, soit $\lambda = 0.3738$ µm. Les détecteurs utilisés sont la plaque image MAR345 et la MARCCD. La plaque image possède un grand

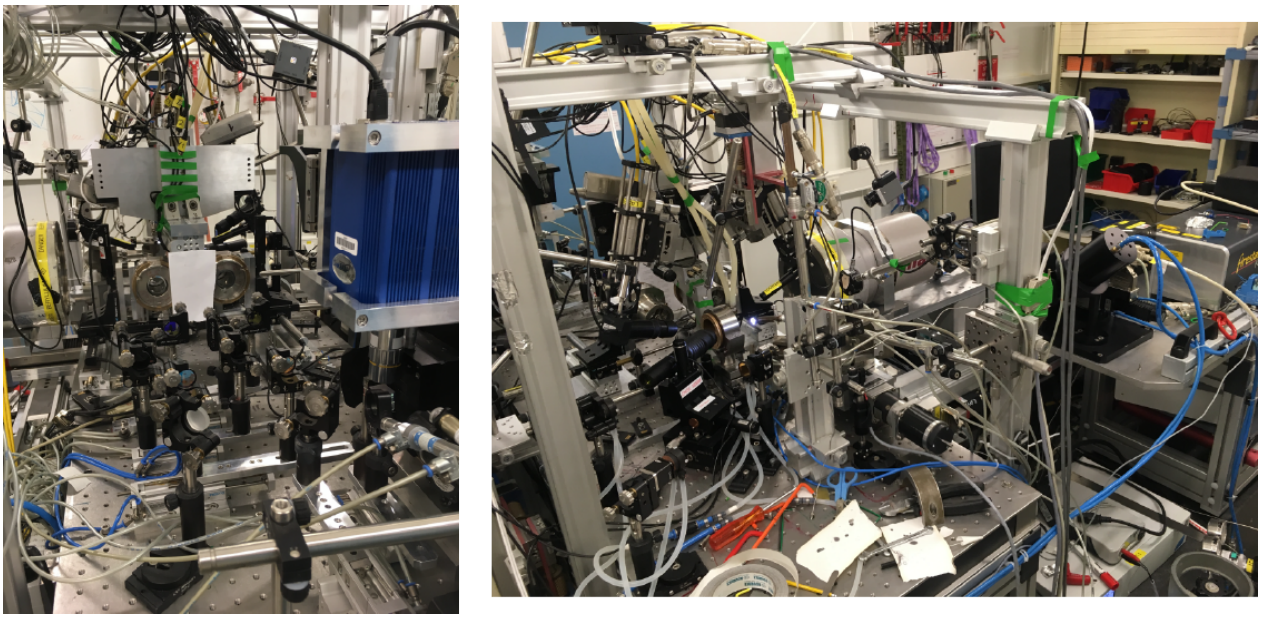


FIGURE 4.2 – Photos du banc de diffraction sur ID27 à l'ESRF. À gauche, vue sur la partie mesure de température. À droite, vue de "l'autre côté" avec la partie diffraction et chauffage laser. Ces photos permettent de souligner la complexité des expériences hautes pressions et hautes températures en CED.

diamètre (345 mm) ce qui est idéal mais malheureusement, son temps de lecture est très long (2 minutes), elle fut réservée pour l'étude de la structure de l'ammoniac liquide. Sa résolution est de 3450 pixels et les pixels ont une taille de 100×100 µm. Quant à la MAR165 CCD, son temps de lecture est très rapide moins de 5 secondes mais le diamètre du détecteur est limité à 165 mm. La taille des pixels est de 79×79 µm

Un élément indispensable pour l'étude des éléments légers en CED est le collimateur multicanal (MCC). Il se situe entre le détecteur et la CED (voir figure 3.8). Le but de ce collimateur est d'isoler spatialement la partie du signal diffracté centrée sur l'échantillon. Le principe du collimateur multicanal (MCC) est présenté dans la figure 4.3. Le MCC utilisé pour les CED est basé sur un modèle optimisé pour les presses Paris-Édimbourg (Mezouar *et al.* (2002)) qui lui-même est inspiré d'un concept proposé originalement par Yaoita *et al.* (1997) pour les presses multi-enclumes. Le collimateur est composé de deux jeux de fentes concentriques (voir figure 4.4). L'angle d'ouverture dans le plan vertical est de 16° et 60° dans le plan horizontal. Les fentes internes et externes sont à une distance de 50 mm et 200 mm de l'échantillon, respectivement. Les deux jeux sont composés chacun de 75 fentes séparées de 0,8°.

La largeur des fentes externes est définie de manière à optimiser le rapport signal/bruit. Le

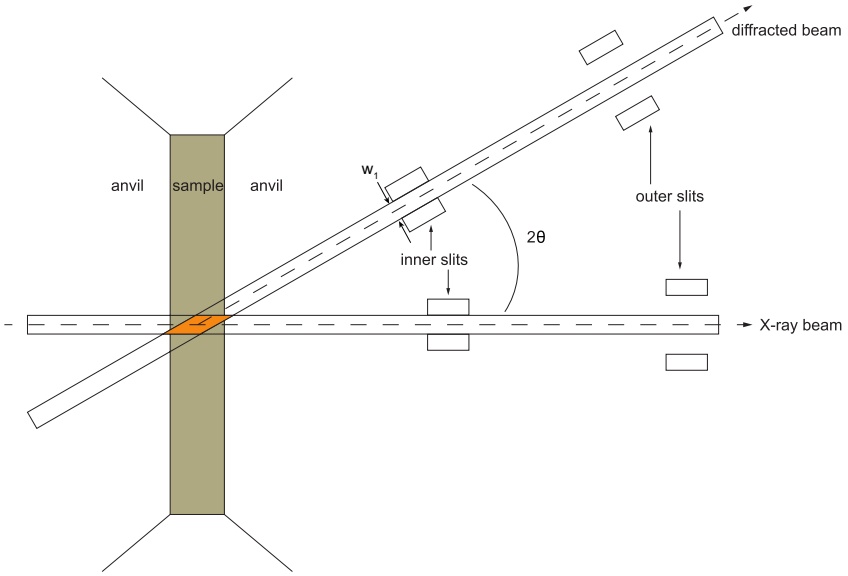


FIGURE 4.3 – Schéma du principe de diffraction avec le collimateur multicanal (MCC). Le volume diffracté, en orange, est un parallélépipède.

volume de diffraction vu par le détecteur est défini par la taille du faisceau et les dimensions des jeux de fentes internes et externes. Ce volume varie avec l'angle de diffraction, il forme un losange comme montré sur la figure 4.3. Le MCC est placé sur un goniomètre qui oscille pendant l'acquisition du cliché de diffraction. On peut estimer une "profondeur de champ" de la zone diffractée qui passera à travers le MCC. On fait l'approximation que le faisceau X incident fait 5 µm de large, les faisceaux diffractés qui varient avec un angle 2θ traverse de façon parallèle les premières fentes de largeur $w_1 = 100$ µm. Si on se place à un angle de 20°, l'épaisseur de matériau qui diffracte est d'environ 110 µm. Ce qui est très faible par rapport à l'épaisseur totale des diamants (4 mm) mais elle est plus grande que celle de l'échantillon, qui est en moyenne de 30 µm : une partie du signal diffracté par les diamants est donc visibles sur le détecteur. On note que la sélectivité spatiale des fentes est meilleure vers les grands angles (voir figure 4.5).

4.4 Dynamique moléculaire *ab initio*

Les simulations en dynamique moléculaire dite classique permettent de modéliser l'évolution au cours du temps d'un système d'atomes en interaction par le biais de potentiel empirique. Ces potentiels empiriques sont basés sur des formes simples telles que le potentiel de Lennard-Jones (Jones (1924)), qui sont ensuite ajustés aux résultats expérimentaux.

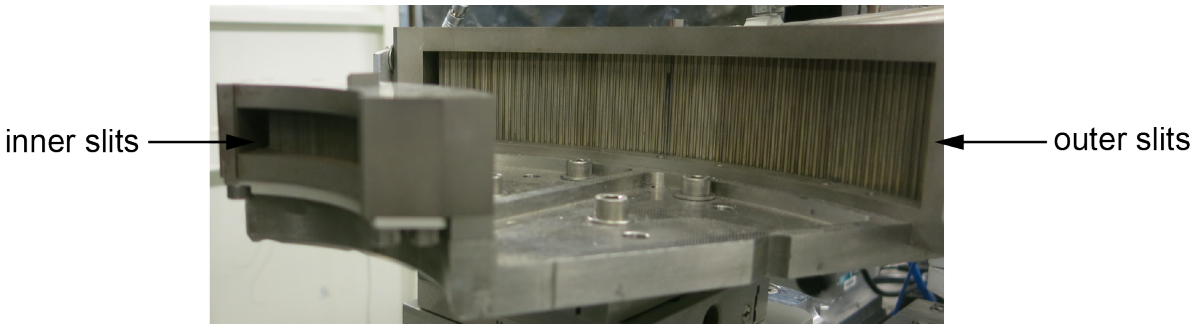


FIGURE 4.4 – Photo du collimateur multi-canaux (MCC). Le jeu de fentes interne est composé de 75 fentes de 50 μm positionné à 50 mm de l'échantillon. Le jeu de fentes externes est composé de 75 fentes de 200 μm, positionné à 200 mm de l'échantillon. L'angle entre chaque fente est de 0.8 °, pour couvrir au total un angle de 60 °.

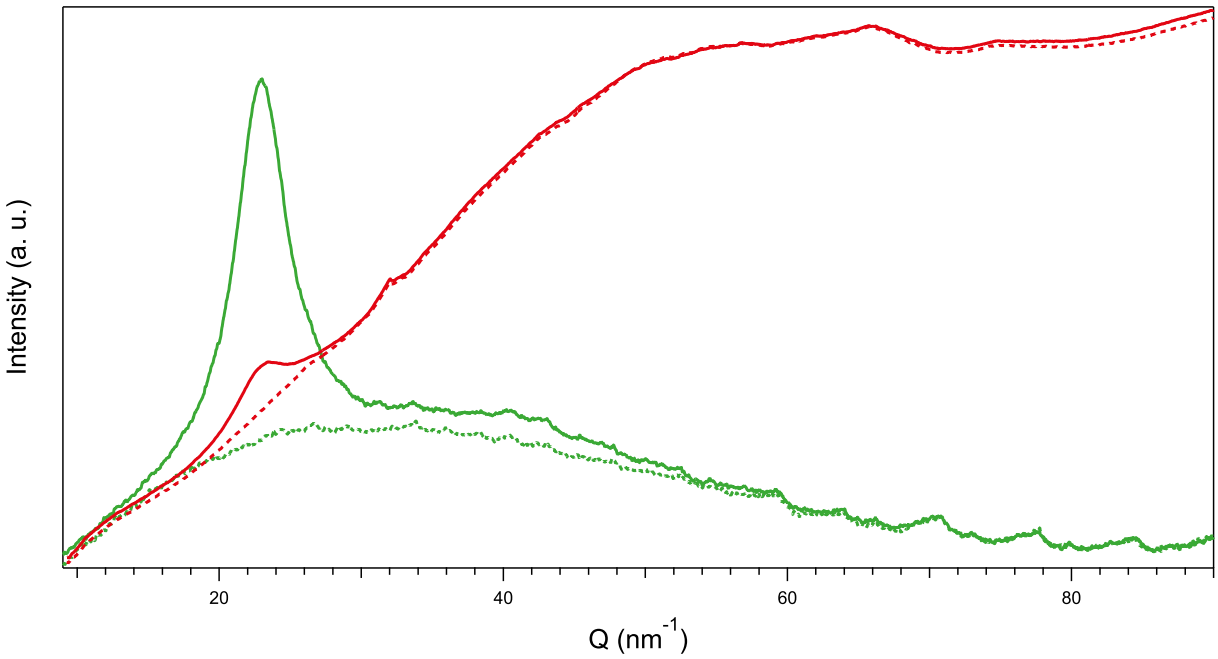


FIGURE 4.5 – Diffractogrammes de NH_3 liquide à 4,3 GPa et 690 K. Les traits vert et rouge en continu sont les diffractogrammes, de NH_3, obtenus avec et sans le MCC, respectivement. Les traits vert et rouge en pointillé sont les diffractogrammes, de la cellule à vide, obtenus avec et sans le MCC, respectivement. L'intensité des diffractogrammes sans le MCC ont été divisés par 20 pour s'ajuster aux mesures avec le MCC.

Cependant, avec ces potentiels simples, on peut rapidement être limité. Pour cette raison, il est intéressant d'utiliser des méthodes dites *ab initio*, qui sont basées sur des potentiels d'interaction entre atomes obtenus à partir des lois de la mécanique quantique. Ici nous présenterons la dynamique Born-Oppenheimer mais il en existe d'autres telle que la dynamique de type Ehrenfest (Marx & Hutter (2009)) et Car-Parrinello (Car & Parrinello (1985)).

4.4.1 Dynamique moléculaire classique

La dynamique moléculaire fonctionne en résolvant numériquement le problème à plusieurs cœurs, en intégrant l'équation de Newton pour chaque atome à chaque pas de temps. Nous avons pour un atome i :

$$m_i \frac{\mathrm{d}^2\mathbf{r}}{\mathrm{d}t^2} = \sum_i \mathbf{F}_i \tag{4.12}$$

où $\mathbf{r}_i$ est la positon atomique de l'atome i, m_i masse de l'atome i et $\mathbf{F}_i$ la somme des forces exercées sur l'atome i. Un moyen simple et efficace d'intégrer ces paramètres sur un pas de temps donné Δt, est l'algorithme de Verlet (1967). En supposant, que nous pouvons à chaque pas calculer un potentiel $V(\mathbf{r})$, représentant les interactions entre les particules, et que nous avons les positions et les vitesses atomiques à l'instant t, $\{\mathbf{r}_i(t); \mathbf{v}_i(t)\}$, alors les forces, les positions et les vitesses atomiques au prochain pas de temps $(t+\Delta t)$, peuvent être calculées de la manière suivante :

$$\mathbf{F}_i(t) = -\boldsymbol{\nabla} V(\mathbf{r}_i(t)) \tag{4.13}$$

$$\mathbf{r}_i(t+\Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2m_i}\mathbf{F}_i(t)\Delta t^2 \tag{4.14}$$

$$\mathbf{F}_i(t+\Delta t) = -\boldsymbol{\nabla} V(\mathbf{r}_i(t+\Delta t)) \tag{4.15}$$

$$\mathbf{v}_i(t+\Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2m_i}[\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t+\Delta t)]\Delta t \tag{4.16}$$

En dynamique moléculaire classique, les données d'entrées sont les positions initiales et les vitesses des molécules, ainsi que les potentiels empiriques utilisés pour calculer les forces entre les molécules. Un exemple célèbre d'un tel potentiel, est le potentiel de Lennard-Jones, qui se rapproche de l'interaction entre deux atomes neutres. Les potentiels empiriques utilisés en dynamique moléculaire sont généralement plus complexes que ce modèle simple car ils incluent des paramètres qui ont été adaptés aux données expérimentales. De surcroît, les

potentiels d'interaction utilisés dans la dynamique moléculaire classique peuvent inclure des paramètres pour les interactions entre plusieurs corps, ainsi que des paramètres qui contrôlent les degrés de liberté intramoléculaires tels que l'étirement et la torsion.

4.4.2 Dynamique moléculaire Born-Oppenheimer

La théorie de la fonctionnelle de la densité (TFD) suppose l'approximation de Born-Oppenheimer, qui indique que le mouvement des noyaux peut être séparé de celui des électrons. Ainsi, on dit que l'électron suit les noyaux adiabatiquement, c'est-à-dire qu'ils restent dans leur état fondamental lorsque les noyaux atomiques se déplacent. L'approximation est valable en raison de la grande différence de masse entre les noyaux et les électrons. Les forces peuvent être obtenues avec la dérivée de l'énergie, qui selon le théorème de Hellmann-Feynmann sont les mêmes que la dérivée de la valeur d'attente du système hamiltonien.

$$F_x = -\frac{\partial E}{\partial x} = -\left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} \middle| \Psi \right\rangle \tag{4.17}$$

Ainsi, pendant la dynamique moléculaire Born-Oppenheimer, l'énergie de la TFD autocohérente est calculée à chaque pas de temps, les forces correspondantes sur les ions sont calculées à l'aide de l'équation (4.17) et les positions sont mises à jour selon l'algorithme de Verlet dans les équations (4.13), (4.14), (4.15) et (4.16).

La dynamique moléculaire *ab initio* permet de décrire le mouvement des noyaux et des électrons, cependant elle nécessite le calcul de la fonction d'onde à chaque pas de temps, ce qui est coûteux en temps de calcul. Par conséquent, la taille de la boîte de simulation est limitée à plusieurs centaines d'atomes, pour des temps de simulation de l'ordre de la dizaine de picoseconde alors qu'en dynamique moléculaire classique, on peut atteindre des boîtes de plusieurs milliers d'atomes, pour des temps de simulation de l'ordre de la nanoseconde. Les simulations ont été effectuées à partir du code Quantum Espresso (Giannozzi *et al.* (2009)).

Bibliographie

Car R. & Parrinello M. (**1985**). Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical Review Letters*, 55(22), 2471–2474.

Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Fabris S., Fratesi G., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Smogunov A., Umari P. & Wentzcovitch R.M. (**2009**). Quantum Espresso : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, 21(39), 395502.

Jones J.E. (**1924**). On the determination of molecular fields. II. From the equation of state of a gas. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 106(738), 463–477.

Marx D. & Hutter J. (**2009**). *Ab initio molecular dynamics : Basic theory and advanced methods*. Cambridge University Press.

Mezouar M., Crichton W.A., Bauchau S., Thurel F., Witsch H., Torrecillas F., Blattmann G., Marion P., Dabin Y., Chavanne J., Hignette O., Morawe C. & Borel C. (**2005**). Development of a new state-of-the-art beamline optimized for monochromatic single-crystal and powder X-ray diffraction under extreme conditions at the ESRF. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12(5), 659–664.

Mezouar M., Faure P., Crichton W., Rambert N., Sitaud B., Bauchau S. & Blattmann G. (**2002**). Multichannel collimator for structural investigation of liquids and amorphous materials at high pressures and temperatures. *Review of Scientific Instruments*, 73(10), 3570.

Verlet L. (**1967**). Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical Revie*, 159(1), 98–103.

Yaoita K., Katayama Y., Tsuji K., Kikegawa T. & Shimomura O. (**1997**). Angle-dispersive diffraction measurement system for high-pressure experiments using a multichannel collimator. *Review of Scientific Instruments*, 68(5), 2106.

Chapitre 5

Traitement des données de diffraction

Sommaire

5.1 Introduction **95**

5.2 Composition du signal total diffusé **96**

5.3 Traitement du signal cohérent **98**

5.3.1 Cas monoatomique 99

5.3.2 Cas polyatomique 100

5.4 Procédure de normalisation du signal cohérent **103**

5.4.1 Méthode de Krogh-Moe et Norman 103

5.4.2 Procédure itérative de normalisation 104

5.5 Sources d'erreur **108**

5.1 Introduction

L'étude des structures des liquides sous hautes pressions et températures ont longtemps été des objectifs dans le domaine de la recherche en haute pression. L'avènement des synchrotrons de 3e génération et le développement de nouvelles techniques expérimentales ont rendu ces desseins réalisables. L'étude des composés moléculaires à faible numéro atomique tel que NH_3 sous hautes pressions, sont délicates. Le petit volume d'échantillon dans une CED ($\sim$ µm^3), couplé à la faible diffraction des atomes à petit numéro atomique, font que l'intensité cohérente du signal est rapidement noyé dans le bruit. Malgré ces difficultés, une procédure développé par Eggert *et al.* (2002) a permis de faire des mesures quantitatives précises sous pression. Ils ont réussi à mesurer le facteur de structure et la densité de l'eau

et de l'argon.

Ce chapitre se base sur la méthode développé dans l'article de Eggert *et al.* (2002). Il a pour but d'expliquer comment de l'intensité mesuré $I^{meas}(Q)$, nous obtenons le facteur de structure moléculaire $S_{mol}(Q)$ et la fonction de distribution radiale moléculaire $g_{mol}(r)$. Pour cela, nous présenterons les différentes contributions du signal brute mesuré $I^{meas}(Q)$. La section suivante aura pour but de décrire le traitement standard des données de diffraction des liquides, dans le cas monoatomique et polyatomiques. Le traitement des données pour un cas monoatomique a pour intérêt, ici, de présenter avec une notation plus légère le traitement des données et de définir les notations utilisées par la suite. Ensuite, nous aborderons une étape importante et délicate, la procédure de normalisation du signal cohérent et nous conclurons sur les différentes sources d'erreurs.

5.2 Composition du signal total diffusé

Le signal mesuré, I^{meas}, peut être décomposé en plusieurs contributions venant de l'échantillon et du fond :

$$I^{meas}(Q) = T^{CED}(Q) \times T^{MCC}_{échan}(Q) \times I^{échan}(Q) + s \times I^{fond}(Q) \tag{5.1}$$

où $I^{fond}(Q)$ est le signal du fond, s est la facteur d'échelle et $I^{échan}(Q)$ est le signal total provenant de l'échantillon. La transmission de la CED est notée $T^{CED}(Q)$, elle est calculée à partir de la géométrie de la CED, des coefficients d'absorption des diamants et des sièges. $T^{MCC}_{échan}(Q)$ est la transmission du collimateur multicanal (MCC) pour la diffusion du liquide.

En ce qui concerne le fond, une attention particulière a été prise pour limiter tout bruit parasite provenant de la salle expérimentale. Pour cela, le collimateur (MCC) est recouvert de feuilles de plomb, jusqu'au niveau du détecteur. Ainsi, la contribution principale du fond est le Compton et les pics de Bragg des enclumes de diamant. On peut décomposer le signal du fond comme :

$$I^{fond}(Q) = T^{MCC}_{enclume}(Q) \times I^{enclume}(Q) \tag{5.2}$$

où $T^{MCC}_{enclume}(Q)$ est la transmission du MCC pour la diffusion des enclumes et $I^{enclume}(Q)$ est le signal provenant des enclumes de diamant.

Pour calculer les transmissions $T^{MCC}_{échan}(Q)$ et $T^{MCC}_{enclume}(Q)$, il faut connaître la géométrie du collimateur (MCC), l'épaisseur de l'échantillon s_{th} et l'épaisseur des enclumes de diamants a_{th}. La figure 5.1 montre que pour chaque canal – espace entre deux fentes – un angle de

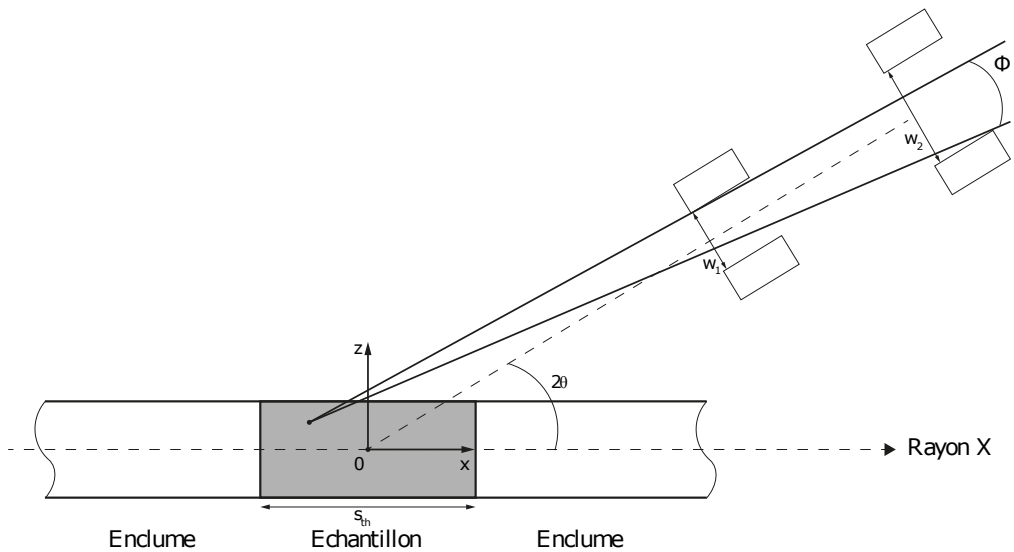


FIGURE 5.1 – Représentation schématique d'un canal du collimateur multicanal et d'une partie de la CED. L'angle de dispersion est noté Φ. L'espace entre les fentes primaires et secondaires sont notés w_1 et w_2, respectivement.

dispersion Φ peut être défini et qui dépend de la position du point de source. Cet angle va varier également en fonction de Q, une représentation 2D de la fonction $\Phi(Q, x)$ est visible dans l'article de Weck *et al.* (2013). On peut calculer la fonction de transfert $T^{MCC}_{échan}(Q, s_{th})$ en intégrant $\Phi(Q, x)$ le long de l'axe x dans la limite de l'épaisseur de l'échantillon s_{th} :

$$T^{MCC}_{échan}(Q, s_{th}) = \int_{-s_{th}/2}^{s_{th}/2} \Phi(Q, x)\,\mathrm{d}x \tag{5.3}$$

Idem pour $T^{MCC}_{enclume}(Q, s_{th})$, on l'obtient en intégrant $\Phi(Q, x)$ sur toute l'épaisseur de l'enclume :

$$T^{MCC}_{enclume}(Q, s_{th}) = \int_{-a_{th}-s_{th}/2}^{a_{th}+s_{th}/2} \Phi(Q, x)\,\mathrm{d}x - T^{MCC}_{échan}(Q, s_{th}) \tag{5.4}$$

La contribution du signal de fond $I^{fond}(Q)$ peut être obtenu en mesurant le signal de diffusion de la cellule à vide. Cette mesure est faite après la fin de l'expérience, malheureusement, l'épaisseur du joint a évolué au cours des compressions et décompressions successives. Cette variation va influer la fonction de transfert $T^{MCC}_{enclume}$, afin de palier au problème, un paramètre supplémentaire est ajouté, l'épaisseur de la référence s_{0th}. On peut décomposer le signal $I^{fond}(Q)$ comme ceci :

$$I^{fond}(Q) = \frac{T^{MCC}_{échan}(Q, s_{th})}{T^{MCC}_{échan}(Q, s_{0th})} I^{ref}(Q) \tag{5.5}$$

où $I^{ref}(Q)$ est le signal de la cellule à vide.

Tous les termes de l'équation (5.1) viennent d'être explicité à l'exception de $I^{échan}(Q)$. Le signal de l'échantillon $I^{échan}(Q)$ peut être décrit comme la combinaison linéaire d'une diffusion cohérente et incohérente (Compton), $I^{coh}(Q)$ et $I^{incoh}(Q)$, respectivement :

$$I^{échan}(Q) = \frac{1}{N\alpha}[I^{coh}(Q) + N\sum_p I_p^{incoh}(Q)] \tag{5.6}$$

où α est le facteur de normalisation et $I_p^{incoh}(Q)$ est la diffusion incohérente (Compton) des atomes de type p, qui est calculée en utilisant les formules analytiques données par Hajdu (1972) . C'est le signal $I^{coh}(Q)$ qui possède les informations sur la structure. Ce signal va être traité afin d'obtenir le facteur de structure $S(Q)$ et la fonction de distribution de paire $g(r)$.

5.3 Traitement du signal cohérent

Cette partie va décrire le traitement standard du signal cohérent pour obtenir des informations structurelles. Afin de se familiariser avec les notations et faciliter la compréhension, on commencera par étudier le cas d'un échantillon monoatomique, avant de voir le cas pour un échantillon polyatomique. Avant d'entamer les détails de la procédure, nous allons aborder quelques rappels.

La *fonction de distribution de paire* $g(r)$ permet la description des positions atomiques dans les structures non-cristallines. Elle correspond à la probabilité de trouver un autre atome à une distance r depuis l'atome d'origine (qui correspond au point $r = 0$). Vers de grandes valeurs de r, la fonction tend vers 1. Il existe une autre fonction qu'on utilise régulièrement pour discuter des structures non-cristallines, il s'agit de la *fonction de distribution radiale* (RDF), $4\pi r^2\rho_0 g(r)$. Cette fonction correspond au nombre d'atome dans une coquille sphérique comprise entre r et $r + \mathrm{d}r$. Comme pour $g(r)$ vers des grandes valeurs de rr la fonction se rapproche de la fonction parabolique $4\pi r^2\rho_0$. l'intégration de la RDF, nous donne le nombre moyen d'atome dans une région localisé entre r_1 et r_2 :

$$n = \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2\rho_0 g(r)\,\mathrm{d}r \tag{5.7}$$

La quantité n est appelé *nombre de coordination* quand elle est estimée entre les limites d'un pic de la fonction de distribution radiale. La nombre de coordination des premiers voisins est régulièrement utilisé pour discuter de la structure non cristalline du système.

5.3.1 Cas monoatomique

En partant des travaux de Debye (1915), nous obtenons une équation de l'intensité cohérente à partir d'un ensemble d'atomes N qui prend toutes les orientations dans l'espace :

$$I^{coh}(Q) = \sum_{m}^{N}\sum_{n}^{N} f_m(Q) f_n(Q) \frac{\sin Qr_{mn}}{Qr_{mn}} \tag{5.8}$$

où $Q = \frac{4\pi\sin(\theta)}{\lambda}$ est le vecteur de diffusion, $f_n(Q)$ et $f_m(Q)$ sont les facteurs de diffusion atomique (aussi appelé facteur de forme atomique)pour les atomes n et m, respectivement. La distance entre deux atomes n et m est notée r_{mn}. Cette première partie ne s'intéresse qu'à un liquide monoatomique, donc $n = m$. On peut réécrire l'équation précédente comme ceci :

$$I^{coh}(Q) = Nf^2(Q)\left(1 + \sum_{n\neq m} \frac{\sin Qr_{mn}}{Qr_{mn}}\right) \tag{5.9}$$

On définit une fonction de densité atomique moyenne $\rho(r)$ tel que :

$$\rho(r)\mathrm{d}V \equiv \langle \rho_m(r_{mn})\mathrm{d}V_n\rangle_S \tag{5.10}$$

La fonction de densité radiale, $\rho(r)$, est le nombre moyen d'atome dans un élément de volume $\mathrm{d}V$ à la distance r de l'atome central. On peut réécrire la somme de l'équation (5.9) comme une intégrale sur le volume de l'échantillon $\mathcal{S}$ éclairé par le faisceau X :

$$I^{coh}(Q) = Nf^2(Q)\left(1 + \int_{\mathcal{S}} \rho(r)\frac{\sin Qr}{Qr}\,\mathrm{d}V\right) \tag{5.11}$$

Soit ρ_0 la densité atomique moyenne, qui est constante dans le volume $\mathcal{S}$ et nulle en dehors. L'addition et la soustraction de ce terme donne :

$$I^{coh}(Q) = Nf^2(Q)\left(1 + \int_{\mathcal{S}} [\rho(r) - \rho_0]\frac{\sin Qr}{Qr}\,\mathrm{d}V + \int_{\mathcal{S}} \rho_0 \frac{\sin Qr}{Qr}\,\mathrm{d}V\right) \tag{5.12}$$

Le dernier terme de l'équation (5.12) représente la diffusion d'un objet virtuel qui a la même forme que l'échantillon et une densité constante. Cette "diffusion centrale" se produit à des angles si petits qu'elle est stoppé avec le faisceau direct. Ce terme est donc négligé et nous obtenons la diffusion cohérente de N atomes désordonnés :

$$I^{coh}(Q) = Nf^2(Q)\left(1 + \int_0^{\infty} [\rho(r) - \rho_0]\frac{\sin Qr}{Qr} 4\pi r^2\,\mathrm{d}r\right) \tag{5.13}$$

D'après la définition du facteur de structure :

$$S(Q) \equiv \frac{I^{coh}(Q)}{Nf^2(Q)} \tag{5.14}$$

On déduit le facteur de structure pour un liquide monoatomique :

$$S(Q) = 1 + \int_0^\infty [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin Qr}{Qr} 4\pi r^2 \, \mathrm{d}r \tag{5.15}$$

En appliquant la transformée de Fourier à l'équation (5.15), on obtient la fonction $F(r)$ suivante :

$$F(r) \equiv 4\pi r[\rho(r) - \rho_0] \tag{5.16}$$

$$= \frac{2}{\pi} \int_0^{Q_{max}} [S(Q) - 1] Q \sin(Qr) \, \mathrm{d}Q \tag{5.17}$$

On remarque que cette expression est exacte pour $Q_{max} = \infty$, mais expérimentalement la valeur de Q_{max} est forcément finie. Cette approximation va être une source d'erreur pour l'obtention de nos données structurelles. L'effet de la troncature de Q_{max} sera détaillé plus loin dans ce chapitre.

5.3.2 Cas polyatomique

Pour les liquides moléculaires, polymériques et les alliages, il est nécessaire de définir une unité élémentaire. Pour l'étude des liquides moléculaires, cette unité est une molécule. En reprenant l'équation (5.9), celle-ci devient :

$$I^{coh}(Q) = N \sum_p f_p^2(Q) + \sum_m \sum_{n \neq m} f_m(Q) f_n(Q) \frac{\sin Qr_{mn}}{Qr_{mn}} \tag{5.18}$$

où N représente maintenant le nombre total d'unité élémentaire dans l'échantillon. Par convention p et q sont les indices correspondant aux atomes de l'unité élémentaire, tandis que n et m sont les indices correspondant aux atomes du volume d'échantillon $\mathcal{S}$ illuminé par les rayons X. De la même façon que dans le cas monoatomique, on peut définir une fonction densité atomique moyenne $\rho_{p,q}(r)$, telle que :

$$\rho_{p,q}(r) \mathrm{d}V \equiv \langle \rho_p(r_{p,q}) \mathrm{d}V_q \rangle_S \tag{5.19}$$

$\rho_{p,q}(r)$ représente le nombre moyen d'atome de type q dans un élément de volume $\mathrm{d}V$ à une distance r depuis un atome de type p. Cette définition, permet de réécrire l'équation (5.18) :

$$I^{coh}(Q) = N\sum_p f_p^2(Q) + N\sum_p\sum_q \int_{\mathcal{S}} f_p(Q)f_q(Q)\rho_{p,q}(r)\frac{\sin Qr}{Qr}\,\mathrm{d}V \tag{5.20}$$

On définit un facteur de forme électronique effectif comme :

$$f_e(Q) \equiv \frac{\sum_p f_p(Q)}{Z_{tot}} \tag{5.21}$$

un nombre de atomique effectif :

$$K_p(Q) \equiv \frac{f_p(Q)}{f_e(Q)} \tag{5.22}$$

et une fonction de densité moléculaire effective :

$$\rho_{mol}(Q,r) \equiv \frac{\sum_p\sum_q K_p(Q)K_q(Q)\rho_{p,q}(r)}{Z_{tot}^2} \tag{5.23}$$

où $Z_{tot} = \sum_p Z_p = \sum_p K_p(Q)$ est la somme des numéros atomiques composants l'unité élémentaires. Pour évaluer les facteurs de diffusion atomique effectif, nous utilisons les valeurs tabulées de Brown *et al.* (2006). Les trois définitions précédentes permettent de réécrire l'équation (5.20) :

$$I^{coh}(Q) = Nf_e^2(Q)\left(\sum_p K_p^2(Q) + Z_{tot}^2\int_{\mathcal{S}}\rho_{mol}(Q,r)\frac{\sin Qr}{Qr}\,\mathrm{d}V\right) \tag{5.24}$$

On cherche à s'affranchir de la dépendance en Q pour le numéro atomique effectif $K_p(Q)$, ce qui aura aussi pour conséquence de libérer la dépendance en Q de $\rho_{mol}(Q,r)$. Pour cela, on effectue une approximation en définissant une valeur moyenne de $K_p(Q)$ sur la zone des Q étudié :

$$K_p(Q) \equiv \langle K_p(Q)\rangle_Q \tag{5.25}$$

Warren (1969) et Eggert *et al.* (2002) ont montré que cette approximation affectait peu la suite du traitement. En effet la variation de $K_p(Q)$ suivant la valeur de Q_{max} est faible. Par exemple, pour l'ammoniac Un numéro atomique effectif indépendant de r, engendre la

perte de dépendance en Q de la fonction de densité moyenne :

$$\rho_{mol}(r) \equiv \frac{\sum_p \sum_q K_p K_q \rho_{p,q}(r)}{Z_{tot}^2} \tag{5.26}$$

Maintenant avec les équations (5.25) et (5.26), on peut passer d'une somme à une intégration sur $\mathcal{S}$, comme dans le cas monoatomique (5.11). Donc l'équation (5.24) devient :

$$I^{coh}(Q) = N f_e^2(Q) \left(\sum_p K_p^2 + Z_{tot}^2 \int_{\mathcal{S}} \rho_{mol}(r) \frac{\sin Qr}{Qr} \, \mathrm{d}V \right) \tag{5.27}$$

En gardant le même raisonnement que pour le cas monoatomique, on définit une densité moléculaire moyenne ρ_0 et on néglige le terme de diffusion centrale aux petits angles et on obtient :

$$I^{coh}(Q) = N f_e^2(Q) \left(\sum_p K_p^2 + Z_{tot}^2 \int_0^\infty [\rho_{mol}(r) - \rho_0] \frac{\sin Qr}{Qr} 4\pi r^2 \, \mathrm{d}r \right) \tag{5.28}$$

On peut maintenant déduire le facteur de structure moléculaire pour un liquide polyatomique :

$$S_{mol}(Q) \equiv \frac{I^{coh}(Q)}{N Z_{tot}^2 f_e^2(Q)} \tag{5.29}$$

$$= S_\infty + \int_0^\infty [\rho_{mol}(r) - \rho_0] \frac{\sin Qr}{Qr} 4\pi r^2 \, \mathrm{d}r \tag{5.30}$$

où

$$S_\infty \equiv \frac{\sum_p K_p^2}{Z_{tot}^2} \tag{5.31}$$

La transformée de Fourier de l'équation (5.30), donne la fonction de distribution suivante :

$$F(r) \equiv 4\pi r [\rho_{mol}(r) - \rho_0] \tag{5.32}$$

$$= \frac{2}{\pi} \int_0^{Q_{max}} Q i(Q) \sin(Qr) \, \mathrm{d}Q \tag{5.33}$$

où $i(Q) = S_{mol}(Q) - S_\infty$. La fonction de distribution de paire moléculaire $g_{mol}(r)$ est défini comme :

$$g_{mol}(r) \equiv \frac{\rho_{mol}(r)}{\rho_0} \tag{5.34}$$

$$= \sum_p \sum_q \frac{K_p K_q}{Z_{tot}^2} g_{p,q}(r) \tag{5.35}$$

On voit que la fonction $g_{mol}(r)$ de l'équation (5.35) est une combinaison linéaire des fonctions de distributions de paire partielles $g_{p,q}(r)$. On peut faire la même chose avec le facteur de structure moléculaire :

$$S_{mol}(Q) \equiv \sum_p \sum_q \frac{K_p K_q}{Z_{tot}^2} (S_{p,q}(Q) - 1) + S_\infty \tag{5.36}$$

où $S_{p,q}(Q)$ sont les facteurs de structures partielles :

$$S_{p,q}(Q) \equiv 1 + \rho_0 \int_0^\infty (g_{p,q}(r) - 1) \frac{\sin Qr}{Qr} 4\pi r^2 \, \mathrm{d}r \tag{5.37}$$

Ici nous utilisons un facteur de structure de Ashcroft & Langreth (1967a,b). Dans cette approche, le facteur de structure est représenté par les corrélations entre les différentes espèces chimiques. Dans ce formalisme la valeur de S_∞, c'est-à-dire, la limite de $S(Q)$ quand Q tend vers l'infini, tend vers 1, si les atomes ont le même numéros atomiques comme pour O_2 (Weck *et al.* (2007)). Dans le cas de l'ammoniac, les numéros de l'hydrogène et de l'azote étant éloigné $S_\infty \sim 0.66$.

Il existe d'autre formalisme pour les facteurs de structure comme Faber & Ziman (1964) qui est sensiblement le même que celui présenté plus haut et le formalisme de Bhatia & Thornton (1970) qui est utilisé dans le cas des systèmes binaires AB_x.

5.4 Procédure de normalisation du signal cohérent

5.4.1 Méthode de Krogh-Moe et Norman

Il existe différent chemin pour déterminer le facteur de normalisation α que l'on retrouve dans l'équation (5.6). La méthode utilisé est celle de Krogh-Moe (1956) et Norman (1957). Elle repose sur deux hypothèses :

$$\lim_{r\to 0} \rho_{mol}(r) = 0 \tag{5.38}$$

$$\lim_{r\to 0} \sin(Qr) = Qr \tag{5.39}$$

En appliquant les hypothèses précédentes sur la fonction de distribution $F(r)$ (équation (5.33)), on obtient :

$$-4\pi r\rho_0 = \frac{2}{\pi}\int_0^{Q_{max}} Q(S(Q) - S_\infty)Qr\,\mathrm{d}Q \tag{5.40}$$

$$-4\pi^2\rho_0 = \int_0^{Q_{max}} Q^2(S(Q) - S_\infty)\,\mathrm{d}Q \tag{5.41}$$

Avec les équations (5.6) et (5.41), on obtient le facteur de normalisation suivant :

$$\alpha = \frac{-2\pi^2\rho_0 + \int_0^{Q_{max}} [J(Q) + S_\infty]Q^2\,\mathrm{d}Q}{\int_0^{Q_{max}} \frac{I^{échan}(Q)}{f_e^2(Q)} Q^2\,\mathrm{d}Q} Z_{tot}^2 \tag{5.42}$$

où

$$J(Q) \equiv \frac{\sum_p I_p^{incoh}(Q)}{Z_{tot}^2 f_e^2(Q)} \tag{5.43}$$

On remarque que le calcul du facteur de normalisation α est délicat, du fait de la valeur finie de Q_{max} et de la méconnaissance de la densité ρ_0 de l'échantillon sous pression. En plus des difficultés pour calculer α, on a besoin de connaître le facteur d'échelle s, et de l'épaisseur de l'échantillon s_{th} et de la référence s_{0th} dans le cas d'une utilisation du collimateur.

5.4.2 Procédure itérative de normalisation

Dans cette section nous allons aborder, la procédure utilisée par Eggert *et al.* (2002) qui consiste à forcer le comportement de $F(r)$ à petit r. Plus précisément, ces petits r correspondent à la zone avant le premier pic *inter*moléculaire, afin de faire correspondre le comportement attendu pour notre échantillon dans ce domaine. Pour développer cette procédure, il faut partir des erreurs des valeurs des variables que l'on ne connait pas. Ces incertitudes sont :

— les erreurs du facteur d'échelle s du fond car on ne peut mesurer le flux des rayons-X ;
— les erreurs du facteur de forme moléculaire $f_e(Q)$ dues aux effets de liaison moléculaire et de transfert de charge ;
— les erreurs du facteur de normalisation α dues à la limite finie de Q_{max}.

Les erreurs de ces variables prennent, respectivement, les formes suivantes :

$$s = s_0 + \Delta s \tag{5.44}$$

$$\frac{1}{f_e^2(Q)} = \frac{1}{f_{e0}^2(Q)}\left(1 + \Delta f_e(Q)\right) \tag{5.45}$$

$$\alpha = \alpha_0(1 + \Delta\alpha) \tag{5.46}$$

où Δs et $\Delta\alpha$ sont des constantes, tandis que $\Delta f_e(Q)$ varie doucement avec Q. L'erreur dans la variable $i(Q)$ est donnée par :

$$i(Q) = i_{(0)}(Q) + \Delta i(Q) \tag{5.47}$$

Avec les équations (5.6), (5.30) et (5.42), on peut écrire l'erreur de l'équation (5.47) comme :

$$\Delta i(Q) = \{\Delta\alpha - \delta[\Delta f_e(Q)] + \delta(\Delta s)\}[S_0(Q) + J_0(Q)] \tag{5.48}$$

où

$$\delta[\Delta f_e(Q)] \equiv \frac{\int \Delta f_e(Q)[S_0(Q) + J_0(Q)(1 - Z_{tot}^2)]Q^2\,\mathrm{d}Q}{\int [S_0(Q) + J_0(Q)]Q^2\,\mathrm{d}Q} - \frac{\Delta f_e(Q)S_0(Q)}{S_0(Q) + J_0(Q)} \tag{5.49}$$

et

$$\delta(\Delta s) \equiv \frac{\Delta s \int \frac{I^{fond}(Q)}{T(Q)f_{e0}^2(Q)}Q^2\,\mathrm{d}Q}{\int \frac{I^{échan}(Q)}{f_{e0}^2(Q)}Q^2\,\mathrm{d}Q} - \frac{\Delta s I^{fond}(Q)}{T(Q)I^{échan}(Q)} \tag{5.50}$$

Quand $\Delta s = 0$, $\Delta f_e(Q) = 0$ et $J_0(Q) = 0$, on obtient d'après l'équation (5.48), la formule suivante :

$$Q\Delta i(Q) = Q\Delta\alpha S_0(Q) \tag{5.51}$$
$$= \Delta\alpha[Qi_{(0)}(Q) + QS_\infty] \tag{5.52}$$

où le premier terme est une remise à l'échelle de $F(r)$ mais le second terme, appelé terme de rampe, conduit à des fortes oscillations à petit r selon :

$$\Delta F_{ramp}(r) = \Delta\alpha\frac{2S_\infty}{\pi}\left[\frac{\sin(Q_{max}r)}{r^2} - \frac{Q_{max}\cos(Q_{max}r)}{r}\right] \tag{5.53}$$

Les oscillations à petit r n'ont pas de signification physiques. Pour déterminer le comportement attendu de $F(r)$ au petit r, il faut garder à l'esprit que le facteur de forme électronique effectif $f_e(Q)$ ne tient pas compte des effets d'interférence entre les atomes dans la même molécule. Au petit r, les pics *intra*moléculaires devraient apparaître dans $F(r)$ pour les échantillons moléculaires. Donc, nous partons d'une structure fixe de la molécule, les distances interatomiques sont connues et on suppose qu'elles ne varient pas avec la pression. La contribution de $i(Q)$ devient :

$$i_{intra}(Q) = \sum_p \sum_{q\neq p} \frac{K_p K_q}{Z_{tot}^2}\left[\frac{\sin(d_{p,q}Q)}{d_{p,q}Q}\right] \tag{5.54}$$

où $d_{p,q}$ est la distance entre les atomes p et q dans la molécule. Pour la molécule d'ammoniac, on obtient :

$$i_{intra}(Q) = \frac{1}{Z_{tot}^2}\left[6K_N K_H\frac{\sin(d_{N,H}Q)}{d_{N,H}Q} + 6K_H K_H\frac{\sin(d_{H,H}Q)}{d_{H,H}Q}\right] \tag{5.55}$$

où $d_{N,H} = 1{,}1024$ Å est la distance azote–hydrogène et $d_{H,H} = 1{,}6242$ Å est la distance hydrogène–hydrogène, ces valeurs sont tirés de Linstrom & Mallard (2001). Pour obtenir la contribution *intra*moléculaire de $F(r)$, il suffit de faire une transformée de Fourier de $Qi_{p,q}(Q)$:

$$F_{intra}(r) = \sum_p \sum_{q\neq p} \frac{K_p K_q}{\pi d_{p,q} Z_{tot}^2}\left[\frac{\sin[(r-d_{p,q})Q_{max}]}{r-d_{p,q}} - \frac{\sin[(r+d_{p,q})Q_{max}]}{r+d_{p,q}}\right] \tag{5.56}$$

Dans la fonction de distribution $F(r)$, on définit une distance minimale r_{min} qui correspond à la plus grande distance *inter*moléculaire où aucun atome ne se trouve.

$$\Delta F_{(0)}(r) = F_{(0)}(r) - [F_{intra}(r) - 4\pi r \rho_0] \quad \text{pour} \quad 0 < r < r_{min} \tag{5.57}$$

où l'indice 0 correspond au nombre d'itération. À partir de là, on peut faire une transformée de Fourier inverse de l'équation (5.57) pour trouver le terme responsable des oscillations à petit r. On obtient :

$$\Delta\alpha_{(0)} Q S_\infty = \int_0^{r_{min}} \Delta F_{(0)}(r) \sin(Qr)\, \mathrm{d}r \tag{5.58}$$

Ainsi, on peut extraire une estimation amélioré de $i(Q)$ (itération + 1), à partir des équations (5.47), (5.52) et (5.58) :

$$i_{(1)}(Q) = i_{(0)}(Q) - \Delta\alpha_0 S_{(0)}(Q) \tag{5.59}$$

$$= i_{(0)}(Q) - \frac{1}{Q}\left[\frac{i_{(0)}(Q)}{S_\infty} + 1\right] \int_0^{r_{min}} \Delta F_{(0)}(r) \sin(Qr)\, \mathrm{d}r \tag{5.60}$$

On obtient une valeur améliorée de $F_{(1)}(r)$ avec un meilleur comportement vers les petits r. On peut ainsi généraliser la procédure d'itération comme ceci :

$$F_{(i)}(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{Q_{max}} Q i_{(i)}(Q) sin(Qr)\, \mathrm{d}Q \tag{5.61}$$

$$\Delta F_{(i)}(r) = F_{(i)}(r) - [F^{intra}(r) - 4\pi r \rho_0] \tag{5.62}$$

$$i_{(i+1)}(Q) = i_{(i)}(Q) - \frac{1}{Q}\left[\frac{i_{(i)}(Q)}{S_\infty + J_0(Q)} + 1\right] \int_0^{r_{min}} \Delta F_{(i)}(r) \sin(Qr)\, \mathrm{d}r \tag{5.63}$$

Cette procédure détermine la valeur α et s qui minimise la fonction $\chi^2_{(i)}$:

$$\chi^2_{(i)} = \int_0^{r_{min}} [\Delta F_{(i)}(r)]^2\, \mathrm{d}r \tag{5.64}$$

La procédure est valide si α et s ce qui a été confirmé par nos tests ainsi que Eggert *et al.* (2002); Weck *et al.* (2013) Les valeurs α et ρ_0 sont déterminé simultanément en minimisant $\chi^2_{(i)}$. La convergence de cette procédure est rapide et permet de réduire fortement les oscillations à petit r dans la fonction $g_{mol}(r)$.

5.5 Sources d'erreur

Les sources d'erreur dans l'analyse des données liquides peuvent être multiples. La principale est l'effet de la troncature de Q_{max}. Les données obtenues en diffraction des rayons X sont souvent limitées par la taille des détecteurs. L'angle de détection est assez étroit ($\sim$ 30 °) contrairement aux détecteurs utilisés en diffraction des neutrons. De plus, la décroissance rapide du signal $I^{coh}(Q)$ et la rapide augmentation du facteur $1/f_e^2(Q)$ de l'équation (5.30), fait que le signal est très bruité à des hautes valeurs de Q. Ce bruit peut causer de très fortes oscillations vers le premier pic de $F(r)$.

La procédure itérative limite les oscillations mais parfois on a recours à des facteurs supplémentaires pour limiter ce problème. Les facteurs pouvant limiter les oscillations sont des facteurs d'amortissement et de lissage. Ces facteurs peuvent aider à masquer les oscillations parasites. Cependant, ils peuvent modifier fortement la forme de la fonction de distribution de paire et donc rendre son interprétation incertaine. Leur emploi est nécessaire mais on évitera des valeurs trop grandes. Pour résumé l'analyse des données de liquide, un organigramme est représenté sur la figure 5.2.

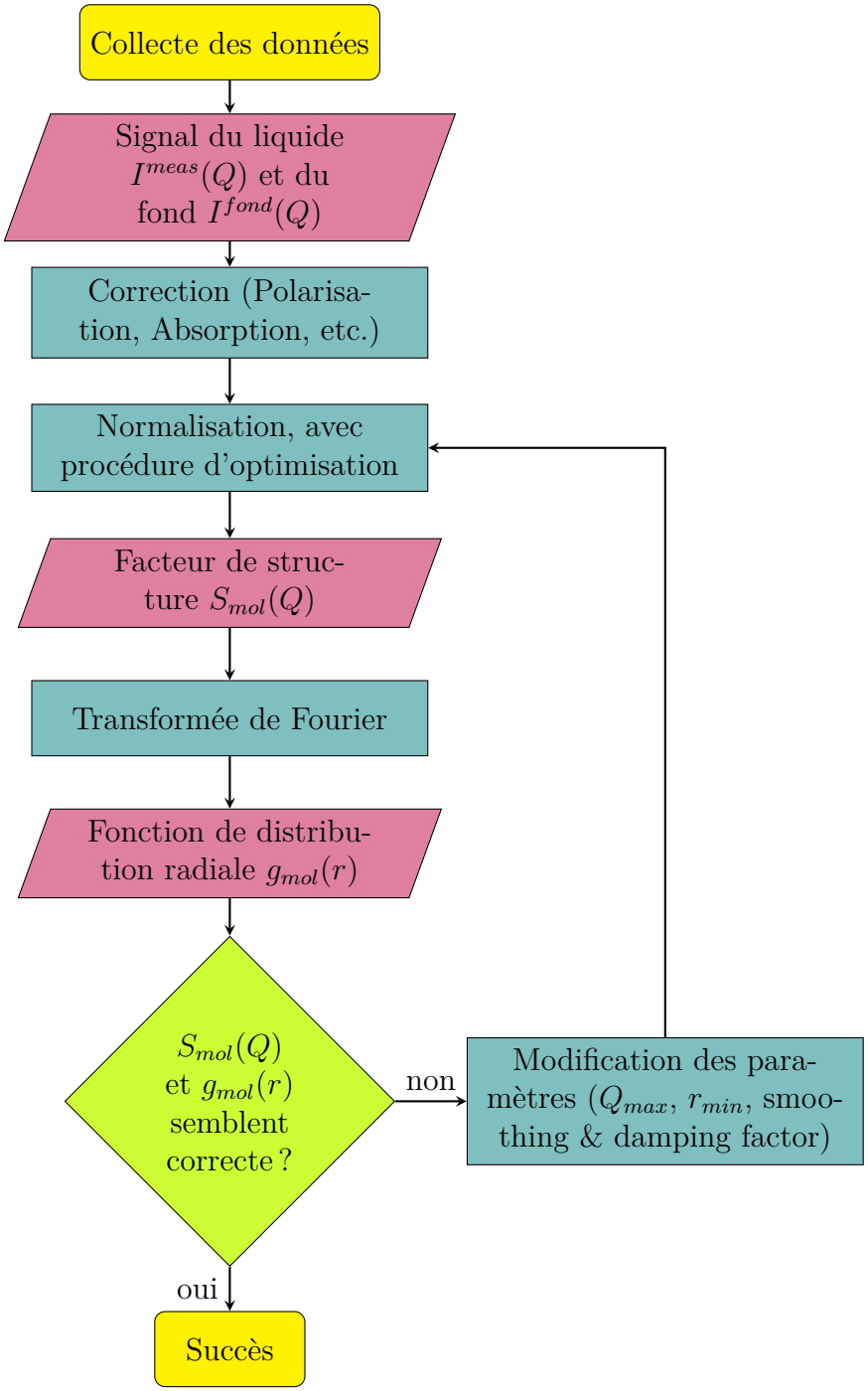


FIGURE 5.2 – Organigramme de l'analyse de structure des matériaux non-cristallins.

Bibliographie

Ashcroft N.W. & Langreth D.C. (**1967**a). Structure of binary liquid mixtures. I. *Physical Review*, 156(3), 685–692.

Ashcroft N.W. & Langreth D.C. (**1967**b). Structure of binary liquid mixtures. II. Resistivity of alloys and the ion-ion interaction. *Physical Review*, 159(3), 685–692.

Bhatia A.B. & Thornton D.E. (**1970**). Structural aspects of the electrical resistivity of binary alloys. *Physical Review B*, 2(8), 3004–3012.

Brown P.J., Fox A.G., Maslen E.N., O'Keefe M.A. & Willis B.T.M. (**2006**). Intensity of diffracted insities. In E. Prince, editor, *International tables for crystallography volume C : Mathematical, physical and chemical table*, volume C, pages 554–590. Springer Netherlands.

Debye P. (**1915**). Zerstreuung von Röntgenstrahlen. *Annalen der Physik*, 351(6), 809–823.

Eggert J.H., Weck G., Loubeyre P. & Mezouar M. (**2002**). Quantitative structure factor and density measurements of high-pressure fluids in diamond anvil cells by x-ray diffraction : Argon and water. *Physical Review B*, 65(17), 174105.

Faber T.E. & Ziman J.M. (**1964**). A theory of the electrical properties of liquid metals. *Philosophical Magazine*, 11(109), 153–173.

Hajdu F. (**1972**). Revised parameters of the analytic fits for coherent and incoherent scattered X-ray intensities of the first 36 atoms. *Acta Crystallographica Section A*, 28(3), 250–252.

Krogh-Moe J. (**1956**). A method for converting experimental X-ray intensities to an absolute scale. *Acta Crystallographica*, 9(11), 951–953.

Linstrom P.J. & Mallard W.G., editors (**2001**). *NIST Chemistry webBook ; NIST standard reference database No. 69*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD.

Norman N. (**1957**). The Fourier transform method for normalizing intensities. *Acta Crystallographica*, 10, 370–373.

Warren B.E. (**1969**). *X-ray diffraction*. Dover.

Weck G., Garbarino G., Ninet S., Spaulding D.K., Datchi F., Loubeyre P. & Mezouar M. (**2013**). Use of a multichannel collimator for structural investigation of low-Z dense liquids in a diamond anvil cell : validation on fluid H2 up to 5 GPa. *The Review of scientific instruments*, 84(063901), 1–8.

Weck G., Loubeyre P., Eggert J.H., Mezouar M. & Hanfland M. (**2007**). Melting line and fluid structure factor of oxygen up to 24GPa. *Physical Review B*, 76(5), 54121.

Résultats et Discussion

Chapitre 6

Structure of liquid ammonia at high pressures and temperatures

Structure of liquid ammonia at high pressures and temperatures

Jean-Antoine Queyroux,[1,*] Sandra Ninet,[1] Gunnar Weck,[2]
Gaston Garbarino,[3] Mohamed Mezouar,[3] and Frédéric Datchi[1,†]

[1] *Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), Sorbonne Universités - UPMC Univ. Paris 6, CNRS UMR 7590, IRD UMR 206, MNHN, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France*

[2] *CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France*

[3] *European Synchrotron Radiation Facility, Boîte Postale 220, 38043 Grenoble, France*

(Dated: November 3, 2017)

* jean-antoine.queyroux@protonmail.com

† frederic.datchi@impmc.upmc.fr

I. INTRODUCTION

At the fundamental level, a long-standing interest in ammonia arises from its ability to form hydrogen (H) bonds. The H-bond refers to the interaction between a hydrogen atom and a negatively polarized atom (the acceptor A), such that a bridge, noted D-H$\cdots$A, is formed between the atom to which the hydrogen is covalently bonded (the donor D) and the atom A. It is well known that the properties of water are determined by the O-H$\cdots$O H-bond. Without it, life as we know would be impossible: the melting and boiling points of H_2O would be more than 200 K lower. The hydrogen bonds are also responsible for the diversity of polymorphs known for water ice.

The H-bonds in NH_3 have been described as weaker and less directional than those formed by H_2O, and their relevance to explain the structural motifs formed by NH_3 molecules is disputed. In the gas phase, NH_3 has been found to be a good H-bond acceptor but a poor donor [1]. In the solid phase I, stable below 195 K at ambient P, the N atoms adopt a pseudo face-centered cubic (fcc) arrangement and each molecule has 12 neighbors in the first shell [2]. Among the latter, 6 are at a N–N distance of 3.375 Å and the 6 others are at 3.940 Å. Those at the shorter distances have been described as H-bonded to the central molecule, 3 as acceptor and 3 as donor. Contrary to water ice H-bonds, these bonds are non-linear (the bond angle is 160°) and weaker than in water ice –a single lone electronic pair is shared by 3 H-bonds, and their existence was actually questioned by Ref. [1]. However both high-resolution x-ray diffraction [3] and *ab initio* molecular dynamics (AIMD) calculations [4] show that the electron density distribution along the bond is consistent with H-bonding. It is more difficult to state on the presence of H-bonds in the plastic solids II and III, which occur at higher pressures along the melting line, due to their large orientational disorder. Above 3.6 GPa at 293 K, ammonia transforms to another proton-ordered phase, phase IV, whose structure was determined by neutron diffraction [5]. In this phase, the N atoms have a pseudo hexagonal close-packed arrangement, and as in phase I, 6 H-bonds may be assigned to each molecule. But in contrast to phase I, the three N–D$\cdots$H bonds are all different in length and angle. This asymmetry increases at higher pressure, in particular above the transition to the isosymmetric phase V, where the shortest and thus strongest H-bond becomes nearly linear at 178°, while the two others remain bent at 150° and 160° [6]. In summary the presence of H-bonds in the ordered solid phases is well established, but

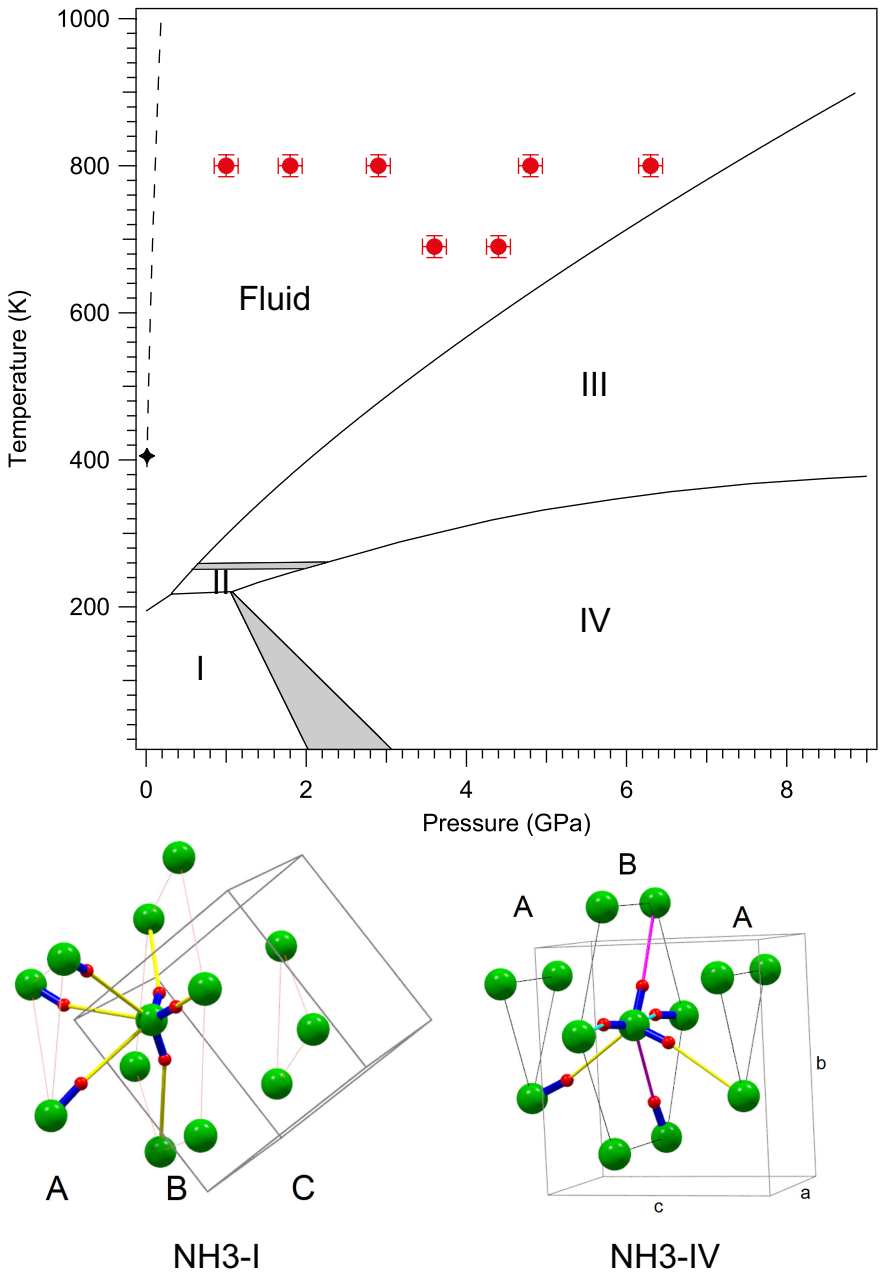


FIG. 1. (Top) Phase diagram of NH_3. Red circles show the P-T points where experimental data were taken, black star is the critical point and dashed line is the Frenkel line. (Bottom) Representation of the structures of NH_3-I and NH_3-IV. Dashed lines show hydrogen bonds.

unlike H_2O, they do not have a strong impact on the solid structures – except probably for imposing proton ordering, since all of them are close to compact molecular arrangements.

The situation is less clear-cut in the liquid phase. Evidence for hydrogen bonding have been obtained from neutron diffraction [7–10], elastic [11, 12] and inelastic X-ray scattering

[13] experiments, as well as from theoretical simulations [14–18]. The N-N radial distribution function at 277 K obtained by the x-ray diffraction experiment of Ref. [12] presents a maximum at 3.4 Å and a shoulder at 3.7 Å, which, by analogy with the solid phase I, may be interpreted as the respective signature of H-bonded and non-bonded contacts, and thus suggest a well-structured first shell. More recent neutron diffraction experiments and simulations found, however, that the liquid is much less structured. They indicate that an ammonia molecule forms on average ∼2 H-bonds with its neighbors. These H-bonded molecules appear on the N-H(D) radial distribution function as a shoulder at ∼0.25 nm of the strong oscillation peaked at ∼0.4 nm. Nevertheless, the spatial distribution of the nitrogen atoms shows that no extended H-bonded network exists in the ammonia liquid since the first solvation shell contains 12 to 13 molecules. Again, this is in sharp contrast with the case of liquid water where the solvation structure of a molecule is determined primarily by hydrogen bonding interactions.

Except for the recent work of Guthrie *et al.* [10], all previous experimental studies of the structure of liquid ammonia have been carried out at or near ambient pressure. For water, several neutron [19, 20] and x-ray diffraction experiments [21, 22] have been reported to pressures of several GPa. They showed that the density increase between ambient and 1 GPa has a large effect on the structure, disrupting the 3D network of H-bonds although preserving the tetrahedral H-bonding scheme around a given molecule. In ammonia, the comparison between the structure at ambient and 1 GPa did not show a strong difference in the short-range structure, however a substantial increase of the spatial correlations at large distance was found [10].

The purpose of the present study is to extend the experimental investigation to higher pressures in order to determine the structural evolution over a larger range of densities. To this end, we used recently developed techniques for the measurement of the structure of low-Z fluids in the diamond anvil cell by synchrotron x-ray diffraction [23], which have been successfully used in the recent past to study liquid hydrogen [24] and carbon dioxide [25]. Here we present experimental data for liquid ammonia obtained at 690 K and 800 K up to 6.3 GPa. The data is analyzed to extract both the x-ray molecular structure factor and radial distribution function. Experimental data are then compared to *ab initio* calculation performed in the same P-T range as experiments.

II. EXPERIMENTAL METHODS

A. Experiments

Ammonia samples (99.99%, Air Liquide) were loaded cryogenically into a membrane diamond anvil cell (DAC) equipped with diamond anvils of Boehler-Almax design [26], 300 μm culet size and 70° 4θ x-ray aperture. A rhenium foil of 0.2 mm thickness was used as gasket and pre-indented to 80 μm. To prevent any chemical reaction, the ammonia sample was separated from Re by a gold liner of thickness about 5 μm. The latter was also used as the *in situ* pressure sensor, using the equation of state of gold (EoS) from Ref. [27]. This EoS take into account the temperature dependance of the elastic properties of gold. The pressures obtained with other EoS [28–33] have deviations less than 0.5 GPa. The DAC was heated with a ring-shaped external resistive heater enclosing the DAC and temperatures were determined with a type-K thermocouple in contact with the diamond anvil. The estimated pressure and temperature uncertainties are 0.15 GPa and 15 K, respectively. Angular dispersive X-ray diffraction experiments were carried out at the ID27 beamline of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France). The x-ray beam of wavelength 0.3738 Å (33 KeV) was focussed to produce a spot size of 3×3 μm on the sample. A MAR345 image plate was used for detection. Diffraction patterns were integrated using the Dioptas software [34].

The main difficulty of present experiments is to extract the very weak coherent signal scattered by the sample from the incoherent (Compton) scattering originating from the 1.7 mm-thick diamond anvils. In order to reduce this background, a multichannel collimator (MCC) was used as described in Ref. [35]. The MCC is composed of two concentric sets of circular slits positioned between the sample and the image plate whose effect is to isolate a diffracting volume centered on the sample. The slits are carefully aligned to make their rotation center coincide with the sample. In order to cover all diffraction angles the MCC is rotated over the angular distance separating two adjacent slits during the collection. To further limit the parasitic noise coming from the experimental hutch, the MCC is enclosed by a lead cover extending up to the detector. The spatial selectivity of the slits increases with the diffraction angle and reduces the anvil contribution by a factor ∼100 at 20 nm^{-1} and ∼400 at 80 nm^{-1}. The disadvantage of the MCC is the loss of signal due to the absorption

by the slits and to their limited height which only covers 16° in the vertical direction. The acquisition time is thus increased relative to experiments without the MCC and was set here at 300 s. The background (empty cell) signal was measured at 300 K after pressure was released and the sample escaped from the gasket hole.

B. Data analysis

In order to process the measured intensity $I^{meas}(Q)$ and obtain a molecular structural factor $S_{mol}(Q)$ and a molecular radial distribution function $g_{mol}(r)$, we use the methodology presented in details in Eggert *et al.* [36] and Weck *et al.* [23], which we briefly recall below.

The measured signal can be written as follows:

$$I^{meas}(Q) = T^{DAC}(Q)T^{MCC}_{samp}(Q)I^{samp}(Q) + sI^{bkg}(Q) \tag{1}$$

where $T^{DAC}(Q)$ is the DAC transmission and $T^{MCC}_{samp}(Q)$ is the MCC transmission for the sample scattering. They are calculated analytically using the known geometry of the DAC and MCC, as explained in Weck *et al.* [23]. $I^{samp}(Q)$ is the total scattering from the sample, $I^{bkg}(Q)$ is the background signal originating mainly from the Compton scattering of the diamond windows, and s is the scale factor. The background contribution was obtained by measuring the scattered signal from the empty cell at the end of the experiment. $I^{samp}(Q)$, can be expressed as the sum of the coherent and incoherent scattering, $I^{coh}(Q)$ and $I^{incoh}(Q)$, respectively,

$$I^{samp}(Q) = \frac{1}{N\alpha}\left[I^{coh}(Q) + N\sum_p I^{incoh}_p(Q)\right] \tag{2}$$

where α is the normalization factor used to express the sample scattering in atomic units and I^{incoh}_p(Q) is the incoherent Compton scattering from atoms of type p in the sample computed using the analytic atomic formulas given by Hajdu [37]. The molecular structure factor is defined as:

$$S_{mol} \equiv \frac{I^{coh}(Q)}{NZ^2_{tot}f^2_e(Q)} \tag{3}$$

Where $f_e(Q)$ is an effective electronic form factor defined as $f_e(Q) = (f_N(Q)+3f_H(Q))/Z_{tot}$, where $f_N(Q)$ is the atomic form factor for N computed using the analytic atomic formulas

given by Hajdu [37] while the atomic form factor for H is directly calculated from theoretically exact expressions [38]. $S_\infty = (K_N + 3K_H^2)/Z_{tot}^2$, where K_X^2 $(X = N, H)$, is an average effective atomic number defined as the average over the integration Q-range of the functions $K_X(Q) = f_X(Q)/f_e(Q)$.

The molecular radial distribution function $g_{mol}(r)$ is then obtained by the inverse Fourier transform

$$F(r) \equiv 4\pi\rho[g_{mol}(r) - 1] \tag{4}$$

$$= \frac{2}{\pi}\int_0^\infty Qi(Q)\sin(Qr)dQ \tag{5}$$

where $i(Q) = S_{mol}(Q) - S_\infty$ and ρ is the average molecular density.

The normalization coefficient α is calculated according the Krogh-Moe [39] and Norman [40] method:

$$\alpha = Z_{tot}^2 \frac{-2\pi^2\rho + \int_0^{Q_{max}} [J(Q) + S_\infty]\, Q^2\, \mathrm{d}Q}{\int_0^{Q_{max}} \left[I^{samp}(Q)/f_e^2(Q)\right] Q^2\, \mathrm{d}Q} \tag{6}$$

where $J(Q) = \sum_p I_p^{incoh}(Q)/Z_{tot}^2 f_e^2(Q)$.

Initially, density ρ is not known and Eq. (6) is only exact when $Q_{max} = \infty$. This makes the determination of α somewhat uncertain. We also need to know the scale factor s with high precision. To determine α and s we therefore use a self-consistent procedure based on a method developed by Kaplow *et al.* [41] and refined in Ref. [36]. The idea is to remove the nonphysical oscillations in $F(r)$, dominant at low r, coming from errors in α and s. To this end, we use the fact that at for r values below the minimum *inter*molecular distance (noted r_{min}), $F(r)$ should match the theoretical form:

$$F^{theo}(r) = -4\pi\rho + F^{intra}(r)\,\text{for}\, r < r_{min} \tag{7}$$

where $F^{intra}(r)$ corresponds to the *intra*molecular contribution to $F(r)$. A frozen molecule formulation is chosen for $F^{intra}(r)$, which considers the molecule as a rigid body with a fixed (N,H) distance of 1.1024 Å and (H,H) distance of 1.6242 Å [42]. This approximation should be good enough in the pressure range of present experiments. The difference $\Delta F(r)$ between the initial $F(r)$ from Eq. (4) and $F^{theo}(r)$ is calculated and Fourier transformed to evaluate

the correction to $i(Q)$. The new $F(r)$ is then calculated using Eq. (4), and the procedure is iterated until convergence. As noted by Kaplow *et al.* [41] and Eggert *et al.* [36], ρ is an independent variable in this analysis with a direct influence on α and $\Delta F(r)$ so that ρ can be extracted by minimizing $\Delta F(r)$. The optimum value for the scale factor s can similarly be extracted. Thus ρ and s are varied to minimize $\Delta F(r)$ using a χ^2 figure of merit defined as $\chi^2 = \int_0^{r_{min}} [\Delta F(r)]^2 dr$. During this optimization, a damping function of the form $\exp(-AQ^2)$ is used in the Fourier transform to reduce the termination effects from the finite value of Q_{max}, whereas the final $S_{mol}(Q)$ and $g_{mol}(r)$ are calculated without the use of damping.

We also note that in order to determine the transmission of the sample scattering through the MCC, the knowledge of the sample thickness is required. This cannot be measured at present so it is taken as an additional fit parameter in the procedure [23].

Finally, in order to compare our $S_{mol}(Q)$ and $g_{mol}(r)$ with other experimental and theoretical data, we use the following relations:

$$S_{mol}(Q) = (K_N^2 S_{NN}(Q) + 9K_H^2 S_{HH}(Q) + 6K_N K_H S_{NH}(Q))/Z_{tot}^2 + S_\infty \tag{8}$$

$$g_{mol}(r) = \frac{K_N^2 g_{NN}(r) + 9K_H^2 g_{HH}(r) + 6K_N K_H g_{NH}(r)}{Z_{tot}^2} \tag{9}$$

where $S_{\alpha\beta}$ and $g_{\alpha\beta}$ are the partial structure factors and partial radial distribution functions (RDF), respectively. For $Q_{max} = 90$ nm^{-1}, $K_N = 8.4085$ and $K_H = 0.5305$, thus the respective contributions of $g_{NN}(r)$, $g_{NH}(r)$ and $g_{HH}(r)$ to $g_{mol}(r)$ are 70.7%, 26.8% and 2.5%.

C. *Ab initio* molecular dynamics

We conducted Born-Oppenheimer molecular dynamics simulations at 8 different densities using the PW code of the Quantum ESPRESSO package [43]. Most simulations used the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [44] exchange correlation functional with a plane wave energy cutoff of 800 eV, since PBE was found to provide very good agreement with experiment for the equation of state [45] and Raman modes [46] of solid ammonia at high pressure. We

also compared the PBE results to those obtained with the Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP) functional [47, 48] at three different densities (29, 35 and 39.4 molecules.nm^{-3}), as BLYP was found to agree well with the structural data of the ambient pressure liquid [15, 16]. Brillouin zone was sampled at the Γ point only.

A supercell containing 108 NH_3 molecules was used. The system was equilibrated at two different temperatures (690 and 800 K) and each pressure was run in the NVT ensemble with a Berendsen thermostat during 10 ps.

III. RESULTS & DISCUSSION

A. Experiments

In total, seven x-ray diffraction patterns of fluid NH_3 were collected from 1.0 to 6.3 GPa at 690 K and 800 K. At these $P - T$ condition, ammonia is in the supercritical state (the critical point of NH_3 is at 11.3 MPa, 405.5 K). To determine whether the data set crosses the Frenkel line delimiting the nonrigid (or gas-like) from the rigid (or liquid-like) states [49], we estimated the latter using the sound-velocity minimum criterion and the temperature dependence of the sound velocity from the Nationnal Institute of Standards and Technology database [42], as in Trachenko *et al.* [50]. As can be seen in Fig. 1, the Frenkel line pressure remain below 0.11 GPa for $T < 800$K, thus all data points correspond to liquid-like states.

Fig. 2 illustrates the raw signal obtained from a sample of fluid NH_3 at 4.3 GPa, 790 K obtained with and without the MCC. It can be observed that without the MCC, the signal of liquid ammonia cannot be distinguished from that of the empty cell above 30 nm^{-1}, while with the MCC, the signal stands above the background up to $\sim$70 nm^{-1}. Nonetheless, the use of the MCC introduces parasitic oscillations due to mechanical imperfections of the MCC, which become more and more visible with increasing Q as the liquid signal becomes very weak. These oscillations are only partly removed when subtracting the empty cell contribution, thus in order to reduce their effects on the data treatment, such as artificial ripples in the radial distribution function, the sample scattering intensity is smoothed using a cubic spline smoothing routine which allows the amount of smoothing to vary as a function of Q [51].

The procedure outlined above to process the raw data requires to fix some parameters

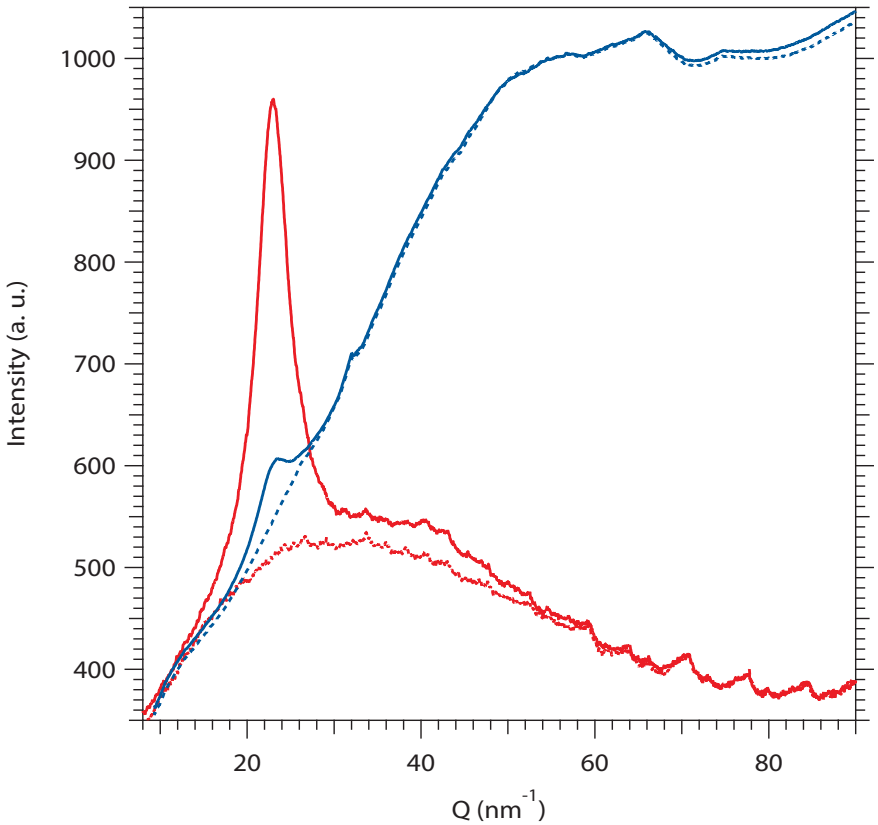


FIG. 2. Integrated X-ray diffraction patterns from a NH_3 fluid sample at 4.3 GPa, 690 K, with and without the MCC. The red and blue solid lines are patterns obtained respectively with and without the MCC. The red and blue dashed lines are the respective patterns from the empty cell with and without MCC. The intensities for the patterns obtained without MCC have been divided by 20 to scale with those measured with the MCC.

(Q_{max}, r_{min}, smoothing and damping factors), while the others are obtained from the optimization process (scale factor s and normalization factor α, sample thickness s_{th}). There are no absolute criterion for the choice of the fixed parameters, we thus select values based on a critical examination of the effects of varying these parameters within reasonable ranges. One of the most critical parameter is the maximum Q value, Q_{max}, to which the data is used. Although experimental data were collected up to 100 nm^{-1}, the rapidly signal-to-noise ratio imposed to set Q_{max} to a lower value. We found here that the best compromise was obtained by setting Q_{max} at 90 nm^{-1}, except for the lowest density data (1 GPa, 800 K) where Q_{max} was set at 65 nm^{-1}.

The optimum values of ρ and s obtained by the minimization of the low-r oscillations in

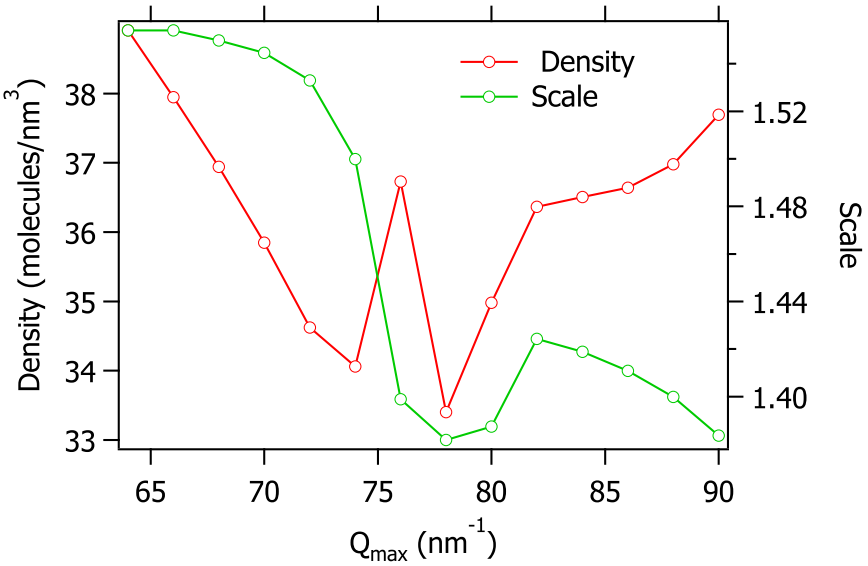


FIG. 3. Optimum density and scale factor for ammonia at 4.8 GPa and 800 K as a function of Q_{max}. The average density is 36.3 ± 1.5 molecules.nm^{-3}.

$F(r)$ are also sensitive to Q_{max}. For our final ρ, we report the average values obtained by varying Q_{max} in a range where $S_{mol}(Q)$ and $g_{mol}(r)$ are well behaved, and use the standard deviations as error bars. The variation of the number density and scale factor when Q_{max} is varied between 64 and 90 nm^{-1} is shown in Fig. 3 for the pattern at 4.8 GPa and 800 K. The average value at this pressure is 36.3 ± 1.5 molecules.nm^{-3}.

The number density obtained for the complete data set is plotted against pressure in Fig. 4. In the range of present experiment, the density continuously increases by 57% from 24.6±1.1 to 38.7±1.6 molecules/nm^3. To our knowledge, there is no other reported experimental data in the literature in this $P-T$ range. We thus compare our experiments to semi-empirical EOS, on one hand, and to the results of our AIMD simulations, on the other hand. The first semi-empirical EOS which we examined is that of Tillner-Roth *et al.* [52], since this EoS is nowadays considered as the reference EOS for liquid NH_3. It is based on the parametrization of the free energy using a large set of experimental data for the thermodynamic properties of liquid ammonia up to 1 GPa and 720 K. The second one is from the recent work of Jahangiri and Behnejad [53] and is based on a model developed by Song and Mason [54] using the statistical-mechanical perturbation theory of hard spheres. The latter EoS was found to fairly agree with the AIMD results of Bethkenhagen *et al.* [55] up to 20 GPa, 3000 K, and predict a less compressible liquid than the Tillner-Roth

et al. [52] 's EoS, the difference between the two reaching 3 molecules.nm^{-3} at 7 GPa. Our experimental densities are in very good agreement with the EoS of Tillner-Roth *et al.* [52] up to $\sim$ 4 GPa, then we find higher densities by up to 1 molecules.nm^{-3} at 6.3 GPa, but this difference remains within the experimental uncertainties. By contrast, the densities given by the EoS of Jahangiri and Behnejad [53] are too low and the difference with our data exceeds the error bars. This is consistent with the fact that the AIMD densities of Bethkenhagen *et al.* [55] also underestimates the experimental values. By contrast, our AIMD simulations using the PBE functional predict too high densities at low pressures but the agreement with experiment improves with pressure. This is consistent with the good agreement observed between DFT calculations of the EoS of solid NH_3 using PBE [45]. We finally note that the AIMD simulations with the BLYP functional give higher pressures than PBE at a given density and the resulting $P-\rho$ data closely follows the EoS of Tillner-Roth *et al.* [52] in the covered $P-T$ range.

The evolution of $S_{mol}(Q)$ with pressure is shown in Fig. 5(a). At all pressures, the molecular structure factor of fluid NH_3 is dominated by a first diffraction peak (FDP) located at 21 nm^{-1} at 1 GPa, 800 K, followed by broad oscillations. The main effects of increasing pressure is to sharpen the diffraction peaks, increase their intensity and shift them to higher Q. The maximum value of the FDP varies from 1.36 to 2.06 (+51%) and shifts in Q by 13.3% from 1 to 6.3 GPa. Fig. 5(a) also shows the $S_{mol}(Q)$ of liquid ammonia at 273 K close to the saturation pressure ($\rho = 22.6$ molecules/nm^3), which was calculated using Eq. 8 and the partial structure factors reported by Ricci *et al.* [9]. There is a good correspondance between this $S_{mol}(Q)$ and the one we determined at 1 GPa, 800 K ($\rho = 24.6 \pm 1.1$ molecules/nm^3), except that the latter has broader peaks, which is likely due to the effect of the higher temperature. The shape of $S_{mol}(Q)$ is at first glance, very similar to that of a liquid with weak orientational correlations such as H_2[24], N_2 [56, 57] and O_2 [57, 58]. In such liquids it is empirically found that the position of the maximum of the FDP, Q_M is related to the density ρ through the relation $Q_M \simeq 4.4(4\pi\rho/3)^{1/3}$ [59], and thus $(Q_M/Q_{M0})^3 \simeq \rho/\rho_0$ where Q_{M0} and ρ_0 correspond to a reference state. In Fig. 5(c), we plot $(Q_M/Q_{M0})^3$ as a function of ρ/ρ_0, using the data of Ricci *et al.* [9] at 273 K, 0.483 MPa as the reference state. It can be seen that these two quantities are linearly related in liquid ammonia, but the slope of 0.76(1) is lower than 1, thus indicating that liquid NH_3 somewhat differs from a simple liquid. It can also be noticed that the Q_M^3 data fall on the same line, irrespective of the

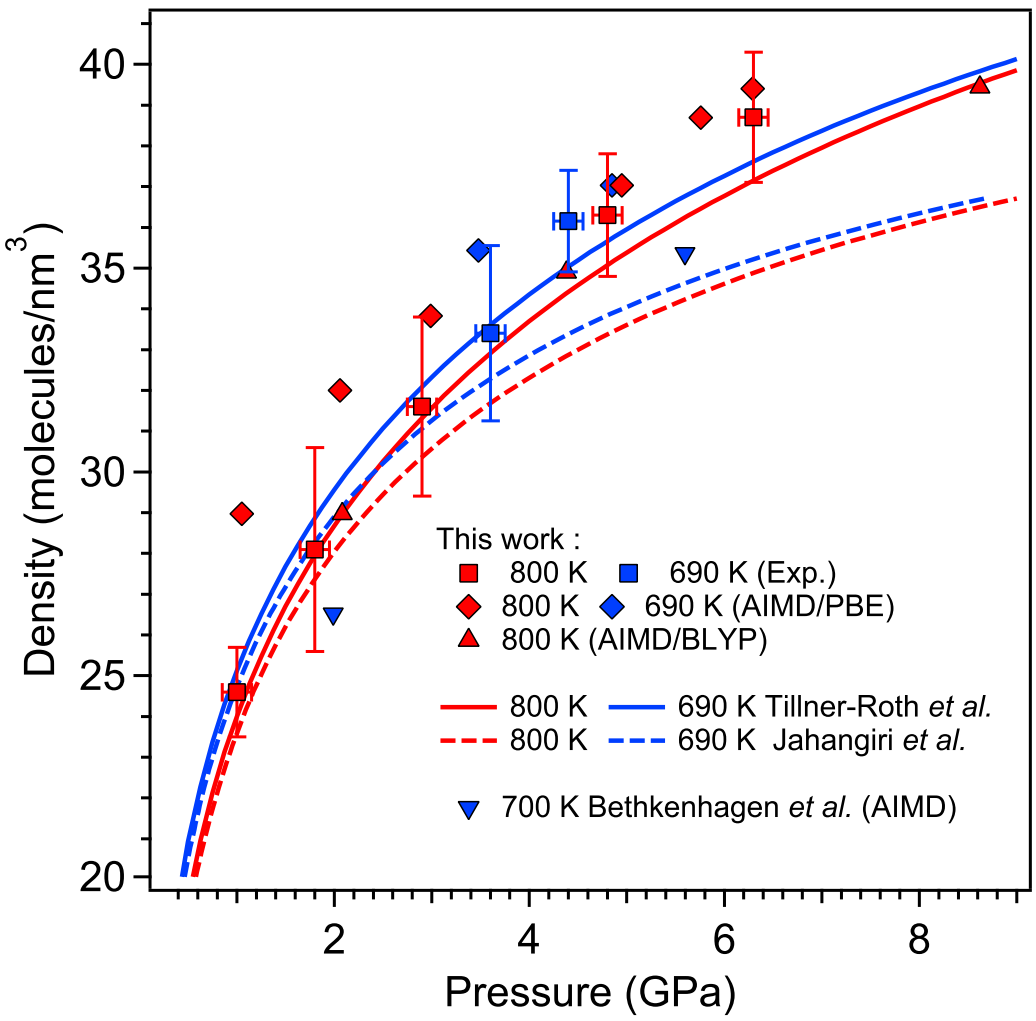


FIG. 4. Evolution with pressure of the density of liquid ammonia. Red and blue colours are for $T = 800$ K and $T = 690$ K, respectively. Squares are experimental data, lozenges are from AIMD simulations with the PBE functional, and up-triangles are from AIMD simulations with the BLYP functional. The straight and dashed lines are the densities obtained with the EoS of Tillner-Roth *et al.* [52] and Jahangiri and Behnejad [53], respectively. Blue down triangles are taken from the AIMD simulations of Bethkenhagen *et al.* [55] at 700 K.

temperature, and are thus primarily dependent on density.

Figure 5b shows the evolution of $g_{mol}(r)$ with pressure. The first peak in $g_{mol}(r)$ at ~ 0.1 nm corresponds to the intramolecualr N-H peak and is fixed by our data analysis. Its broadening is entirely due to the truncation of the Fourier transform at Q_{max} and can thus serve as a measure of the experimental resolution. The H-H intramolecular peak at

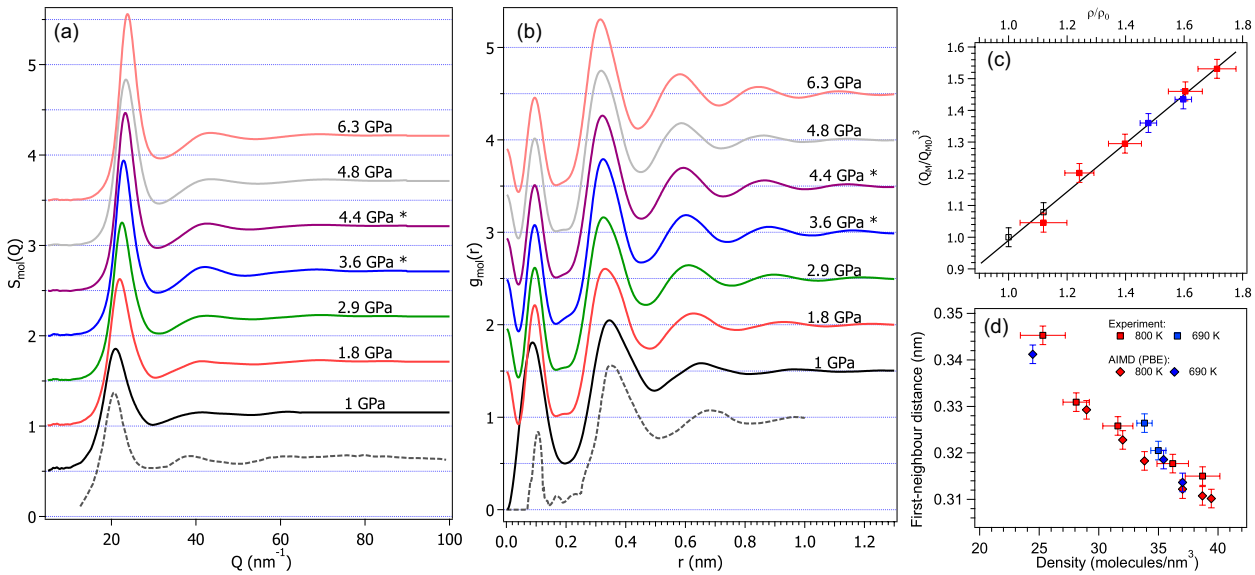


FIG. 5. Experimental results from the present x-ray diffraction study of liquid NH_3. Panels (a) and (b) show respectively the molecular structure factor and radial distribution functions obtained at the indicated pressures. The curves are offset by 0.5 for clarity. The temperature was 800 K except for the patterns labelled by the * symbol, for which temperature was 690 K. The dashed lines are $S_{mol}(Q)$ and $g_{mol}(r)$ calculated using the experimental data from Ricci *et al.* [9] at 273 K and 0.483 MPa. the Panel (c) shows $(Q_M/Q_{M0})^3$ as a function of ρ/ρ_0, where Q_M is the position of the main diffraction peak, ρ is the liquid density, $Q_{M0} = 20.65$ nm^{-1} and $\rho_0 = 22.6$ molecules/nm^3 correspond to the values of liquid ammonia at 273 K and 0.483 MPa reported by Ricci *et al.* [9]. Filled and open squares are experimental data from the present work and Ref. [9], respectively. Blue and red are for $T = 690$ K and $T = 800$ K, respectively. The solid line is a linear fit to the data. Panel (d) shows the first-neighbor distance as a function of density, determined as described in the text. Squares are present experimental data, and lozenges are from AIMD simulations with the PBE functional.

0.16 nm cannot be observed, most likely because it is too weak. Similarly as $S_{mol}(Q)$, the shape of $g_{mol}(r)$ is not much affected by pressure in the range of present experiments, the main effects being again a sharpening and intensification of the oscillations as they move to lower r. Consistently, we find a good correspondence between the $g_{mol}(r)$ of Ricci *et al.* [9], calculated using Eq. 9, with our lowest density data. A noticeable difference can however be observed in the low-r part which is more structured in Ricci *et al.* [9]'s data, which we believe is due to the lower resolution of our data (see also the comparison with AIMD simulations

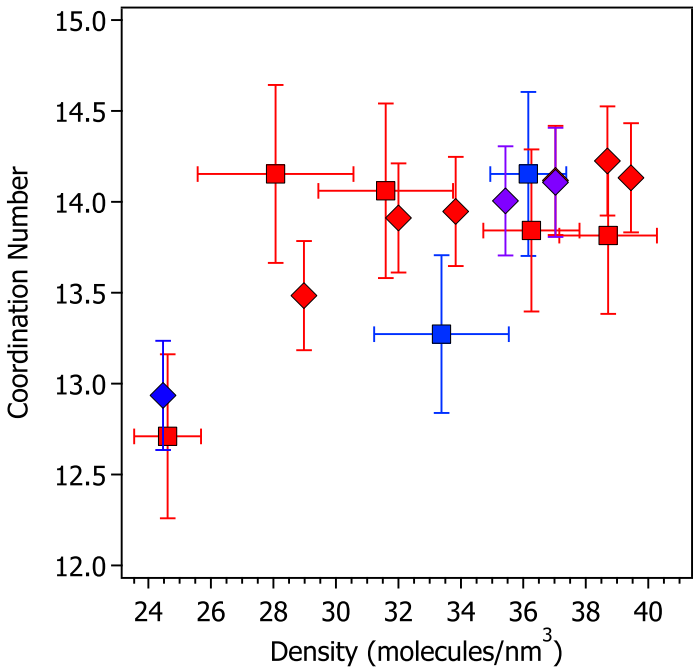


FIG. 6. Evolution with density of the coordination number in liquid NH_3. Squares and lozenges represent experimental and AIMD results, respectively. Red and blue are for $T = 800$ K and 690 K, respectively.

below). The present x-ray data also confirm the absence of the oscillations at 0.37 nm and 0.46 nm reported by Narten [12] which were not observed in the neutron diffraction studies [7–10].

The position of the first intermolecular peak approximately gives the distance between first neighbours, and is plotted versus density in Fig. 5(d). This distance varies from 0.345 to 0.315 nm over the experimental pressure range. The ratio between the positions of the first and the second peak are 2 and 1.8 for the lowest and the highest pressure reached in this experiment, respectively. These values characterize a liquid without extended preferential orientation, which is consistent with the observations made above.

Figure 6 shows the evolution of the average coordination number of ammonia molecules with density. This quantity was determined by integrating $4\pi r^2 \rho g_{mol}(r)$ up to the first minimum of $g_{mol}(r)$. Using our AIMD simulations, we checked that the difference in coordination number obtained by using $g_{mol}(r)$ instead of $g_{NN}(r)$ is below +6%. It is seen that the coordination number slowly increases with density, going from 12.7 to 14.1. These numbers are similar to those found earlier in the neutron diffraction studies (14 in Ricci *et al.* [9]) and

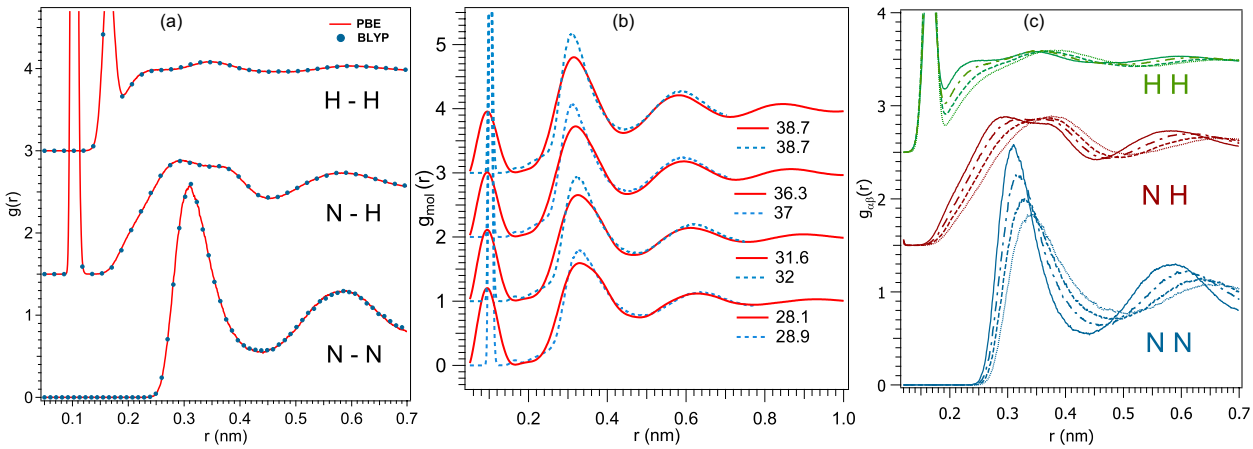


FIG. 7. Results from AIMD simulations. (a) Comparison between the NN, NH and HH partial RDFs obtained using either the PBE or BLYP functional at the fixed density of 39.4 molecules/nm^3 and 800 K. Offsets of 1.5 and 3 are applied to NH and HH distributions respectively (b) Comaparison between the experimental (red solid lines) and theoretical (blue dashed lines) $g_{mol}(r)$ at close densities. The ρ values in molecules/nm^3 are indicated for each curve. The theoretical $g_{mol}(r)$ were obtained with the PBE functional. Curves are offset by 1. (c) Evolution with density of the theoretical partial RDFs. The dotted, dashed, dot-dashed and solid lines correspond to ρ values of 24.5, 29, 33.8 and 39.4 molecules/nm^3, respectively. Offsets of 1.5 and 2.5 are applied for NH and HH distributions, respectively.

suggest a close packing of molecules at all pressures.

Our experimental data thus suggest that the structure of liquid NH_3 is weakly affected by pressure. Unfortunately, the interpretation of the data in terms of structure is limited because $g_{mol}(r)$ is a weighted sum of three partial RDFs (Eq. 9) which cannot be extracted from a single diffraction pattern. In the following, we compare our experimental data to AIMD simulations and use the latter to obtain greater details on the liquid structure.

We first start by comparing the AIMD predictions for the partial RDFs using the PBE functional, on one hand, and the BLYP functional, on the other hand. This is illustrated in Fig. 7(a) for the highest density of our data set, ρ=39.4 molecules/nm^3, and for T = 800 K. We find an almost exact correspondence between the two sets of partial RDFs. These two functionals thus give identical results in terms of liquid structure at a given density, however the predicted pressure is higher (8.6 GPa) for BLYP than for PBE (6.3 GPa). Next, we compare the experimental $g_{mol}(r)$ with the simulated ones, calculated with the help of Eq. 9.

This is shown in Fig. 7(b) for four simulation runs at densities close to experimental ones. There is a fair agreement between the experimental and theoretical $g_{mol}(r)$ over the probed range of densities: the peak positions are well reproduced, as well as the amplitude of the second oscillation. The first peak is smaller and broader in the experimental data, which we think is due, at least in part, to the low Q_{max} truncation, and thus limited resolution of the experimental data. Indeed the same effects were previously observed in the x-ray study of water [21, 36]. A noticeable feature is that the non-zero intensity between ~ 0.18 and ~ 0.22 nm, which, as seen later on, is assigned to NH and HH contributions, is observed in both experimental and theoretical $g_{mol}(r)$. Due to the limited size of the simulation box, the theoretical $g_{mol}(r)$ only extends to 0.7 nm, which was found insufficient to determine meaningful $S_{mol}(Q)$ by inverse Fourier transform. This prevents a direct comparison with the experimental $S_{mol}(Q)$ which do not suffer from the "Q_{max} problem". The good agreement between simulations and experiments also concerns the density evolution of the first-neighbor distance and coordination number, as seen in Fig. 5(d) and Fig. 6.

The present AIMD simulations enable to access the evolution of the partial (or site-site) RDF with density which are shown in Fig. 7(c). Like $g_{mol}(r)$, to which it contributes by $\sim 70\%$, $g_{NN}(r)$ presents a first peak which is unstructured and has a similar shape as encountered in simple compact liquids. There is, however, a noticeable asymmetry on the high-r side at low density, which tends to decrease as the peaks sharpen and move to lower r with pressure. More interesting is the evolution of the NH distribution. At low density, the latter displays a first intermolecular peak with little structure, but on increasing density, several humps appear and the peak seems to be composed of at least three different contributions at $r \simeq 0.21$, 0.29 and 0.37 nm. Turning to $g_{HH}(r)$, the first intermolecular peak seems to present a bimodal distribution at all densities, and the effect of increasing pressure, apart from the general shift, is to increase the intenisty of the low-r contribution. These results suggest that, despite the compact nature of the first-neighbour solvation shell, the H distribution around nitrogen atoms are not isotropic and that orientational correlations exist.

We recall that the presence of H-bonded molecules in the low-pressure, low-temperature liquid was inferred by the presence of a pronounced shoulder in the neutron-derived $g_{NH}(r)$ at $r \simeq 0.235$ [9]. In Fig. 8, we compare the experimental partial RDFs of NH_3 at 273 K, 0.483 MPa determined by Ricci *et al.* [9] to the AIMD simulations of Boese *et al.* [16] at

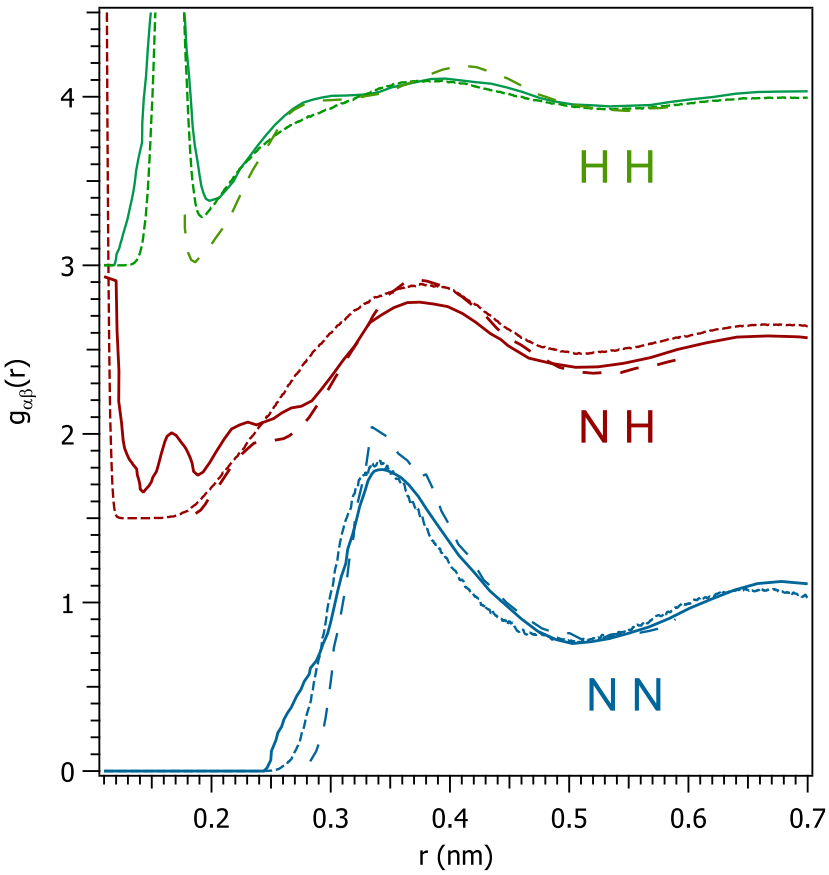


FIG. 8. Partial RDFs of liquid ammonia at low density. The solid, dashed and dotted lines are, respectively, the experimental data of Ricci *et al.* [9] at 273 K, 0.483 MPa, the AIMD simulations of Boese *et al.* [16] with the BLYP functional at the same P, T conditions, and our AIMD simulations at 24.5 molecules/nm^3, 700 K using the PBE functional.

the same thermodynamic conditions, on one hand, and to our own simulations at the lowest density (24.5 molecules/nm^3) at 700 K, on the other hand. The simulations of Boese *et al.* [16] used the BLYP functional and reproduced fairly well the experimental RDFs, except for slight difference in amplitudes. In particular, the shoulder at ~ 0.235 nm is present in the NH distribution. Our simulations used the PBE functional, but as seen above, we found no difference between the RDFs produced with the PBE and BLYP functionals. It can be seen that at the higher temperature of our simulations, the shoulder is absent, but the total width of the first intermolecular peak is very similar. This indicates that H atoms which form H-bonds to the central molecules cannot be distinguished from those which do not, which is probably linked to a shorter lifetime of the bond in the higher temperature liquid.

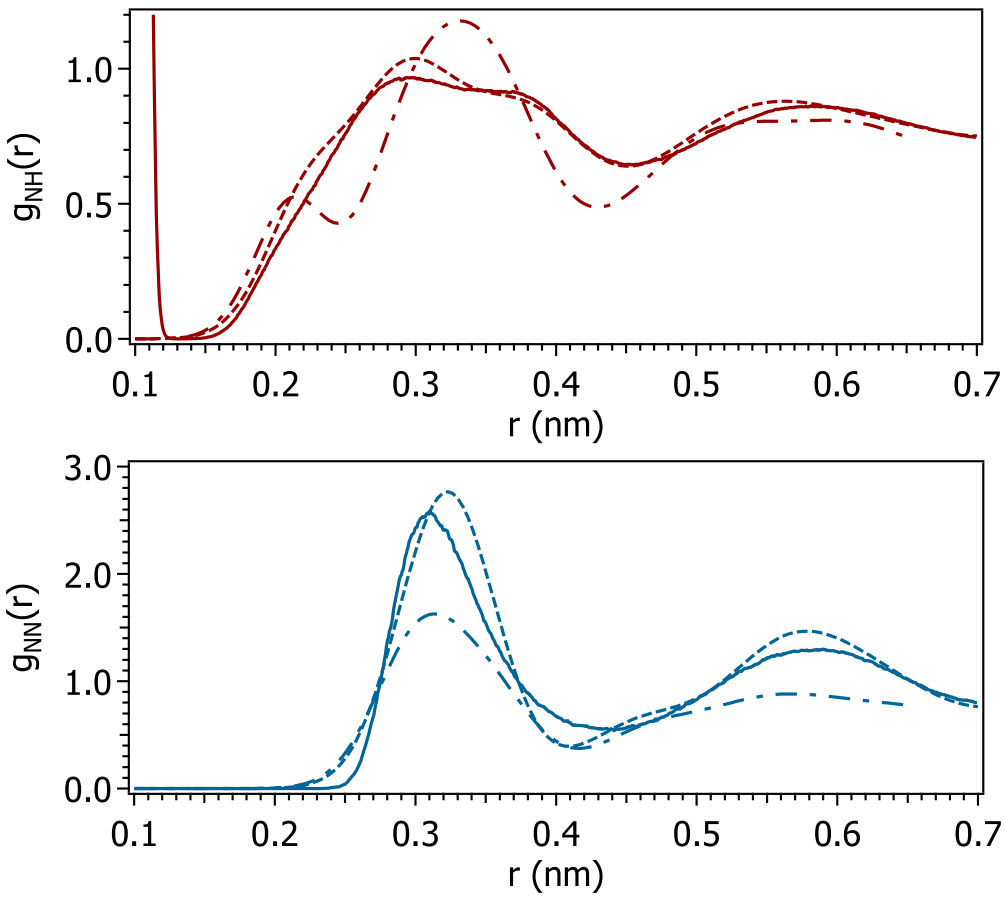


FIG. 9. Comparison between the partial $g_{NN}(r)$ (bottom) and $g_{NH}(r)$ (top) of the AIMD-simulated liquid at 39.4 molecules/nm^3, 800 K (solid lines) and the simulations based on Gaussian distributions around crystalline positions. The dotted line is for phase IV at 6.5 GPa, 300 K [46] and the dot-dashed line is for phase I at ambient P and 2 K [2]. The r-scales were adjusted to match the density of the liquid, with a factor of 0.926 for solid I and 1.03 for solid IV.

The integration of $g_{NH}(r)$ from 0.19 to 0.26 nm, as done by Ricci *et al.* [9], gives an average number of H bonds of ∼1.5 per molecule, instead of ∼2 at 273 K.

The shape of the NH distribution found at the highest density (39.4 molecules/nm^3) is sensibly different from the ones at low density, as well as from Ricci *et al.* [9]'s $g_{NH}(r)$ at 273 K. The low-r shoulder assigned to H-bonded H atoms is recovered, but remains less marked than in the liquid at 273 K. The integration of $g_{NH}(r)$ up to 0.235 nm gives an average of 2 H bonds per molecule at this density, which is the same as for the low-T liquid, showing that the number of H-bonds per molecule is not much sensitive on density. Compared to the $g_{NH}(r)$ at 273 K, the first intermolecular NH peak differs by the presence

of two humps instead of one. At these P-T conditions, the liquid is close to the freezing point and it may be instructive to compare the local structure of the liquid to that of the solid phase. To do so, we simulated "liquid" radial distribution functions starting from the atomic positions of the crystal and applying artificial disorder using Gaussian distributions, as done in Zeng *et al.* [60]. The RDFs are calculated according to the following relation:

$$4\pi r^2 \rho g_{\alpha\beta}(r) = \sum_i \frac{N_i}{\sqrt{2\pi}\sigma_{\alpha\beta}} \exp(-\frac{(r - r_{i,\alpha\beta})^2}{2\sigma_{\alpha\beta}}) \tag{10}$$

where N_i is the number of atoms of type β at distance $r_{i,\alpha\beta}$ of atom α, and $\sigma_{\alpha\beta}$ is the standard deviation from the atomic position. The latter parameter is calculated using the form $\sigma_{\alpha\beta} = k_{\alpha\beta}\sqrt{r_{i,\alpha\beta}}$ where $k_{\alpha\beta}$ is a fixed parameter controlling the amount of "disorder" and was set to 0.18. ρ was also ajusted to match the value of the liquid distributions at $r \sim 0.7$ nm. For the sake of comparison, we performed these calculations for phase IV, using the structural parameters at 6.5 GPa, 300 K [6], and for phase I at ambient pressure, 2 K [2]. We did not select phase III because its orientational disorder does not allow to assign specific positions to H atoms. The results are compared to the $g_{NN}(r)$ and $g_{NH}(r)$ distributions of the liquid at 39.4 molecules/nm^3 in Fig. 9. The r-scales have been adjusted so that they correspond to the same density as the liquid. While there are obvious differences between the liquid RDFs and those simulated using the crystalline structures, it appears that a closer match is obtained when using the structural form of phase IV. In particular, the three humps in the first intermolecular peak of $g_{NH}(r)$ is also found with phase IV, while a sinlge hump with a low-r shoulder is obtained with phase I, which in turn is closer to that of the low-temperature, low-pressure liquid. The main difference between the two solids is that the nitrogen positions are nearby those of a face-centered cubic (fcc) solid in phase I, while they are close to a hexagonal close-packed (hcp) solid in phase IV. This comparison, while very qualitative, might thus indicate that the short-range structure of the high-density liquid is closer to hcp while that of the low-density liquid is closer to fcc.

IV. CONCLUSION

In this paper, we have reported the first, to our knowledge, structural data on liquid ammonia above 1 GPa and up to 6.3 GPa at 800 K, using synchrotron x-ray diffraction in a diamond anvil cell. In this $P - T$ range, liquid ammonia is found stable and experience a

density increase of 57 %. The present experiments made use of advanced filtering techniques enabling to reject a large part of the background scattering from the diamond anvils. This was found crucial in order to extract high-quality data for the x-ray molecular structure factor up to 90 nm^{-1}, from which the x-ray molecular radial distribution function was obtained. The present study also enabled to estimate the density of liquid NH_3 in a range where no experimental data existed.

The shapes of $S_{mol}(Q)$ and $g_{mol}(r)$ were found to little vary with density in the experimental range, and are found similar to that of liquids with weak orientational correlations between molecules. The coordination number varies from 12.7 to $\sim$ 14, which is typical of compact liquids. In order to obtain more details of the structure, AIMD simulations using either the PBE or BLYP functional were performed. These two functionals are found to give identical results in terms of radial distribution functions at a given density, but BLYP gives higher pressure values than PBE. A good agreement is observed between the simulated and experimental $g_{mol}(r)$, first-neighbor distance and coordination number at the same density. The most significant effect of the density increase is seen on the NH distribution, which displays a first intermolecular peak with no apparent structure at low density while three separate humps appear at high density. The signature of H-bonds is more difficult to observe than for the liquid at low temperature, but the integration of the NH distribution over the range of expected H-bond distances gives on average from 1.5 to 2 H bonds, in accordance with the low T liquid. The comparison with simulated "liquid" distributions based on the atomic positions in phase IV and I could suggest that the arrangements of the N atoms in the high-density liquid is closer to hcp, while that of the low-density liquid is closer to fcc.

The present data should be useful to benchmark theoretical models of ammonia in the 10 GPa, 1000 K range. Experimentally, the extension of the present work to higher pressures would be very interesting as theoretical studies [55, 61] indicate major transformations in the liquid phase above $\sim$ 20 GPa, where molecules start to dissociate. Although x-ray diffraction only allows accessing the total radial distribution functions, such a radical change in the liquid should be easily observed.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge the ESRF for provision of beam time under Long-Term Project HD-463 and the Agence Nationale de la Recherche for financial support under grant ANR 13-BS04-0015 (MOFLEX).

---

[1] D. Nelson Jr., G. Fraser, and W. Klemperer, Science **238**, 1670 (1987).

[2] J. W. Reed and P. M. Harris, The Journal of Chemical Physics **35**, 1730 (1961).

[3] R. Boese, N. Niederprüm, D. Bläser, A. Maulitz, M. Y. Antipin, and P. R. Mallinson, J. Phys. Chem. B **101**, 5794 (1997).

[4] A. D. Fortes, J. P. Brodholt, I. G. Wood, and L. Vočadlo, Journal of Chemical Physics **118**, 5987 (2003).

[5] J. S. Loveday, R. J. Nelmes, W. G. Marshall, J. M. Besson, S. Klotz, and G. Hamel, Physical Review Letters **76**, 74 (1996).

[6] S. Ninet, F. Datchi, S. Klotz, G. Hamel, J. S. Loveday, and R. J. Nelmes, Physical Review B **79**, 8 (2009).

[7] P. Chieux and H. Bertagnolli, The Journal of Chemical Physics **88**, 3726 (1984).

[8] T. Bausenwein, H. Bertagnolli, A. David, K. Goller, H. Zweier, K. Tödheide, and P. Chieux, The Journal of Chemical Physics **101**, 672 (1994).

[9] M. A. Ricci, M. Nardone, F. P. Ricci, C. Andreani, and a. K. Soper, The Journal of Chemical Physics **102**, 7650 (1995).

[10] M. Guthrie, C. a. Tulk, J. Molaison, and a. M. dos Santos, Physical Review B **85**, 184205 (2012).

[11] R. F. Kruh and J. I. Petz, The Journal of Chemical Physics **41**, 890 (1964).

[12] A. H. Narten, The Journal of Chemical Physics **66**, 3117 (1977).

[13] P. Giura, R. Angelini, F. Datchi, G. Ruocco, and F. Sette, The Journal of Chemical Physics **127**, 084508 (2007).

[14] W. L. Jorgensen and M. Ibrahim, Journal of the American Chemical Society **102**, 3309 (1980).

[15] M. Diraison, G. J. Martyna, and M. E. Tuckerman, The Journal of Chemical Physics **111**, 1096 (1999).

[16] A. D. Boese, A. Chandra, J. M. L. Martin, and D. Marx, Journal of Chemical Physics **119**, 5965 (2003), arXiv:0306154 [physics].

[17] A. Tongraar, T. Kerdcharoen, and S. Hannongbua, The Journal of Physical Chemistry A **110**, 4924 (2006).

[18] E. A. Orabi and G. Lamoureux, Journal of Chemical Theory and Computation **9**, 2035 (2013).

[19] a.K. Soper, Chemical Physics **258**, 121 (2000).

[20] T. Strässle, a. Saitta, Y. Godec, G. Hamel, S. Klotz, J. Loveday, and R. J. Nelmes, Physical Review Letters **96**, 67801 (2006).

[21] G. Weck, J. H. Eggert, P. Loubeyre, N. Desbiens, E. Bourasseau, J.-B. Maillet, M. Mezouar, and M. Hanfland, Physical Review B **80**, 180202 (2009).

[22] Y. Katayama, T. Hattori, H. Saitoh, T. Ikeda, K. Aoki, H. Fukui, and K. Funakoshi, Physical Review B **81**, 14109 (2010).

[23] G. Weck, G. Garbarino, S. Ninet, D. K. Spaulding, F. Datchi, P. Loubeyre, and M. Mezouar, The Review of scientific instruments **84**, 1 (2013).

[24] G. Weck, G. Garbarino, P. Loubeyre, F. Datchi, T. Plisson, and M. Mezouar, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **91**, 1 (2015).

[25] F. Datchi, G. Weck, A. M. Saitta, Z. Raza, G. Garbarino, S. Ninet, D. K. Spaulding, J.-A. Queyroux, and M. Mezouar, Physical Review B **94**, 1 (2016).

[26] R. Boehler and K. De Hantsetters, High Pressure Research **24**, 37 (2004).

[27] O. L. Anderson, D. G. Isaak, and S. Yamamoto, Journal of Applied Physics **65**, 1534 (1989).

[28] J. C. Jamieson, J. N. Fritz, and M. H. Manghnani, in *High-pressure research in Geophysics*, edited by S. Akimoto and M. H. Manghnani (Springer Netherlands, 1982) pp. 27–48.

[29] S. H. Shim, T. S. Duffy, and K. Takemura, Earth and Planetary Science Letters **203**, 729 (2002).

[30] T. Tsuchiya, Journal of Geophysical Research **108**, 1 (2003).

[31] Y. Fei, A. Ricolleau, M. Frank, K. Mibe, G. Shen, and V. B. Prakapenka, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **104**, 9182 (2007).

[32] P. I. Dorogokupets and A. Dewaele, High Pressure Research **27**, 431 (2007).

[33] M. Yokoo, N. Kawai, K. G. Nakamura, K. I. Kondo, Y. Tange, and T. Tsuchiya, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **80**, 1 (2009).

[34] C. Prescher and V. B. Prakapenka, High Pressure Research **7959**, 223 (2015).

[35] G. Weck, G. Garbarino, S. Ninet, D. Spaulding, F. Datchi, P. Loubeyre, and M. Mezouar, Review of Scientific Instruments **84** (2013), 10.1063/1.4807753.

[36] J. H. Eggert, G. Weck, P. Loubeyre, and M. Mezouar, Physical Review B **65**, 174105 (2002).

[37] F. Hajdu, Acta Crystallographica Section A **28**, 250 (1972).

[38] R. F. Stewart, E. R. Davidson, and W. T. Simpson, The Journal of Chemical Physics **42**, 3175 (1965).

[39] J. Krogh-Moe, Acta Crystallographica **9**, 951 (1956).

[40] N. Norman, Acta Crystallographica **10**, 370 (1957).

[41] R. Kaplow, S. L. Strong, and B. L. Averbach, Physical Review (1965).

[42] P. J. Linstrom and W. G. Mallard, eds., *NIST Chemistry webBook; NIST standard reference database No. 69* (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 2001).

[43] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal **21**, 395502 (2009), arXiv:0906.2569.

[44] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Physical Review Letters **77**, 3865 (1996), arXiv:0927-0256(96)00008 [10.1016].

[45] F. Datchi, S. Ninet, M. Gauthier, a. Saitta, B. Canny, and F. Decremps, Physical Review B **73**, 174111 (2006).

[46] S. Ninet, F. Datchi, A. Saitta, M. Lazzeri, and B. Canny, Physical Review B **74**, 104101 (2006).

[47] A. D. Becke, Physical Review A **38**, 3098 (1988), arXiv:PhysRevA.38.3098 [10.1103].

[48] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Physical Review B **37**, 785 (1988), arXiv:PhysRevA.38.3098 [10.1103].

[49] V. Brazhkin, Y. Fomin, a. Lyapin, V. Ryzhov, and K. Trachenko, Physical Review E **85**, 31203 (2012).

[50] K. Trachenko, V. V. Brazhkin, and D. Bolmatov, Phys. Rev. E **89**, 032126 (2014).

[51] C. H. Reinsch, Numerische Mathematik **10**, 177 (1967).

[52] R. Tillner-Roth, F. Harms-Watzenberg, and H. D. Baehr, in *DKV - Tagungsbericht* (DKV, 1993) p. 67.

[53] S. Jahangiri and H. Behnejad, Journal of Molecular Liquids **222**, 733 (2016).

[54] Y. Song and E. A. Mason, The Journal of Cheminade Physics **91**, 7840 (1989).

[55] M. Bethkenhagen, M. French, and R. Redmer, The Journal of chemical physics **138**, 234504 (2013).

[56] A. H. Narten, E. Johnson, and A. Habenschuss, J. Chem. Phys. **73**, 1248 (1980).

[57] L. Temleitner, L. Pusztai, and Y. Akahama, Physical Review B , 1 (2008).

[58] G. Weck, P. Loubeyre, J. H. Eggert, M. Mezouar, and M. Hanfland, Physical Review B **76**, 54121 (2007).

[59] A. B. Bhatia and N. H. March, Physics and Chemistry of Liquids **13**, 313 (1984).

[60] Y. Zeng, G. Fagherazzi, F. Pinna, S. Polizzi, P. R. a, and M. Signoretto, J. Non-Cryst. Solids **155**, 259 (1993).

[61] C. Cavazzoni, G. L. Chiarotti, S. Scandolo, E. Tosatti, M. Bernasconi, and M. Parrinello, Science (New York, N.Y.) **283**, 44 (1999).

Chapitre 7

Melting curve and chemical stability of ammonia at high pressure : a combined x-ray diffraction and Raman study

Melting curve and chemical stability of ammonia at high pressure: a combined x-ray diffraction and Raman study

Jean-Antoine Queyroux,[1,*] Sandra Ninet,[1] Gunnar Weck,[2] Gaston Garbarino,[3] Thomas Plisson,[2] Mohamed Mezouar,[3] and Frédéric Datchi[1,†]

[1] *Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), Sorbonne Universités - UPMC Univ. Paris 6, CNRS UMR 7590, IRD UMR 206, MNHN, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France*

[2] *CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France*

[3] *European Synchrotron Radiation Facility, Boîte Postale 220, 38043 Grenoble, France*

(Dated: November 3, 2017)

* jean-antoine.queyroux@impmc.upmc.fr

† frederic.datchi@impmc.upmc.fr

I. INTRODUCTION

Ammonia has a significant abundance in the outer solar system and, together with water and methane, is thought to be a major component of the ice layer of the giant icy planets Neptune and Uranus, of large satellites such as Titan and Ganymede, and of some recently discovered exoplanets such as GJ 436b or HAT-P-11b [1–5]. Depending on the size of these bodies, the pressure at the bottom of the ice layer may range from a few to several hundreds of GPa, which makes the knowledge of the properties of these ices, such as the melting curve, equation of state and chemical stability, over a broad range of pressure, important input for modelling the icy planets.

The presently accepted phase diagram of ammonia is shown in Fig. 1. Below 4 GPa, three different structures have been experimentally evidenced. In increasing order of temperature these are the proton-ordered cubic solid I [6–8], the plastic hexagonal close-packed solid II [9] and the plastic face-centered cubic solid III [10]. From 4 to $\sim$ 60 GPa, the solid is either in the proton-ordered orthorhombic solid IV at low temperature [11] –which transforms to the isosymetric V above 12 GPa, or phase III at high temperature. All these phases are molecular solids. Recent works have shown that above 120 to 150 GPa at 300 K, the molecular solid V becomes unstable and NH_3 transforms into an ionic structure of orthorhombic symmetry composed of NH_2^- and NH_4^+ ions [12, 13]. A second non-molecular phase has been evidenced at P-T conditions beyond 57 GPa-710 K, which is a superionic conductor [14]. In the latter, protons rapidly diffuse through the orthorhombic lattice of nitrogen atoms via jumps along the N-H$\cdots$N hydrogen bonds. The existence of this superionic solid was previously predicted by ab initio molecular dynamics simulations [15] above $\sim$1200 K, but the more recent theoretical studies of Ref. 14 and 16 are fully consistent with the experimental transition line.

The properties of the ammonia fluid have been so far mainly explored by shock-wave experiments which reported pressure-compression and electrical conductivity data in the range $\sim$2-65 GPa, 1100-4600 K [17–21]. As for water, the electrical conductivity of fluid ammonia increases rapidly with the shock pressure up to 30 GPa and then saturates at about 20 $\Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1}$ at 60 GPa. This was interpreted as resulting from a rapid ionization of the fluid with pressure and temperature increase. The AIMD simulations of Cavazzoni *et al.* [15] support the presence of this ionic fluid above 50 GPa and 2000 K, and predict the

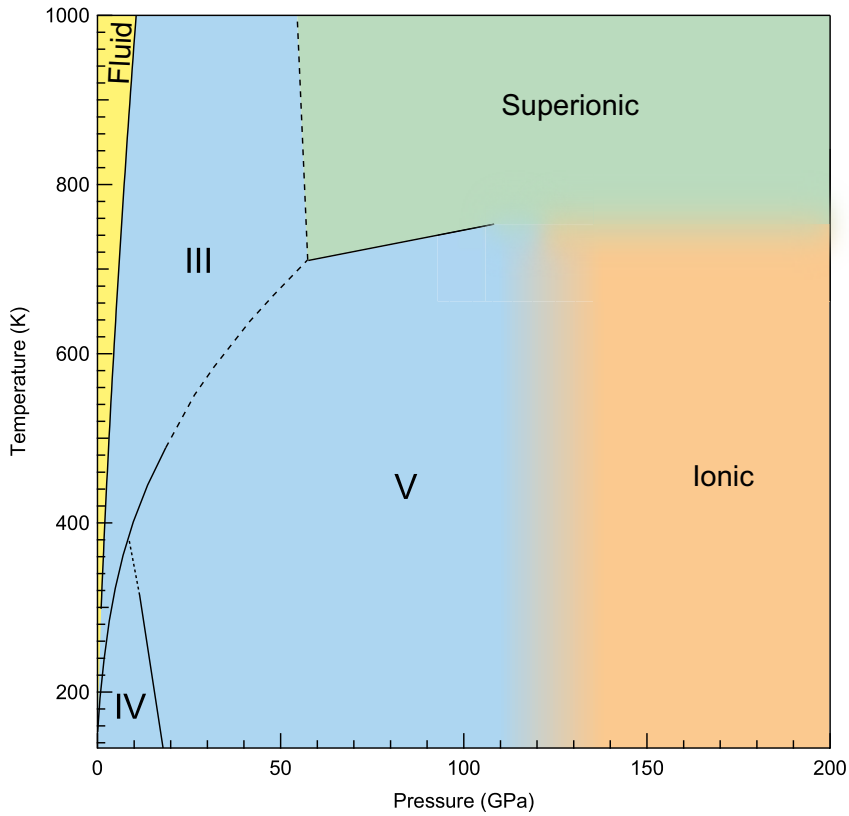


FIG. 1. Phase diagram of ammonia. The yellow and blue regions correspond, respectively, to the molecular fluid and the molecular solid phases composed of NH_3 units. The orange region represents the stability domain of the ionic phase reported by Ninet *et al.* [12], and the green region, that of the superionic phase according to Ninet *et al.* [14]. The blurred coloured zones indicate incertain transition lines.

closure of the electronic band gap at 300 GPa and ∼5500 K. Recent simulations performed by Bethkenhagen *et al.* [16] predict three distinct fluid domains: a molecular NH_3 fluid ($P < 25$ GPa and $T < 3500$ K), a fluid dominated by the presence of diatomic H_2 and N_2 forming from the dissociation of NH_3 ($P < 20$ GPa and $3500 < T < 5500$ K) and a non-molecular fluid refered as "dissociated" NH_3 but whose composition was not clearly defined ($20 < P < 350$ GPa and $2500 < T < 10000$ K).

There exists only few experimental investigations of the melting curve of ammonia above 300 K. In 1980, Hanson and Jordan [22] reported measurements up to 373 K and 2 GPa. In 2008, Ninet and Datchi [23] extended the determination to 9 GPa and 900 K using resistive heating in a diamond anvil cell (DAC). The melting temperature was found to increase in a monotonous fashion with pressure, and to follow a power law of the Simon-Glatzel type,

typical for weakly-bonded molecular systems. In 2012, Ojwang *et al.* [24] reported melting points up to 60 GPa using the laser-heated DAC. According to this study, the melting temperature reaches a maximum of about 2000 K at 37 GPa and then decreases. This turnover of the melting line was not expected from the results of AIMD simulations [15, 16], which in turn predict a sharp increase of the slope of the melting line beyond the triple point joining NH_3-III, the superionic solid and the liquid. Ojwang *et al.* [24] also reported previously unobserved solid phases of NH_3 when quenched from high temperatures, and found that NH_3 is chemically unstable at high P-T and partly dissociates into N_2 and H_2.

In this work, we used the CO_2 laser-heated DAC technique combined with *in situ* Raman spectroscopy and x-ray diffraction to investigate the melting line, solid structures and chemical stability of ammonia up to pressures of 40 GPa and temperatures of 3000 K. Unlike in Ojwang *et al.* [24], the ammonia samples here are directly heated by the CO_2 laser, thus preventing from chemical reactions that may occur when using a metallic absorber. We also used advanced filtering techniques for x-ray diffraction in the DAC which enables detecting small amount of liquid signal and thus better constraining melting temperatures. Our x-ray based melting points of NH_3 agree well with the extrapolation of the melting data of Ninet and Datchi [23] and do not present the turnover reported by Ojwang *et al.* [24]. We also do not find evidence for the solid structures observed by Ojwang *et al.* [24] upon quenching from high temperatures. On the other hand, we confirm the partial dissociation of ammonia into N_2 and H_2 at high T, which is found more pronounced at pressures below 10 GPa.

II. METHODS

Ammonia samples (99.99%, Air Liquide) were loaded cryogenically into a membrane diamond anvil cell using Boehler-Almax designed diamond anvils of 200 μm and 300 μm culets and 70° x-ray aperture. A Rhenium foil of 0.2 mm thickness was used as gasket and was indented to a thickness of 25 to 40 μm before drilling holes of $\sim$ 100 μm. To prevent from chemical reaction between the sample and the Re gasket, the hole was lined by a gold ring of thickness about 5 μm. This gold liner was also used for pressure measurements in the x-ray diffraction experiments. No thermal insulation layer was used between the diamond anvils and the ammonia sample, here again to prevent from chemical reactions.

Angular dispersive x-ray diffraction experiments were performed at the ID27 beamline

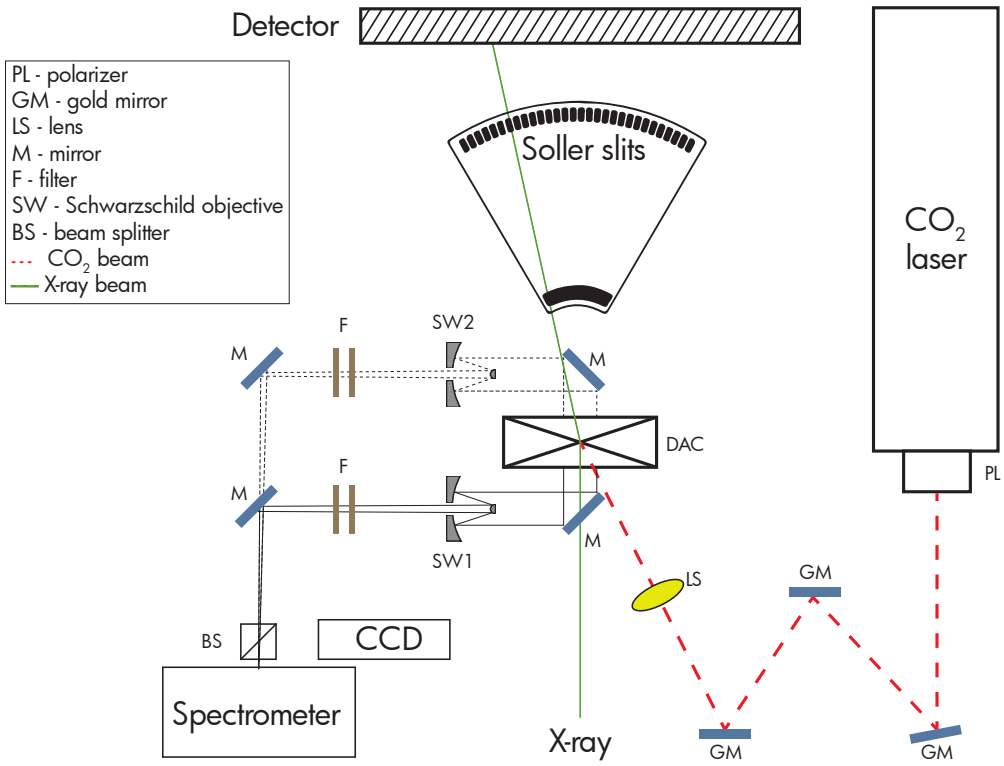


FIG. 2. Schematic of the experimental setup at the ID27 beamline of the ESRF. The sample is heated from one side by a CO_2 laser(λ = 10.6 μm). To fine-tune the laser power, a polariser is used. A ZnSe lens produces a heating spot of about 40 μm, which is 10 times as large as the width of the x-ray beam. The temperature is measured by pyrometry using reflective objectives. The MCC is interposed between the sample and the detector to filter out a large part of the Compton scattering from the diamond anvils.

of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France), and Raman scattering experiments were performed at the CEA laboratory. The set-ups for laser heating and temperature measurements are very similar for both experiments. In particular both setups enables to determine the temperature at the same time as the x-ray or Raman signal collection is made. A sketch of the experimental setup used at ID27 is shown in Fig. 2.

The ammonia samples were heated by a 200 W CO_2 laser (model f201 by Synrad) focussed by a ZnSe lens to a spot of about 40 μm. Ammonia directly absorbs the 10.6 μm of the CO_2 laser, thus no metallic absorber is needed as opposed to lasers emitting at 1 μm. As a matter of fact, tests performed using a YAG laser and absorbers made of boron-doped diamond and platinum showed that ammonia either react with the absorber, in the case of

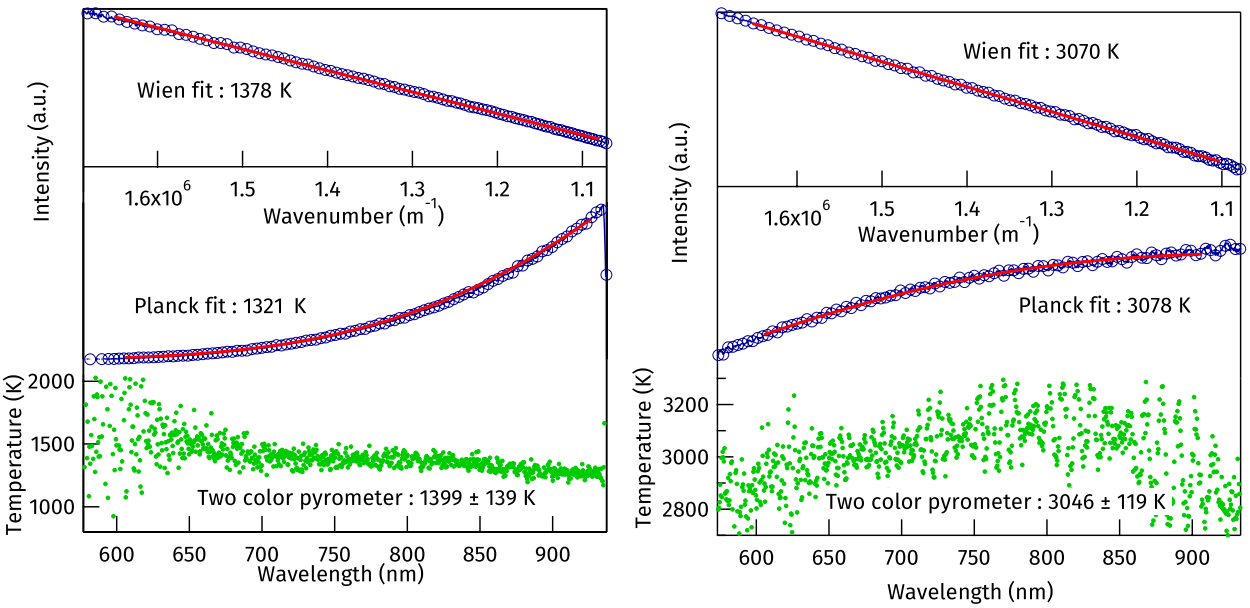


FIG. 3. Examples of measured thermal emission spectra from ammonia samples. The blue circles are experimental data, and the red line are fits to either the Wien (top) or the Planck (middle) distributions. The green dots show the two-color temperature as defined in Ref. [25]. The best-fit temperature in each case is indicated. The temperatures reported in this study are those obtained from the Planck distibution and the error bars are taken from the two-color distribution.

B-doped diamond, or more easily dissociates, as in the case of Pt. The CO_2 laser power can be adjusted in 0.5% increment using the laser control unit. At ID27, a polarizer was installed at the exit port of the laser for a finer control of the output power. Temperature was determined by pyrometry. The thermal radiation emitted from a 3 μm-diameter area at the center of the laser-heated spot is collected by achromatic Schwarzschild objectives and spectrally analyzed. The typical exposure time ranged from 100 ms at 3000 K to 30 s at 1300 K. The spectra were fit using a Planck distribution between 600 and 900 nm [25]. Fig. 3 shows typical examples of temperature measurements. Data points with poor quality fits due to a setup misalignment were rejected. Pressure was determined from the volume measurement of gold using the equation of state of Anderson *et al.* [26] before and after each heating run, and the difference was included in error bars. No correction for thermal pressure has been made. No other pressure calibrant was used to avoid chemical reaction with NH_3.

At ID27, the x-ray beam of wavelength 0.3738 Å was focussed to a spot of 3×3 μm

FWHM. To make sure that the x-ray and temperature diagnostics are made on the same part of the sample, particular attention was paid to position the x-ray beam and the input pinhole of the spectrometer for temperature measurement at the center of the heating spot. The diffracted signal was collected by a bidimensional MAR CCD detector and calibration was performed with a CeO_2 NIST standard. The 2D images were integrated with the Dioptas software [27]. For light compounds like ammonia in the DAC, a large part of the scattered x-rays comes from the incoherent Compton scattering coming from the diamond anvils. This large background makes it very difficult to observe the broad and very weak scattered signal from liquid ammonia. To filter out the diamond Compton contribution, we used a multichannel collimator system (MCC) as described in Refs. [28, 29]. This device spatially isolates a diffracted volume centered on the sample using two concentric sets of slits positioned between the sample and the detector. The spatial selectivity of the slits is better at larger diffraction angles, thereby the Compton scattering from the diamond anvils is significantly reduced but not entirely removed. The counterpart of using the MCC is a signal loss, and the typical exposure time was 300 s.

Raman spectra were measured using the 488 nm radiation of an Ar-Kr laser and a 0.5 m focal length spectrograph equipped with 600 and 1200 lines/mm gratings. The laser beam was focussed to a spot of about 2 µm by a 20× Mitutoyo microscope objective and carefully positioned at the center of the heating spot. The backscattered light is collected by the same objective and spatially filtered by confocal optics in order to select the light coming from the focal spot of the objective. Raman shifts down to 10 cm^{-1} could be scanned thanks to the use of Bragg Notch filters (Optigrate). The calibration of the spectrometer was performed using the spectral lines of a neon lamp. The CO_2 heating laser enters from the opposite side of the Raman optics at an incidence angle of 25°. Temperature is measured using the same reflective optics as at ID27. As for x-ray experiments, no pressure calibrant was loaded with the sample and pressure was determined from the Raman shift of the diamond anvil culet using the average pressure of calibration of Refs. [30–33].

III. RESULTS

A. X-ray diffraction experiments

Nine different samples were used for x-ray diffraction experiments which covered the pressure range from 12 to 60 GPa and the temperature range from 900 to 4000 K. At each pressure, the sample was first annealed to $\sim$ 2000 K before collecting data in order to stabilize the pressure. The temperature was then increased in several steps at which diffraction patterns were measured. During these measurements the heating spot remained stable and far from the sample edges to avoid any risk of chemical reaction between NH_3 and the gasket. At room temperature the diffraction patterns only contained Bragg reflections from the $P2_12_12_1$ solid phases IV and V, as expected. Additional Bragg peaks from phase III were observed as soon as the CO_2 laser was turned on, as the temperature of the heating spot rose above the IV-III transition line which is below 650 K for $P < 40$ GPa [14]. The persistence of phase IV/V Bragg peaks comes from the axial thermal gradient: since no thermal insulation is used between the diamond anvils and the sample, the part of the sample in contact with the diamonds is colder than the central region.

The melting criterion was the appearance upon temperature increase of a diffuse scattering ring in the x-ray 2D image coming from the liquid part of the sample, which appears as a broad oscillation on the 1D integrated pattern (see Fig. 4a and 4b). The diffuse ring appears more clearly after subtraction of a x-ray pattern collected below the melting temperature, as this removes the non-filtered Compton contribution from both the diamond anvils and the sample. Examples of such 2D images collected above and below melting are shown in Fig. 5a and 5b, respectively, and the respective integrated patterns are presented in Fig. 5c. We note that bumps of similar shape as the liquid signal may appear on the integrated pattern close to melting due to the thermal diffuse scattering of the solid, so the examination of the 2D image is critical to clearly identify melting. Above the melting temperature, the liquid signal increases with temperature as a consequence of the growing amount of melted sample in the heating spot. The Bragg spots from the solid phases IV/V and III remain present due to the axial thermal gradient described above (see Fig. 6). The melting temperature was defined as the average between the lowest temperature at which the liquid signal was observed and the highest temperature at which only solid diffraction

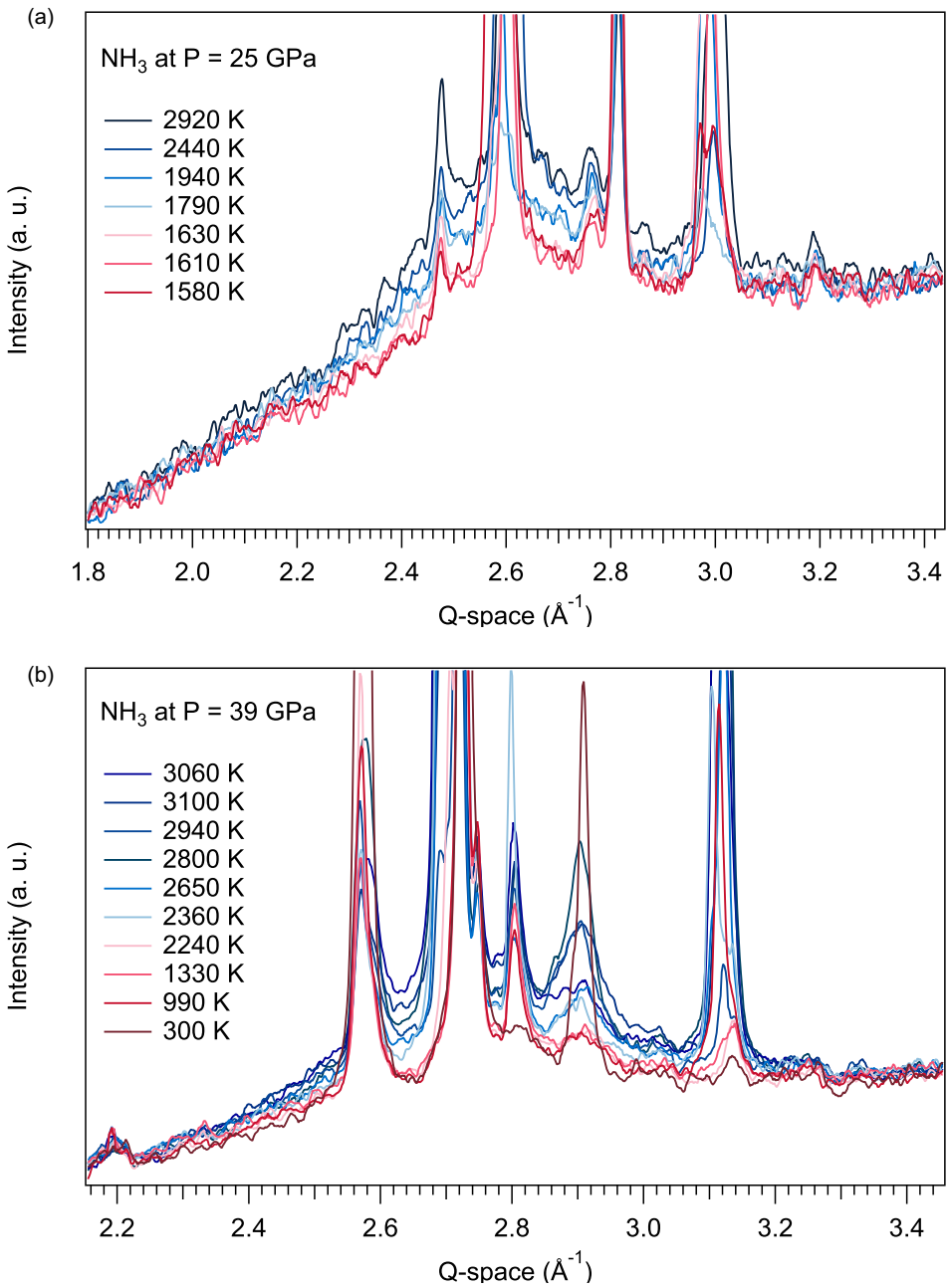


FIG. 4. Diffraction patterns from NH_3 samples at (a) 25 GPa and (b) 39 GPa. The shades of red and blue represent the patterns below and above the melting temperature, respectively.

is observed. The error bars include both the temperature interval within which melting is observed and the uncertainties in temperature measurements.

In total, we have measured 7 melting points up to 39 GPa which are plotted in the phase diagram of Fig. 7, together with the previous melting data of Ninet and Datchi [23] and Ojwang *et al.* [24]. Within uncertainties, our melting points agree very well with the

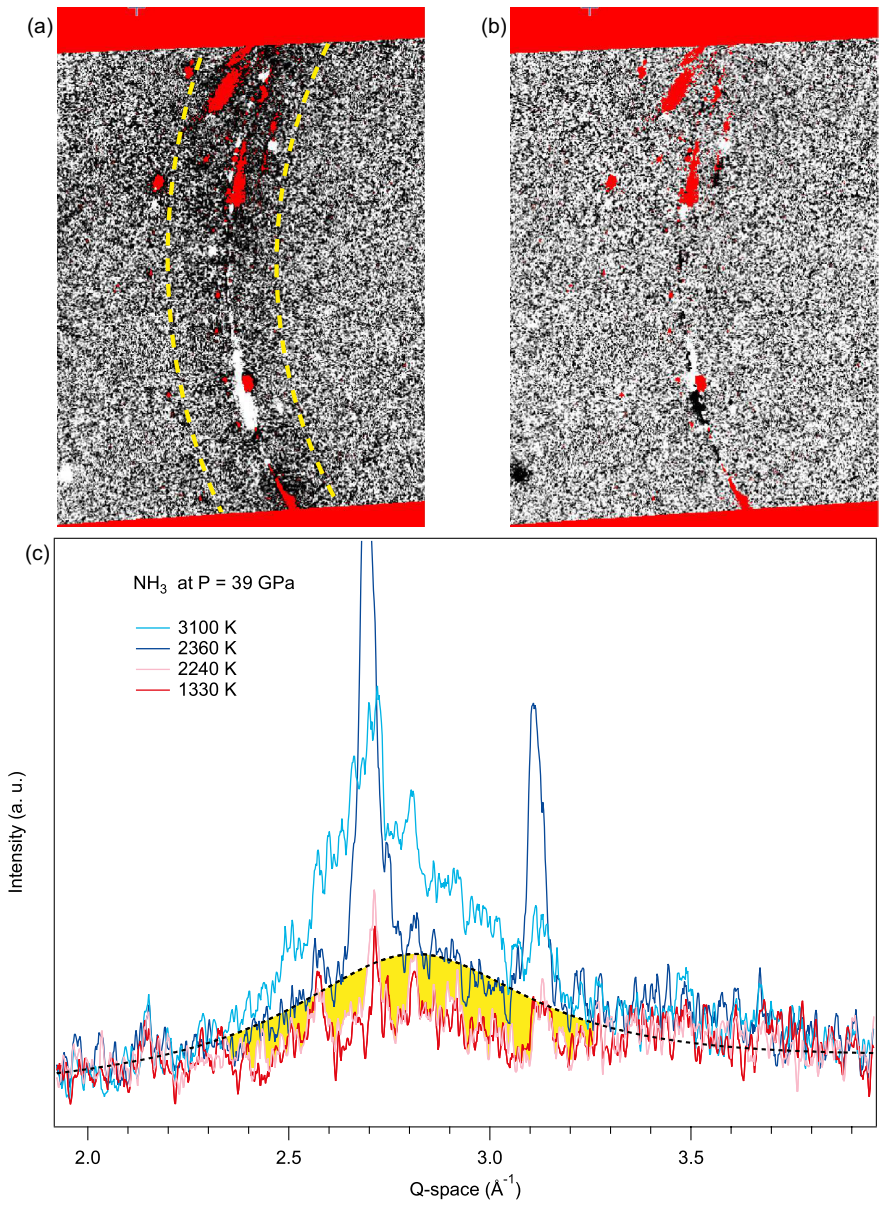


FIG. 5. X-ray diffraction images of NH_3 at 39 GPa for T = 2360 K (a) and T = 2240 K (b), after subtraction of the image at 990 K. In (a), the partial circles in yellow dotted lines show where the halo of the liquid scattering is located. The red color indicates regions which have been masked before integration (c) Integrated diffraction patterns at 39 GPa. The curves are obtained by masking the peaks of solid NH_3 and subtracting the image plate at 990 K. The yellow surface corresponds to the liquid signal at T = 2360 K and 39 GPa. The black dotted line is a Gaussian fit of the liquid signal at T = 2360 K and 39 GPa.

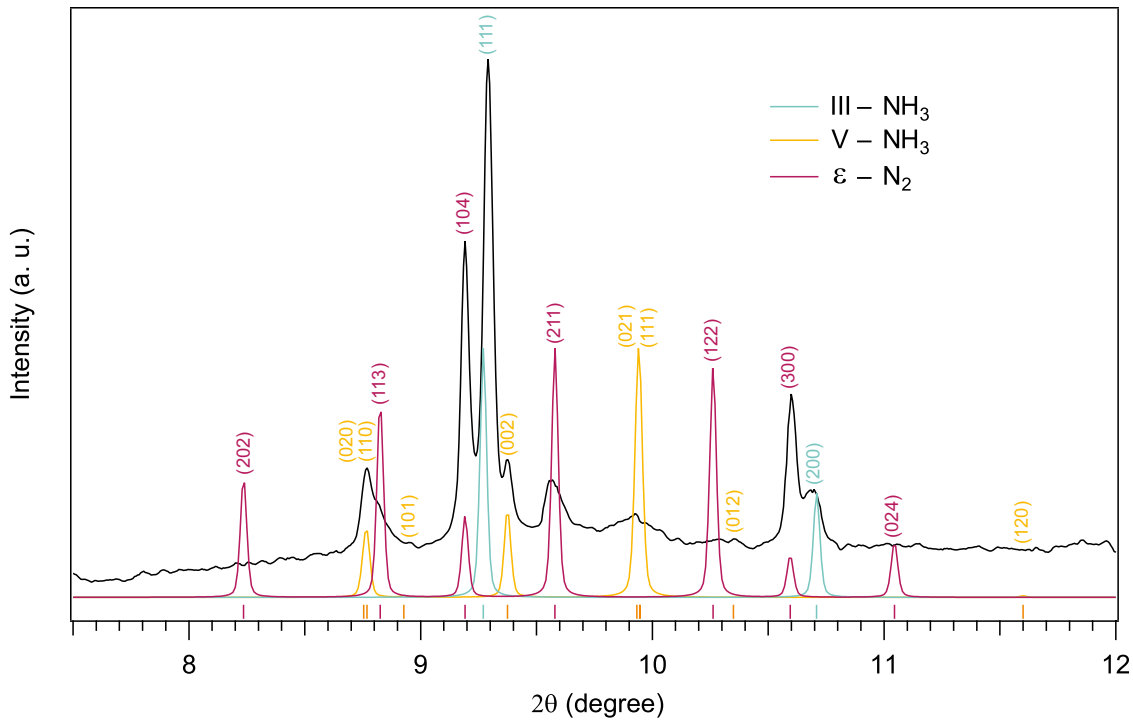


FIG. 6. Diffraction pattern of NH_3 at 39 GPa and 2360 K, compared to simulated patterns of NH_3-III, NH_3-V and ε-N_2. The cell parameters are : a = 4.0057(82) Å for NH_3-III; a = 2.822(21) Å, b = 4.898(12) Å and c = 4.574(13) Å for NH_3-V; a = 7.0124(89) Å and c = 10.105(21) Å for ε-N_2.

extrapolation of the Simon-Glatzel equation fitted to the data of Ninet and Datchi [23] up to 9 GPa, which writes as $P_m(T_m) = 0.307 + 1.135(51)\left[(T_m/217.34)^{1.510(31)} - 1\right]$, with P_m in GPa and T_m in K. The melting temperature presents a monotonous increase and our data do not exhibit a turnover as reported by Ojwang *et al.* [24].

Some diffraction patterns collected at high temperatures show the presence of peaks that cannot be assigned to phase III and/or IV(V) of NH_3. One example is shown in Fig. 6 for the diffraction pattern at 39 GPa and 2360 K, where the peaks at 2θ angles of 8.8, 9.2, 9.6 and 10.6° cannot be indexed by NH_3-III or NH_3-V. These extra peaks may in turn be indexed by the ε structure of solid N_2 as seen in Fig. 6. Not all Bragg peaks from ε-N_2 are observed, which indicates that only a few single crystals are seen by the x-ray beam. The reflections from N_2 are not observed in the diffraction patterns collected at 300 K after heating, which is likely due to the migration of N_2 outside the laser heating spot when NH_3 crystallizes. The appearance of N_2 upon heating suggests a partial decomposition of NH_3

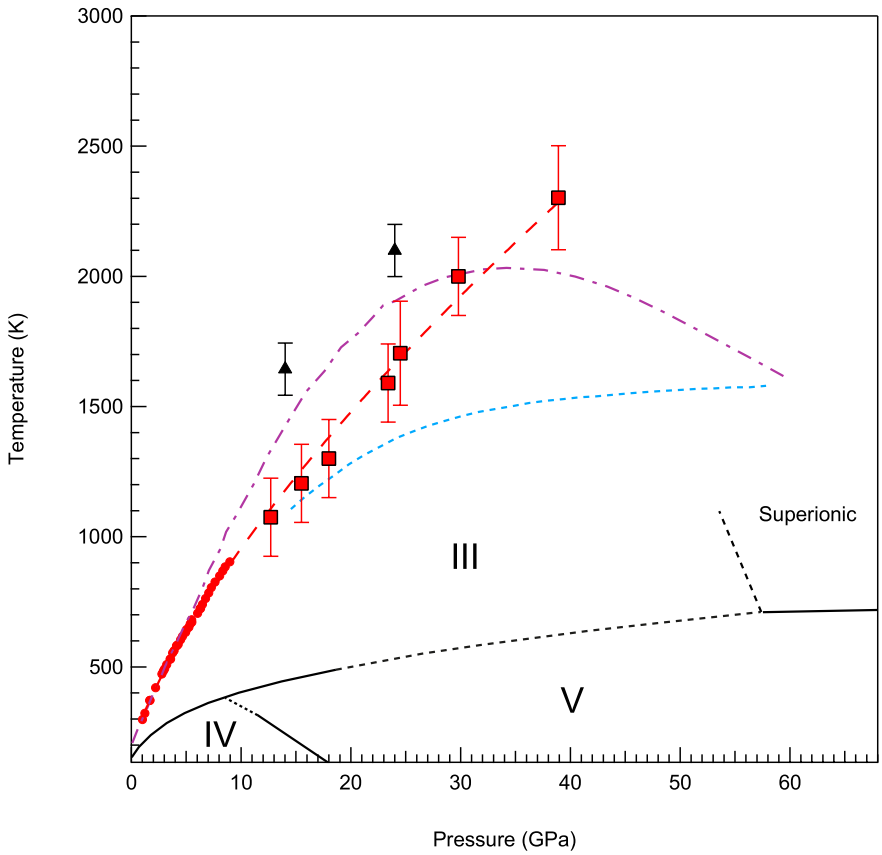


FIG. 7. $P-T$ phase diagram of ammonia. Red squares are the melting points from this work. The red dots correspond to the melting points of Ninet and Datchi [23]. The red dashed line is a fit of the Simon-Glatzel law to the melting points of Ninet and Datchi [23]. The purple dashed-dotted line is the melting curve of Ojwang *et al.* [24] inferred from their Raman study. The black triangles are the x-ray diffraction melting points obtained by the same authors. The blue dashed line corresponds to the NH_3-(IV,V)/NH_3-III transition line.

at high P-T, as reported by Ojwang *et al.* [24], which will be further discussed below in the light of our Raman meausrements.

B. Raman spectroscopy experiments

Seven loadings were devoted to performing Raman spectroscopy of ammonia samples under CO_2 laser heating from 5 to 60 GPa. As for x-ray experiments, the temperature was risen in several steps at fixed pressure. The goals of theses experiments was (1) to see whether melting can be detected using the changes in the Raman spectra, and (2) to

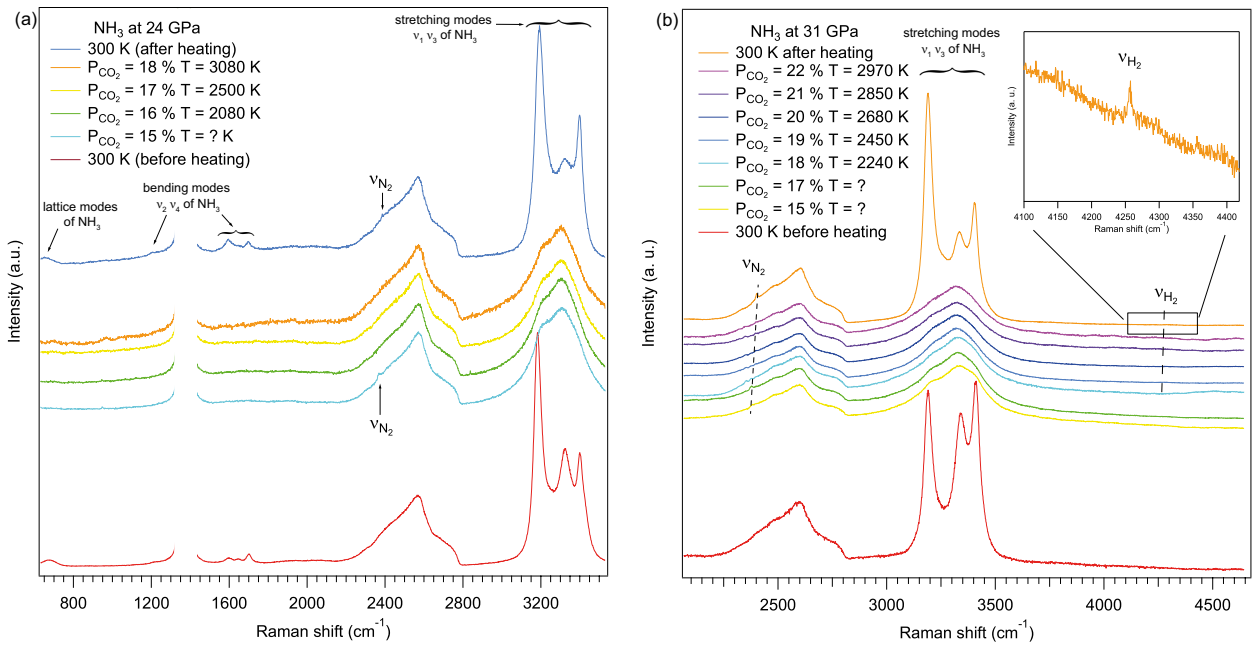


FIG. 8. Evolution with temperature of the Raman spectra of ammonia samples at (a) 24 GPa and (b) 31 GPa. The red curves show the initial spectrum from freshly-loaded samples before heating. The N–H stretching ($\nu_1 - \nu_3$) and bending (ν_4) bands and the highest-frequency lattice mode of NH_3-V are observed. Upon heating, NH_3 transforms into NH_3-III, where only the N–H stretch modes persist in the Raman spectrum. The N_2 and H_2 vibron peaks also appear at around 2400 cm^{-1} and 4260 cm^{-1}, respectively. The thermal emmission was too low to measure temperatures at the lowest laser powers. After a stepwise return to 300 K, the N_2 and H_2 vibrons remain as seen on the yellow spectrum. The band between 2250 and 2750 cm^{-1} is the second order Raman band of diamond, the peaks between 3100 and 3500 cm^{-1} are the N–H streching modes.

investigate the chemical stability of NH_3 at high P-T.

We recall that the three solid phases of NH_3 which are observed between 5 and 40 GPa are the proton-ordered solid phases IV and V, and the proton-disordered phase III. The Raman spectrum of the orthorhombic solid phases IV/V of NH_3 is characterized by several lattice phonons below 800 cm^{-1}, the very weak bending modes ν_2 and ν_4 at around 1200 cm^{-1} and 1650 cm^{-1} respectively, and the strong N-H stretching bands ν_1 and ν_3 located in the frequency range 3100–3500 cm^{-1}. The latter band is composed of several peaks, including overtones of ν_4, of which 3 can be clearly resolved at 25 and 31 GPa as seen in Fig. 8a and 8b, respectively. In the high-temperature cubic phase III, there is no Raman-active

lattice modes and the experimental Raman spectrum only displays a broad N-H stretching band with non-resolved peaks (see Fig. 8).

When trying to determine melting with Raman spectroscopy, the first criterion to be considered is the disappearance of the lattice modes which only exist in the crystalline phase. Unfortunately, the solid phase below melting is III-NH_3 which has no lattice modes. Fig. 9 shows the evolution with temperature of the low frequency Raman spectra of ammonia at 31 GPa. The lattice modes of V-NH_3 are clearly observed at room temperature, and gradually disappear as temperature increases. At 820 K, the lowest measurable temperature by pyrometry, all peaks have disappeared due to the transition to phase III. The temperature of 820 K is higher than the IV-III transition determined by resistive heating at this pressure (580 K, according to [14]). This is because at lower temperatures, part of the sample seen by the Raman probe is still in phase IV due to the axial thermal gradient. We note however that the use of confocal optics in Raman enables to probe a thinner part of the sample than with x-rays, which explains why only phase III is observed above 820 K.

The loss of lattice modes cannot thus be used as a melting criterion for ammonia. It can be noticed however that there is a rise in light scattering at frequencies below 100 cm^{-1} with temperature in phase III. This is likely due to increased quasi-elastic scattering (QES) in the plastic phase due to activated rotational motions of the molecules [34]. A change in the QES is detected between 1700 and 2100 K, where our x-ray measurements indicate that the solid melts. However a careful analysis of the QES would be required to clearly infer melting, which we leave to future research.

In Ojwang *et al.* [24], the authors used as criterion for melting the change in shape of the N–H stretch band. According to them, the stretching modes all merge in a broad single band on melting. In Fig. 10, we compare the Raman N–H stretch band measured at 35 GPa at two temperatures, 1470 K and 2400 K, which according to our x-ray experiments as well as to Ojwang *et al.* [24]'s results, correspond to the solid and liquid phases respectively. It can be observed that the two bands are very similar and both present a structure which can be decomposed into several peaks as indicated by the fits shown in the figure. We thus conclude that the change in shape of the N–H stretch band is not a valid criterion for melting. We also note that the Raman spectra reported by Ojwang *et al.* [24] at 50 GPa, 1600 K and 1720 K (Fig. 2e of Ref. [24]), assigned respectively to the solid and liquid phases, are also very similar and could be fit by the same number of peaks, unlike what the authors claim.

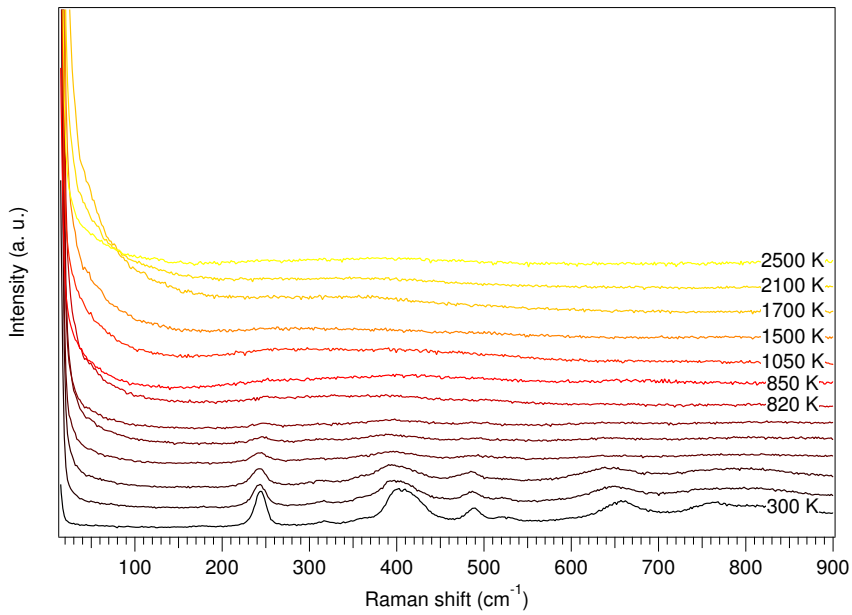


FIG. 9. Evolution of the low frequency Raman spectra of NH_3 with temperature at 31 GPa. The absence of temperature indication between 300 K and 820 K is due to the impossibility to determine T from pyrometry. However, the power of the CO_2 laser increases gradually. The lattice modes of IV-NH_3 are visible at 300 K and gradually disappear with temperature due to the transition to phase III.

This similarity in Raman spectra between III-NH_3 and the liquid was previously noted at low pressures [35].

As seen in Fig. 8, the Raman spectra collected at high temperature show the appearance of two new peaks around 2400 cm^{-1} and 4260 cm^{-1}, which can be assigned to the stretching vibrations of the N_2 and H_2 molecules, respectively. The appearance of N_2 and H_2 suggest that a partial decomposition of NH_3 occurs at high temperatures, which is also consistent with our x-ray diffraction observations. For pressures below 10 GPa, the decomposition was observed to start at low laser power (6 % of laser power), where thermal emission is not sufficient to determine temperature from pyrometry. The N_2 and H_2 vibron peaks appear in the Raman spectra and increase in intensity with temperature. Visually, we observe a transparent "bubble" forming at the location of the heating spot, which follows the movement of the CO_2 laser. Fig. 11a and 11b shows the Raman spectra collected after heating, outside and inside the laser heated zoner, respectively, showing that only the heated zone contains N_2 and H_2. The measured frequencies of the N_2 and H_2 vibrons after heating

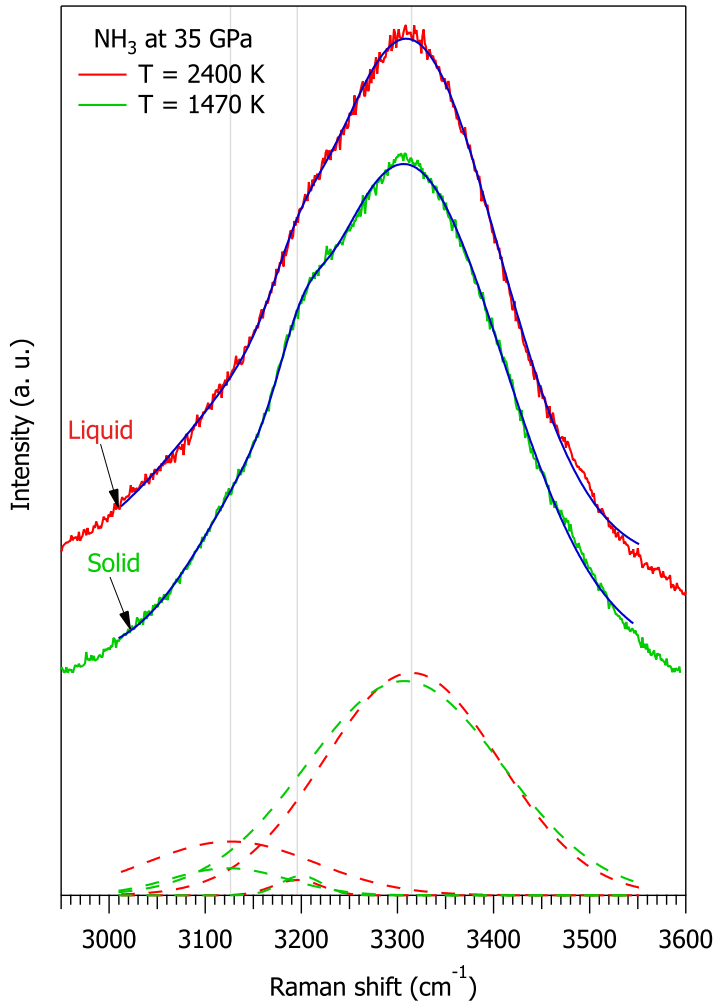


FIG. 10. Comparison between the N-H stretch Raman band in the solid (T = 1470 K, green line) and liquid (T = 2400 K, red line) phases at 35 GPa. The dotted lines show the decomposition into Gaussian peaks for the solid (green) and the liquid (red) spectra, and the blue lines are the total fits.

at 7 GPa are $\nu_2(N_2) = 2341.3$ cm^{-1} and $\nu(H_2) = 4234.5$ cm^{-1}, respectively (Fig. 11b). These are close to the reported frequencies for solid N_2 ($\nu_2(N_2) = 2345.8$ cm^{-1} from Ref. [36]) and solid H_2 ($\nu(H_2) = 4232$ cm^{-1} from Ref. [37]), which suggest that NH_3, N_2, and H_2 are phase separated. The small frequency difference is likely due to the larger uncertainty in the pressure measurement using the Raman frequency of the diamond anvil. With increasing temperatures, the N_2 and H_2 vibrons shift to lower frequencies as expected, and a second N_2 vibron appears at lower frequencies, which likely originates from liquid N_2 (Fig. 11a).

Above 10 GPa, the chemical decomposition is also observed, as seen in Fig. 8, but the

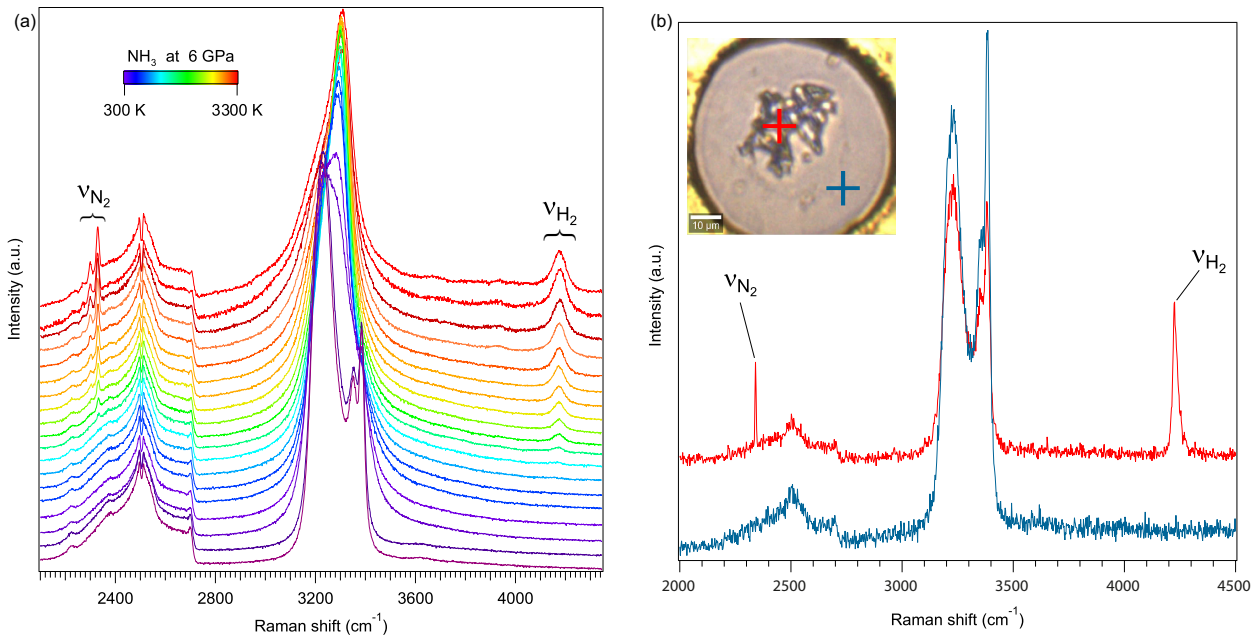


FIG. 11. (a) Raman spectra of NH_3 upon heating at 6 GPa. (b) The same sample after heating, P = 7 GPa and T = 300 K. (b) Top left, sample image; the textured zone correspond to the laser heated part of the sample. The blue (red) spectrum is the Raman spectra collected at the position of the blue (red) cross. Only the Raman peaks of NH_3-IV are seen outside the laser heated zone, while a strong signal of N_2 and H_2 is detected inside it.

intensities of the N_2 and H_2 peaks remain very low and do not increase with temperature, and only one vibrational mode of N_2 is observed. This chemical decomposition is irreversible as at low pressure, N_2 and H_2 remain present at room temperature at the heating spot. The frequencies of the vibrational modes $\nu_2(N_2)$ and $\nu(H_2)$ at 300 K are again consistent with the frequencies of solid N_2 [38] and solid H_2 [37].

IV. DISCUSSION

As seen above, the present x-ray experiments show that the melting curve of ammonia up to 39 GPa increases steadily without showing any evidence of a change in slope or inflection. The present data agree very well with the extrapolation of the melting data of Ninet and Datchi [23]. Ojwang *et al.* [24]'s melting temperatures are 200 to 300 K higher than ours below 30 GPa, and their melting line turnover at 37 GPa is not confirmed by our measurements.

The difference between our melting points and those of Ojwang *et al.* [24] is likely explained by the fact that the Raman melting criterion used by these authors is not robust enough, as shown in Section III B. Ojwang *et al.* [24] also reported two melting points at 14 and 24 GPa obtained from x-ray experiments, where they use the same criterion of melting as in the present work, that is the appearance of the diffuse signal from the liquid. These two points, shown on the Fig. 7, are $\sim$ 500 K higher than the present data at the same pressure. This overestimation likely results from the fact that the liquid signal was to weak to be detected at lower temperatures, for the amount of liquid was too small. Indeed in our measurements taken without the MCC, we found that the signal-to-noise ratio is much too low to discern the signal of the fluid at melting. Without the MCC, a larger quantity of fluid is required, which is mistakenly interpreted as a higher melting temperature.

During their work Ojwang *et al.* [24] observed "flashes" upon temperature increase in the liquid phase, after which the Raman spectra of the quenched solid at 300 K displayed a different N–H stretching band than that of V-NH_3. In present experiments, we did not observe the occurrence of flashes at any temperature, nor evidence of new phases in the Raman and XRD data after annealing. These "flashes" may thus be the result of a direct coupling between the sample and the YAG laser used by Ojwang *et al.* [24]. This coupling may either generate a rapid and large temperature increase, and thus an intense thermal emission, or induce a strong luminescence. Such a strong luminescence was observed in laser heating experiments of compressed O_2 below 50 GPa, where it was suggested to originate from photoinduced ionic species [39]. This could also be the case in ammonia, where ionic species in the hot dense liquid could be either photo-induced by the YAG laser, or pressure-induced as suggested by AIMD simulations [15, 16]. The presence of the metallic coupler may also favour chemical reactions between ions and molecules to form N_xH_y compounds, whose existence at high P-T has been recently inferred from experiment [40–42] and theory [43, 44], which could explain the different N–H Raman bands observed in the quenched samples by Ojwang *et al.* [24].

The chemical decomposition of NH_3 at high P-T, previously reported by Ojwang *et al.* [24], is confirmed by the present study. Since our samples are purely composed of ammonia, we may conclude that this decomposition is an intrinsic effect of elevated temperatures. The amount of N_2 and H_2 formed upon heating above 10 GPa however appears to be smaller in our experiments than in Ojwang *et al.* [24], and, once formed, we did not observe an

increase in the intensity of the peaks of N_2 and H_2 upon further heating. This difference between the two experiments is likely explained by the diffusion of H_2 into the metallic coupler or gasket in the work of Ojwang *et al.* [24]. This diffusion unbalances the chemical equilibrium $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$ towards decomposition. In the present work, diffusion is more limited, as no coupler is present and a gold ring separates the sample from the Re gasket, which acts as a diffusion barrier. At pressures below 10 GPa, the peaks from N_2 and H_2 appear at very low laser power ($T < 800$ K) and are readily more intense than at higher pressures. This agrees well with the free energy calculations of Ojwang *et al.* [24], which predict that NH_3 is unstable with respect to the N_2 + H_2 mixture at 8 GPa and 700 K. The AIMD simulations of Bethkenhagen *et al.* [16] also predicted that below 20 GPa, fluid ammonia decomposes into N_2 and H_2. However, this was observed at much higher T than present experiments, which could be due to the limited time ($\sim$ 10 ps) during which these simulations are performed.

We made several attempts to collect x-ray and Raman data above 39 GPa. For all samples compressed at 45 GPa and above, the diamond anvils failed during laser heating before we could collect data. We suspect this is due to the presence of the superionic solid phase which becomes stable before melting. In the superionic solid indeed, the protons diffuse rapidly through the nitrogen lattice and it is well known that the diffusion of H^+ into the stressed anvils make them fail at lower pressures than normal. As seen in Fig. 7, the extrapolation of the III-NH_3/Superionic transition line of Ninet *et al.* [14] suggests the presence of a triple point near 45 GPa and 2500 K, which is consistent with our conjecture. In one run at ID27, we reduced the size of the laser heating spot to about 20 μm using a lens triplet, and reached temperatures up to 4000 K at 65 GPa without anvil failure. We believe that this more local heating in this experiment limited the diffusion of H^+ into the anvils. However this small heating spot made it very difficult to have perfect alignment with the x-ray beam during data collection, and no liquid signal could be observed even at temperatures well above the expected melting point.

V. CONCLUSION

In this work, we presented an experimental investigation of ammonia at high pressures and temperatures using synchrotron x-ray diffraction and Raman spectroscopy. The melting

line inferred from our x-ray data shows a continuous increase up to 39 GPa, following the extrapolation of the previous melting data of Ninet and Datchi [23]. No turnover of the melting line is observed, at odds with the results of Ojwang *et al.* [24]. We confirm, based on our Raman measurements, that solid ammonia partly dissociates into N_2 and H_2, showing that the chemical equilibrium between these three species is a complex function of pressure and temperature. Below 10 GPa, the equilibrium balances more strongly towards the diatomic molecules at high temperatures, while at higher pressures, ammonia remains the more stable compound up to 3000 K. The systematic anvil failures above 40 GPa at high temperature may indicate the presence of the triple point between III-NH_3, the superionic solid and the liquid at 45 GPa, 2300 K. Extension of this work to higher P-T conditions would be very interesting to investigate the melting line of the superionic solid and the structural and chemical properties of the dissociated fluid predicted by first-principles calculations, but this will require new technical developments in order to better confine the sample and increase the signal to noise ratio of the liquid.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge the ESRF for provision of beam time under Long-Term Project HD-463 and the Agence Nationale de la Recherche for financial support under grant ANR 13-BS04-0015 (MOFLEX).

---

[1] W. B. Hubbard, Science **214**, 145 (1981).

[2] T. Guillot, Science **286**, 72 (1999).

[3] D. Sudarsky, A. Burrows, and I. Hubeny, The Astrophysical Journal **588**, 1121 (2003), arXiv:0210216 [astro-ph].

[4] O. L. Kuskov and V. a. Kronrod, Icarus **177**, 550 (2005).

[5] C. C. Porco, P. Helfenstein, P. C. Thomas, A. P. Ingersoll, J. Wisdom, R. West, G. Neukum, T. Denk, R. Wagner, T. Roatsch, S. Kieffer, E. Turtle, A. McEwen, T. V. Johnson, J. Rathbun, J. Veverka, D. Wilson, J. Perry, J. Spitale, A. Brahic, J. A. Burns, A. D. DelGenio, L. Dones, C. D. Murray, and S. Squyres, Science **311**, 1393 (2006).

[6] B. I. Olovsson and D. H. Templeton, Acta Crystallographica **12**, 832 (1959).

[7] J. W. Reed and P. M. Harris, The Journal of Chemical Physics **35**, 1730 (1961).

[8] A. W. Hewat and C. Riekel, Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. Physics, Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr. **35**, 569 (1979).

[9] J. Eckert, R. L. Mills, and S. K. Satija, The Journal of Chemical Physics **81**, 6034 (1984).

[10] R. B. Von Dreele and R. C. Hanson, Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications **40**, 1635 (1984).

[11] J. S. Loveday, R. J. Nelmes, W. G. Marshall, J. M. Besson, S. Klotz, and G. Hamel, Physical Review Letters **76**, 74 (1996).

[12] S. Ninet, F. Datchi, P. Dumas, M. Mezouar, G. Garbarino, A. Mafety, C. J. Pickard, R. J. Needs, and a. M. Saitta, Physical Review B **89**, 174103 (2014).

[13] T. Palasyuk, I. Troyan, M. Eremets, V. Drozd, S. Medvedev, P. Zaleski–Ejgierd, E. Magos–Palasyuk, H. Wang, S. A. Bonev, D. Dudenko, and P. Naumov, Nature Communications **5** (2014), 10.1038/ncomms4460.

[14] S. Ninet, F. Datchi, and A. M. Saitta, Physical Review Letters **165702**, 1 (2012).

[15] C. Cavazzoni, G. L. Chiarotti, S. Scandolo, E. Tosatti, M. Bernasconi, and M. Parrinello, Science (New York, N.Y.) **283**, 44 (1999).

[16] M. Bethkenhagen, M. French, and R. Redmer, The Journal of chemical physics **138**, 234504 (2013).

[17] R. D. Dick, The Journal of Chemical Physics **74**, 4053 (1981).

[18] A. C. Mitchell, The Journal of Chemical Physics **76**, 6273 (1982).

[19] W. J. Nellis, D. C. Hamilton, N. C. Holmes, H. B. Radousky, F. H. Ree, A. C. Mitchell, and M. Nicol, Science **240**, 779 (1988).

[20] H. B. Radousky, A. C. Mitchell, and W. J. Nellis, The Journal of Chemical Physics **93**, 8235 (1990).

[21] W. J. Nellis, N. C. Holmes, A. C. Mitchell, D. C. Hamilton, and M. Nicol, The Journal of Chemical Physics **107**, 9096 (1997).

[22] R. C. Hanson and M. Jordan, The Journal of Physical Chemistry **84**, 1173 (1980).

[23] S. Ninet and F. Datchi, The Journal of chemical physics **128**, 154508 (2008).

[24] J. G. O. Ojwang, R. S. McWilliams, X. Ke, and A. F. Goncharov, The Journal of chemical physics **137**, 64507 (2012).

[25] L. Benedetti and P. Loubeyre, High Pressure Research **24**, 423 (2004).

[26] O. L. Anderson, D. G. Isaak, and S. Yamamoto, Journal of Applied Physics **65**, 1534 (1989).

[27] C. Prescher and V. B. Prakapenka, High Pressure Research **7959**, 223 (2015).

[28] M. Mezouar, P. Faure, W. Crichton, N. Rambert, B. Sitaud, S. Bauchau, and G. Blattmann, Review of Scientific Instruments **73**, 3570 (2002).

[29] G. Weck, G. Garbarino, S. Ninet, D. Spaulding, F. Datchi, P. Loubeyre, and M. Mezouar, Review of Scientific Instruments **84** (2013), 10.1063/1.4807753.

[30] F. Occelli, P. Loubeyre, and R. LeToullec, Nature materials **2**, 151 (2003).

[31] Y. Akahama and H. Kawamura, Journal of Applied Physics **96**, 3748 (2004).

[32] M. Popov, Journal of applied physics **95** (2004), 10.1063/1.1712018.

[33] B. J. Baer, M. E. Chang, and W. J. Evans, Journal of Applied Physics **104**, 34504 (2008).

[34] D. Neumann, H. Zabel, and J. Rush, Journal of Physics C: Solid State Physics **20** (1987).

[35] T. Kume, S. Sasaki, and H. Shimizu, Journal of Raman Spectroscopy **32**, 383 (2001).

[36] D. Schiferl, S. Buchsbaurn, and R. L. Mills, The Journal of Physical Chemistry **89**, 2324 (1985).

[37] I. F. Silvera and R. J. Wijngaarden, Physical Review Letters **47**, 39 (1981).

[38] H. Schneider, W. Hafner, A. Wokaun, and H. Olijnyk, The Journal of Chemical Physics **96**, 8046 (1992).

[39] M. Santoro, E. Gregoryanz, H. kwang Mao, and R. J. Hemley, Solid State Communications **144**, 225 (2007).

[40] D. K. Spaulding, G. Weck, P. Loubeyre, F. Datchi, P. Dumas, and M. Hanfland, Nature Communications **5** (2014).

[41] A. F. Goncharov, N. Holtgrewe, G. Qian, C. Hu, A. R. Oganov, M. Somayazulu, E. Stavrou, C. J. Pickard, A. Berlie, F. Yen, M. Mahmood, S. S. Lobanov, Z. Konôpková, and V. B. Prakapenka, The Journal of Chemical Physics **142** (2015).

[42] H. Wang, M. I. Eremets, I. Troyan, H. Liu, Y. Ma, and L. Vereecken, Scientific reports **5** (2015).

[43] I. G. Batyrev, The Journal of Physical Chemistry A **121**, 638 (2017).

[44] G.-R. Qian, H. Niu, C.-H. Hu, A. R. Oganov, Q. Zeng, and H.-Y. Zhou, Scientific Reports **6**, 25947 (2016), arXiv:1411.4513.

Chapitre 8

La courbe de fusion de l'eau

Sommaire

8.1 Introduction **165**

8.2 Mesure de la courbe de fusion **166**

8.2.1 Protocole expérimental 166

8.2.2 Résultats et comparaison avec la littérature 167

8.3 Glace VII à hautes températures : preuve d'une nouvelle phase de H_2O ou simple effet thermique ? **171**

8.3.1 Détection d'une transition solide-solide 171

8.3.2 Les gradients thermiques 175

8.4 Discussion **179**

8.5 Conclusion **182**

8.1 Introduction

L'eau est présente dans de nombreux corps cosmiques, principalement à l'état solide ou gazeux. Par exemple, sur Mars, l'eau existe sous forme solide dans les calottes glaciaires polaires, ou encore sous forme de gaz dans l'atmosphère de Vénus. Dans le système solaire externe, l'eau et d'autres types de glace (CH_4, NH_3, etc.) sont les principaux composants d'Uranus et Neptune (Hubbard *et al.* (1991)) mais également des comètes (Rickman (1997)). L'existence de l'eau sous forme liquide est présumée dans les satellites de Jupiter et Saturne (Kuskov & Kronrod (2005); Waite Jr *et al.* (2009)). Afin d'améliorer les modèles de l'intérieur des planètes, il est important de sonder les composants qui les constituent dans les conditions

thermodynamiques présentes à l'intérieur de ces corps. Par conséquent, la détermination du diagramme de phase de H_2O dans les conditions thermodynamiques pertinentes (jusqu'à 300 GPa et 5000 K), est devenue particulièrement importante pour comprendre l'évolution géologique, la structure interne et la géodynamique des corps glaciaires du système solaire.

Dans ce contexte notre étude s'est focalisée sur la courbe de fusion de la glace d'eau à hautes pressions et hautes températures. Malgré les nombreuses études expérimentales de cette courbe de fusion, Il existe des divergences importantes entre elles au-delà de 20 GPa, et notre travail cherche en particulier à lever cette indétermination. Ces discordances peuvent s'expliquer par la multitude de techniques expérimentales utilisées (EDXD, XRD, Raman, Brillouin, etc.), et la difficulté, dans chaque cas, à établir un critère de fusion fiable. Dans ce travail, nous avons employé les mêmes techniques expérimentales que pour l'étude de la courbe de fusion de l'ammoniac (voir chapitre 7, page 141), c'est-à-dire, l'utilisation d'un chauffage laser CO_2 et d'un collimateur multicanal (MCC) pour limiter le signal Compton des enclumes de diamant. Les avantages de ces techniques sont que : (a) la mesure du diffus du liquide en diffraction des rayons X permet une détection directe du fluide H_2O (b) l'absence d'absorbeur ou de jauge de pression luminescente élimine les risques de réaction chimique.

Ce travail présente la détection de la transition glace VII-fluide, ainsi que des preuves d'une nouvelle transition solide-solide à hautes températures entre 26,67 et 45,7 GPa et au-delà de 1100 K. Ces résultats seront discutés à la lumière des précédentes études sur l'eau.

8.2 Mesure de la courbe de fusion

8.2.1 Protocole expérimental

Nos expériences de mesures de courbe de fusion de H_2O ont été réalisées avec des cellules type "Le Toullec" montées avec des enclumes de diamants type IIa de culasse 300 µm. Le joint en rhénium d'épaisseur initiale 200 µm est préindenté jusqu'à une épaisseur de 30 µm et percé d'un trou de 120 µm. Afin de limiter les risques d'impuretés et de réaction chimique, le joint est isolé de l'échantillon grâce à une fine couronne d'or (< 5 µm). Aucune couche d'isolant thermique n'a été utilisée pour éviter des réactions chimiques : le volume expérimental contient uniquement de l'eau ultra-pure (18,2 MΩ.cm). Les jauges de pression utilisées sont : l'équation d'état de l'or en DRX et le déplacement Raman de la bande T_{2g} des enclumes de diamant en spectroscopie Raman. On n'applique pas de correction pour la pression thermique.

Les expériences de diffraction des rayons X ont été faites sur la ligne de lumière ID27 à

l'ESRF. L'énergie du faisceau X est fixée à 33 keV ($\lambda = 0.3738$ Å) avec une taille de spot de 3×3 µm au niveau de l'échantillon. Un détecteur MARCCD a été utilisé pour collecter les données.

En spectroscopie Raman, les spectres sont mesurés avec un laser Ar-Kr ($\lambda = 488$ nm) et collectés par un spectrographe de longueur focale 0,5 m, équipé de réseau de 600 ou 1200 traits/mm. Un objectif Mitutoyo 20X permet d'avoir une taille de spot laser Ar-Kr d'environ 2 µm. La lumière est collectée en rétrodiffusion et filtrée spatialement. Le déplacement Raman est mesuré à partir de 10 cm^{-1} par le biais d'un filtre coupe-bande.

Le système de chauffage CO_2 et la mesure de température sont détaillés dans la section 3.3.2, page 73. Pour la mesure de la température, le temps d'accumulation varie de 200 ms à 30 s pour des températures allant de 3000 K à 1000 K. La différence entre les deux dispositifs en DRX et en spectroscopie Raman est l'angle d'incidence du laser CO_2, sur le banc Raman l'angle est plus ouvert. Une attention particulière est apportée à la taille et à l'homogénéité en température du spot de chauffe. Celui-ci a en moyenne un diamètre variant de 30 à 40 µm.

Un point critique pour le succès des mesures est la coïncidence du faisceau X, du spot de chauffe et de l'entrée du spectromètre. Celui-ci est représenté par un point sur l'image de l'échantillon obtenu par le biais d'un système optique. Pour l'alignement, la première étape est de faire coïncider le point du spectromètre avec le faisceau X, pour cela nous utilisons la fluorescence de H_2O avec les rayons X. Étant donnée la très faible fluorescence, nous avons recours à une caméra ultra-sensible (CoolSNAP) pour la visualiser. Ensuite le rayonnement thermique de H_2O est centré sur le point matérialisant l'entrée du spectromètre.

8.2.2 Résultats et comparaison avec la littérature

Au total, deux séries de mesures, couvrant un intervalle de pression et de température compris entre 26,6 et 45,7 GPa et entre 300 K et 3000 K ont été réalisées. Pour détecter le signal du diffus du liquide, nous collectons pendant 60 secondes les diffractogrammes, sur des paliers en température. La superposition des diffractogrammes en température permet de détecter le signal du diffus du liquide lors de l'apparition d'un halo sur la plaque image. Ce halo se traduit sur le diffractogramme par une augmentation de l'intensité du fond sur une bande étroite d'angle. Les détections du signal du liquide aux isobares 26,6, 39,6 et 45,7 GPa sont représentées sur la figure 8.1. Un exemple d'un halo issu du diffus du liquide H_2O est également visible sur la plaque image à 1310 K de la figure 8.1b. La température de fusion est obtenue en faisant la moyenne arithmétique de la température la plus élevée contenant

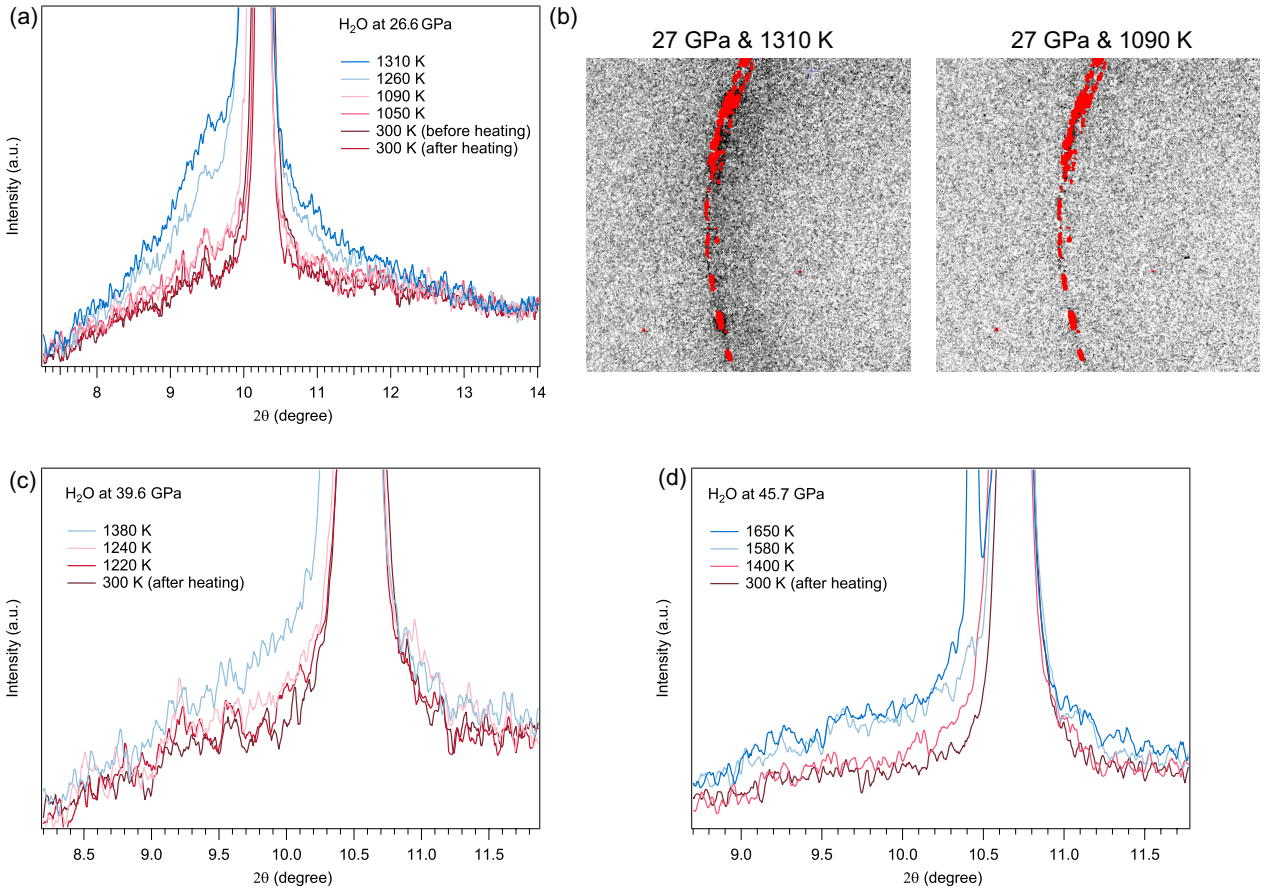


FIGURE 8.1 – Évolution des diffractogrammes avec la température à 26,6 (a), 39,6 (c) et 45,7 (d) GPa. Les diffractogrammes sont zoomés sur la région d'intérêt. Les courbes en dégradés rouge sont du H_2O solide, tandis que les dégradés de bleu correspondent à un mélange solide et liquide . (b) Plaque image de H_2O à 1310 K et 1090 K à 27 GPa, les plaque images sont soustraites par celle à 300 K.

que de l'eau solide et de la température la plus basse contenant de l'eau liquide. L'incertitude de la mesure de température est en moyenne $\delta T = 100$ K, l'incertitude sur la température de fusion est $\delta T_{fusion} \sim 150K$.

Les trois points de fusion obtenus à 26,6 GPa, 39,6 GPa et 45,7 GPa sont représentés sur le diagramme de phase de la figure 8.2. On remarque que nos températures de fusion sont supérieures de 300 à 500 K à celles de Dubrovinskaia & Dubrovinsky (2003); Frank *et al.* (2004); Goncharov *et al.* (2005).

Par rapport à la courbe de fusion "haute température" de Schwager *et al.* (2004) nos points expérimentaux sont légèrement inférieurs en température. Cependant la température de fusion à 26,6 GPa est supérieure à celle où Ahart *et al.* (2014) observe la phase solide en

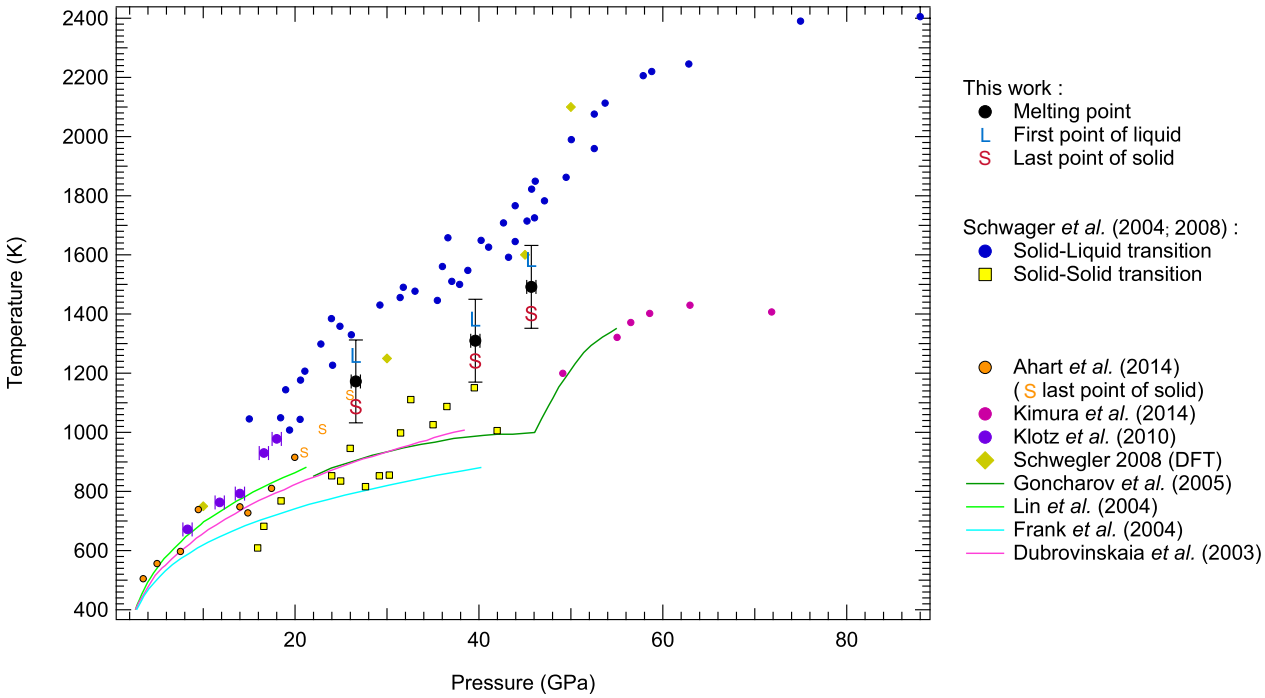


FIGURE 8.2 – Diagramme de phase de H_2O.

spectrocopie Brillouin. De plus, nos points à 26,6 et 39,6 GPa sont dans la continuité des deux derniers points obtenus par Klotz *et al.* (2010). On constate également que la fusion prédite par les calculs DFT de Schwegler *et al.* (2008) est en bon accord avec nos mesures à 26,6 GPa et 45,7 GPa. Ce dernier point de fusion à 45,7 GPa et 1490 K semble amorcer un changement de pente de la courbe. Un comportement similaire est observé par Schwager *et al.* (2004) vers 43 GPa et 1650 K, ce qu'ils interprètent comme la présence d'un point triple entre l'eau liquide, la glace VII et la glace X. Goncharov *et al.* (2005) observent également cette discontinuité vers 47 GPa et 1000 K, qu'ils considèrent comme étant un point triple entre le liquide, la glace VII et la glace VII'.

En résumé, nos points de fusion divergent avec les courbes "basse température" tandis qu'ils sont dans la continuité des points "haute température" de Klotz *et al.* (2010) et Ahart *et al.* (2014).

L'inconvénient du chauffage avec le laser CO_2 est qu'il chauffe localement une partie de l'échantillon, donc nous avons la présence d'un gradient thermique très important. Par conséquent, en diffraction des rayons X on mesure l'ensemble de l'épaisseur de l'échantillon, soit la partie la plus chaude qui est chauffée par le laser et la partie la plus froide qui est en contact avec les diamants.

Lors de ces mesures nous observons toujours la présence des pics de Bragg de la glace

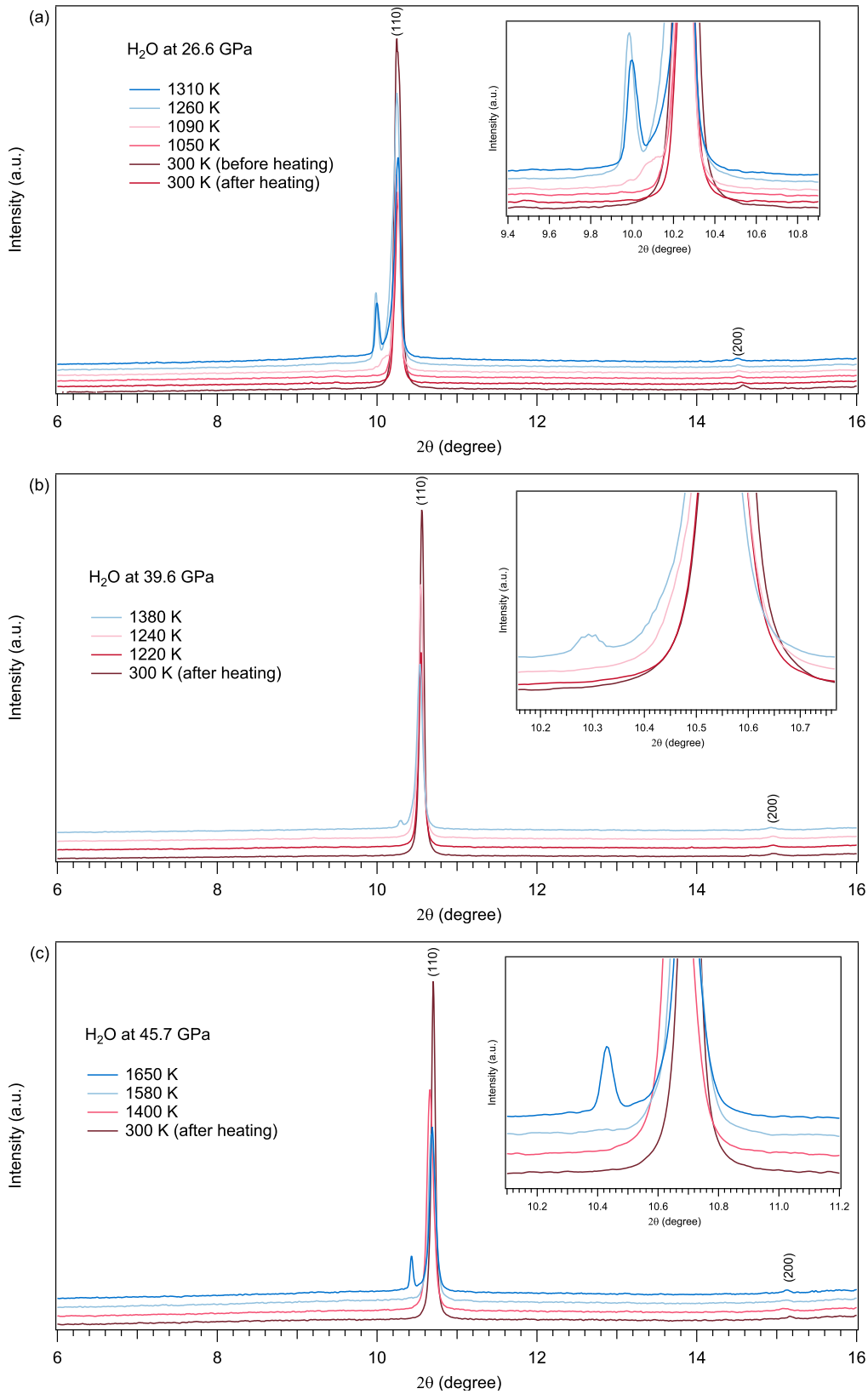


FIGURE 8.3 – Évolution des diffractogrammes avec la température à 26,6, 39,6 et 45,7 GPa (identique à ceux de la figure 8.1). Les encarts correspondent à un zoom sur la région d'intérêt autour du pic (110) de la glace VII.

VII mais on constate également l'apparition d'un pic à haute température très proche du pic (110) de la glace VII pour les 3 points de fusion (voir figure 8.3). L'apparition de ce pic est peut être l'indice d'une nouvelle phase à haute température de l'eau, tel que suggéré par les expériences de Schwager & Boehler (2008), dont la transition solide-solide est représentée dans le diagramme de phases de la figure 8.2. Dans la section suivante nous allons discuter de la possible origine de ce pic à la lueur de nos résultats et de la littérature.

8.3 Glace VII à hautes températures : preuve d'une nouvelle phase de H_2O ou simple effet thermique ?

8.3.1 Détection d'une transition solide-solide

Le pic de Bragg additionnel est présent à des températures supérieures à 1200 K dans la gamme de pression comprise entre 26,6 et 45,7 GPa et disparait une fois que l'échantillon retourne à 300 K, comme on peut le voir sur la figure 8.3a. Ce phénomène fut observé avec deux échantillons différents. Le deuxième échantillon a été étudié sur des plages de températures plus nombreuses afin de visualiser le comportement du pic inconnu et du pic (110) de la glace VII, cette évolution est représentée sur la figure 8.4. On constate que l'intensité du pic inconnu croit avec la température, tandis que l'intensité du pic principal de la glace VII diminue. Après ces expériences sur synchrotron, cet échantillon a été analysé par spectroscopie Raman, la figure 8.5 présente la cartographie de l'échantillon à 300 K et 34 GPa. On constate que l'ensemble du volume expérimental est composé de glace VII pure, il n'y a pas de trace de réaction et/ou de décomposition chimique. Ce qui corrobore les résultats obtenus précédemment en diffraction X à 300 K.

Afin d'avoir une meilleure statistique, des mesures sans le MCC ont été faites, un des diffractogrammes ainsi obtenu est représenté sur la figure 8.7. L'apparition de 3 pics de diffraction supplémentaires en dehors de ceux de la glace VII est clairement visible. L'indexation de ces pics suggèrent une phase cubique comme la glace VII avec un volume de maille plus grand. Il est possible que ces pics soit ceux d'une nouvelle phase de l'eau, que nous nommerons par la suite glace α.

Cette phase pourrait être la phase plastique qui a été prédite par Takii *et al.* (2008) et Aragones & Vega (2009). En effet, le passage de la glace VII à la glace plastique donne lieu à une soudaine augmentation du volume. Cependant, cette phase est prédite entre 7 et 10 GPa et entre 300 et 600 K, soit des conditions de pression et de température inférieures à

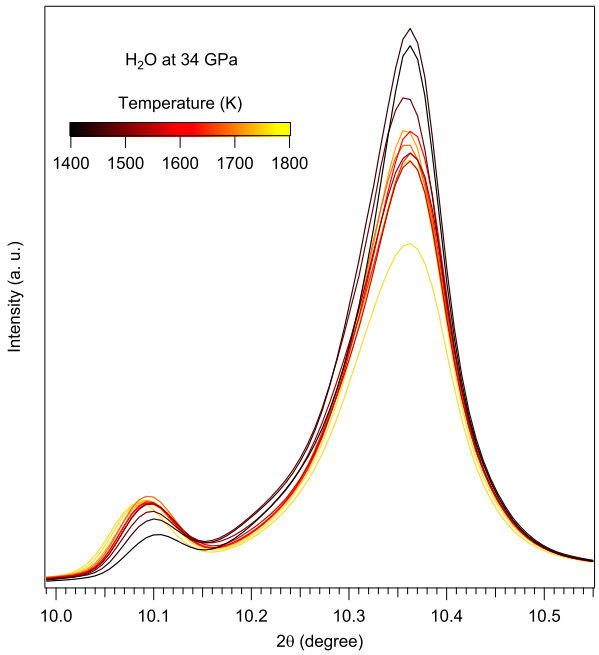


FIGURE 8.4 – Évolution des diffractogrammes de H_2O en température à 34 GPa.

ceux de la glace α. Toutefois, les calculs ont été effectués en dynamique moléculaire classique avec un potentiel de type TIP4P et TIP5P.

Les pressions et températures auxquels nous détectons la glace α et glace VII sont représentées sur la figure 8.6. Du fait des gradients thermiques, on mesure de la glace α au-delà de nos points de fusion, donc la température mesurée est celle du liquide est non celle du solide α.

Ces résultats amènent à penser que la glace α est une nouvelle phase mais on peut se demander s'il ne s'agit pas uniquement d'un effet dû au gradient thermique. En effet, l'augmentation de la température entraîne une expansion thermique de la glace VII, qui se traduit par une augmentation du volume de la maille et donc d'un décalage des pics de Bragg vers les petits angles. Couplé avec des gradients thermiques, on obtient des pics de Bragg qui sont fortement asymétriques, ce phénomène est visible sur la plaque image des figures 8.8a et 8.8b. Les pixels les plus blancs correspondent au pic le plus intense dans le diffractogramme de la figure 8.8c qui est représenté dans la zone bleue. Il s'agit des cristaux de glace les plus froids qui sont en contact avec les enclumes de diamant. La forte intensité de ces pixels traduit que ces cristaux composent majoritairement l'échantillon. S'ensuit une partie plus chaude en orange dont l'intensité décroît rapidement vers les petits angles, puis un pic très net représenté par un arc de cercle très fin sur la figure 8.7a, qui est coloré en rouge sur le

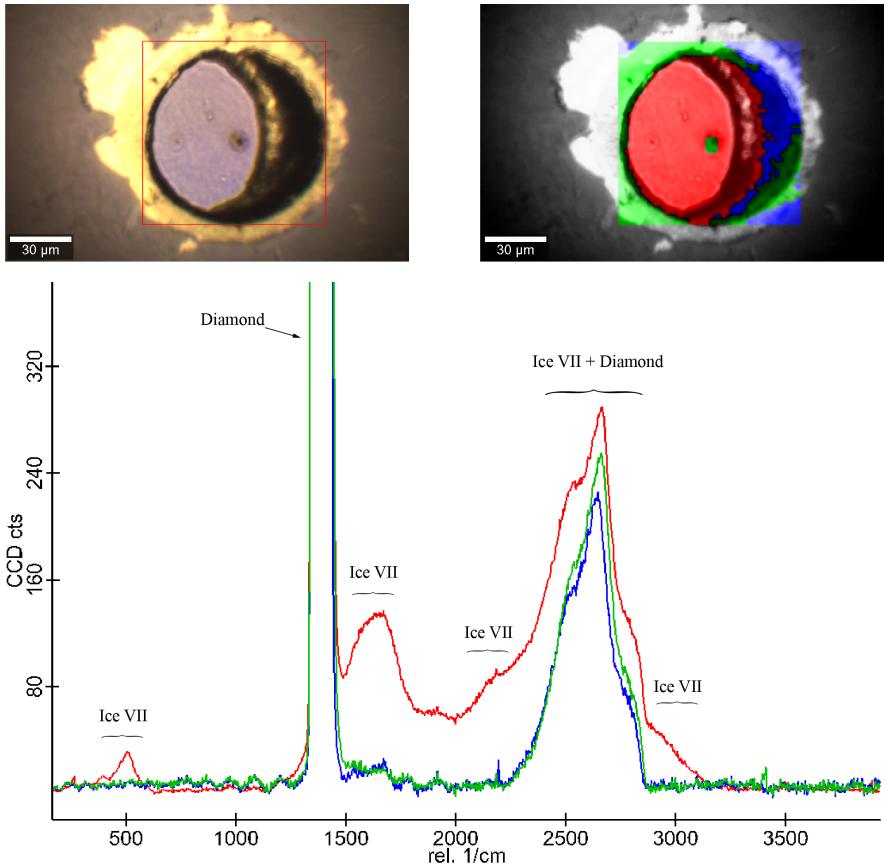


FIGURE 8.5 – Cartographie d'un échantillon de H_2O à 300 K et 34 GPa après une expérience de chauffage laser. L'image en haut à gauche, est la photo de l'échantillon, la couronne d'or a flué vers l'intérieur du volume expérimental. La couleur des spectres Raman correspondent aux couleurs des zones sondés de l'image en haut à droite. Les spectres bleus et verts sont le signal de l'enclume de diamant. Le spectre rouge correspond au signal de H_2O. Le point vert au centre de l'image est une pépite d'or détaché de la couronne.

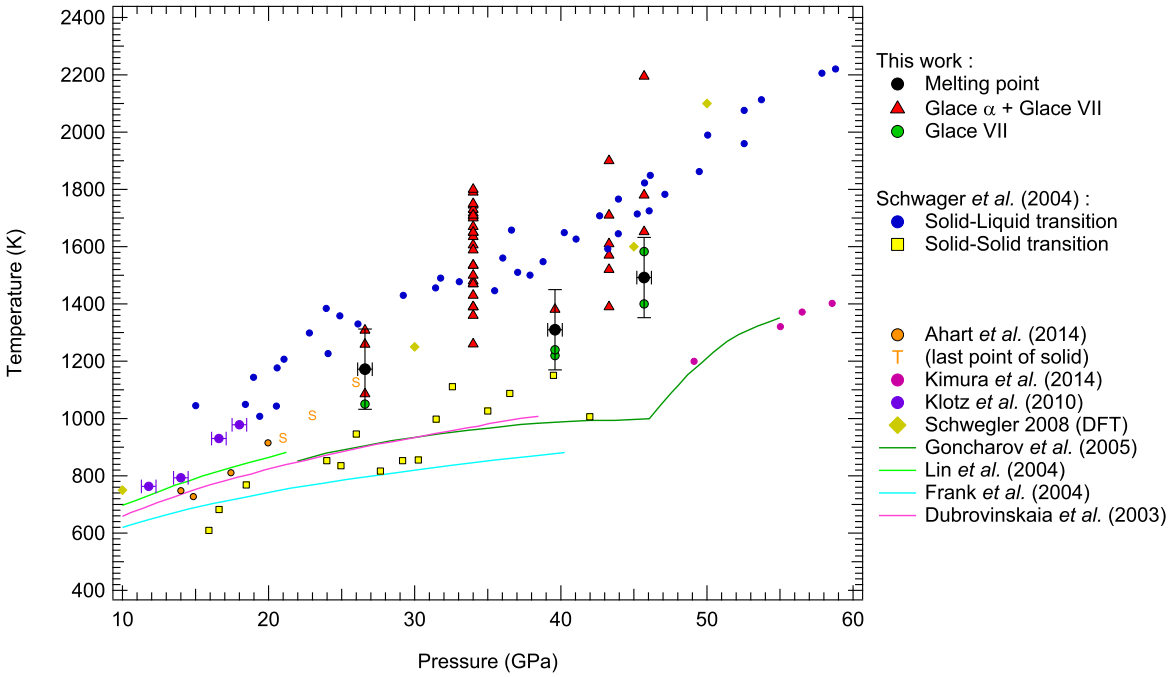


FIGURE 8.6 – Diagramme de phase de H_2O. Les ronds verts correspondent aux diffractogrammes avec uniquement les pics de Bragg de la glace VII. Les triangles rouges correspondent aux diffractogrammes avec le pic de la glace α.

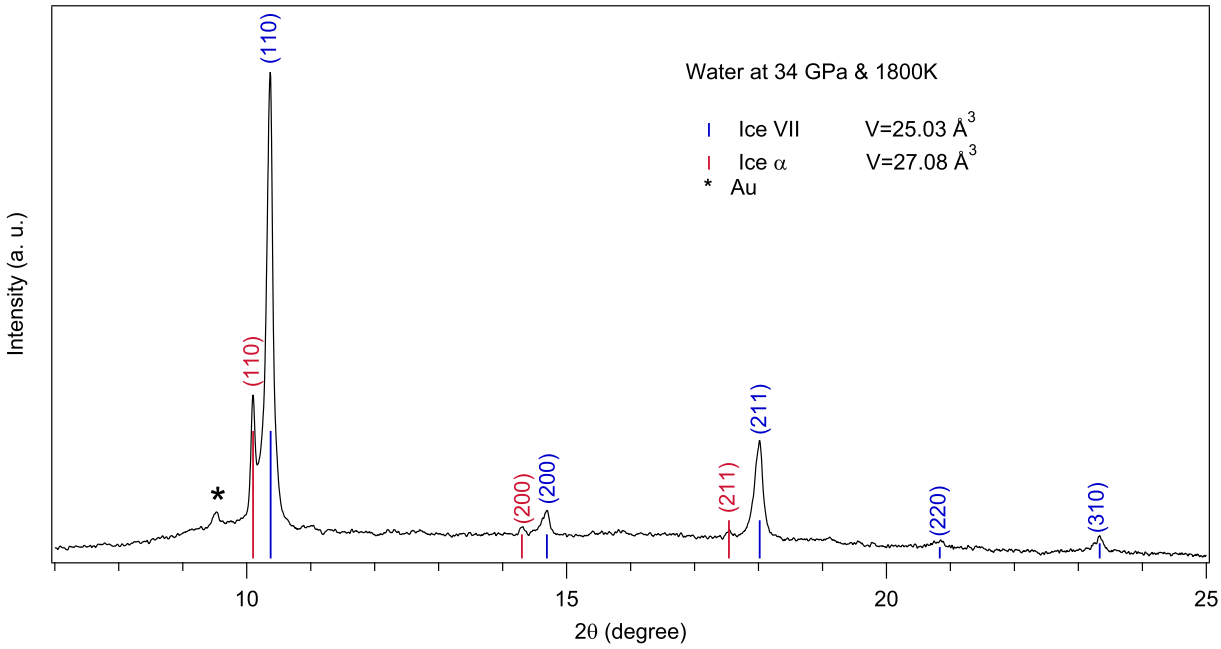


FIGURE 8.7 – Diffractogramme intégré de H_2O à 34 GPa et 1800 K.

diffractogramme intégré.

Ce profil de double pic qui serait dû aux gradients thermiques ne semble pas intuitif et malheureusement nous n'avons pas d'information sur la distribution de la température au sein de l'échantillon. Par conséquent, nous avons effectué une étude de la variation du volume de la glace VII avec la température afin d'apporter un éclairage supplémentaire. C'est l'objet de la section suivante.

8.3.2 Les gradients thermiques

Afin de déterminer si les pics supplémentaires qui apparaissent au cours de la chauffe correspondent à de la glace VII à haute température, nous avons calculé le volume de la maille attendu en fonction de la température pour une pression donnée. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur les travaux de Frank *et al.* (2004) et Sugimura *et al.* (2010) sur l'expansion thermique de la glace VII.

Frank *et al.* (2004) ont réalisés des mesures de volume molaire de la glace VII par diffraction des rayons X en cellule diamant et en chauffage résistif. Le volume molaire de la glace VII à différentes pressions et températures est ajusté par une équation PVT de la forme :

$$V(P,T) = V(P,300K)\exp\left[\int_{300K}^{T} \alpha(P,T)\,\mathrm{d}T\right] \tag{8.1}$$

où $V(P,T)$ est le volume molaire à une pression P et une température T, et $V(P,300K)$ est le volume molaire à 300 K à la même pression. Ce volume à température ambiante est obtenu à partir de l'équation d'état de Birch-Murnaghan (voir section 3.6, page 71), dont la valeur des coefficients est donnée dans le tableau 8.1. $\alpha(P,T)$ est le coefficient de dilatation thermique modélisé sous la forme :

$$\alpha(P,T) = \alpha_0(T)\left(1 + \frac{K_0^{'}}{K_0}P\right)^{-\eta} \tag{8.2}$$

avec η un paramètre ajustable. K_0, $K_0^{'}$ et V_0 sont, respectivement, le module de compressibilité isotherme, sa dérivée et le volume à pression nulle. L'expansion thermique à pression ambiante est donnée par $\alpha_0(T) = a_0 + a_1T$ où a_0 et a_1 sont des coefficients empiriques. Les valeurs des paramètres sont rapportés dans le tableau 8.1.

Une seconde équation d'état thermique développée par Sugimura *et al.* (2010) a été employée dans cette étude. Les auteurs ont utilisé l'équation d'état de Vinet (voir 3.7, page 71) à 300 K de Sugimura *et al.* (2008). Afin d'étendre l'équation d'état de Vinet à des hautes

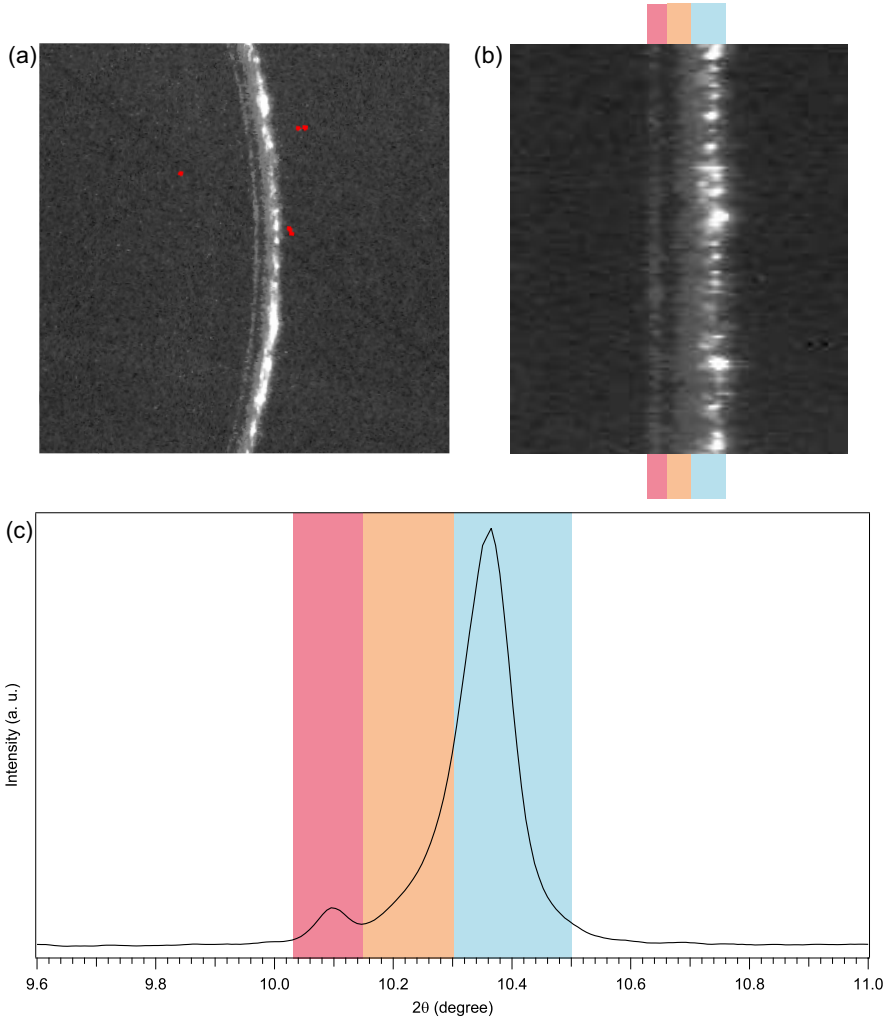


FIGURE 8.8 – (a) Une partie de la plaque image de H_2O à 34 GPa et 1500 K. (b) Le "cake" de la plaque image (image intégrée le long des lignes azimutales). (c) Le diffractogramme intégré de la plaque image. Les bandes colorées sur (c) représentent les zones correspondantes sur la figure (b).

	V_0 (cm^3/mol)	K_0 (GPa)	K_0'	α_0 (10^{-5} K^{-1})	δ_T
Sugimura *et al.* (2010)	14,52	5,02	7,51	150 ± 19	5,1 ± 0,2
Frank *et al.* (2004)	12,4 ± 0,1	21,1 ± 1,3	4,4 ± 0,1	4,8	

TABLE 8.1 – Ensemble des valeurs des paramètres des équations d'état en température de Frank *et al.* (2004) et Sugimura *et al.* (2010).

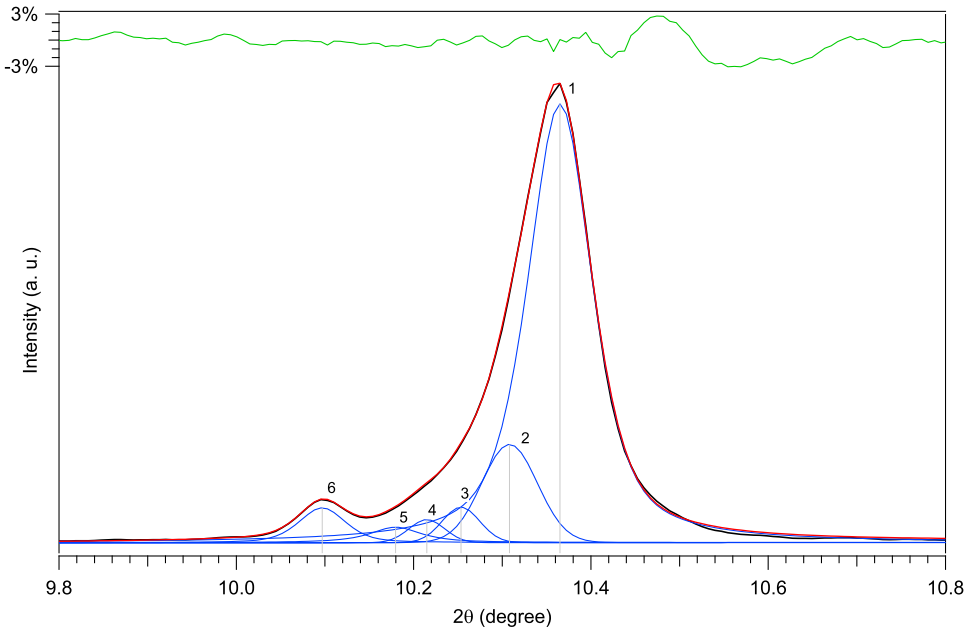


FIGURE 8.9 – Diffractogramme de H_2O à 34 GPa et 1500 K. Fit avec 6 pseudo-voigt du pic asymétrique (110) de la glace VII et du pic inconnu.

températures, ils ont spécifié l'expansion thermique avec la pression suivant l'expression de Anderson-Grüneisen (Anderson (1967)) définie comme :

$$\frac{\alpha}{\alpha_0} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\delta_T} \tag{8.3}$$

où α et α_0 sont les expansions thermiques à une certaine pression et à pression ambiante, respectivement. Le coefficient δ_T est appelé paramètre de Anderson-Grüneisen. L'ensemble des valeurs des paramètres de l'équation d'état est rassemblé dans le tableau 8.1.

Pour déterminer le profil de température au sein de H_2O à 34 GPa et 1500 K, nous avons décomposé la région du diffractogramme de la figure 8.9 en 6 pics avec un profil de type pseudo-Voigt [1] afin d'ajuster au mieux cette région. La décalage et la décroissance des pics 2,

1. Le profil pseudo-Voigt est donné par $PV = \eta L + (1-\eta)G$ où η est un coefficient de proportionnalité

3, 4 et 5, correspondent bien au comportement attendu pour des gradients de température de la glace VII. Si on considère chaque pic comme la réflexion de Bragg (110) de la glace VII, on peut obtenir pour chacun le volume de la maille[2]. Ce volume injecté dans les équations d'état thermiques de Frank *et al.* (2004) et Sugimura *et al.* (2010), permet d'obtenir les températures associées, notées $T^{\text{Sugimura}}_{\text{Ice VII}}$ et $T^{\text{Frank}}_{\text{Ice VII}}$ pour chaque pic. Ces valeurs sont listées dans le tableau 8.2.

L'augmentation croissante de $T^{\text{Sugimura}}_{\text{Ice VII}}$ et $T^{\text{Frank}}_{\text{Ice VII}}$ lorsque le pic (110) se déplace vers les petits angles est consistant avec la présence d'un gradient thermique. On constate un écart important, qui varie de 70 à 740 K, entre les deux équations d'état. Sugimura *et al.* (2010) prétend que les différences entre ces deux équations peuvent provenir des conditions dans lequel ont été faites les expériences de Frank *et al.* (2004) qui favorisent les contraintes non hydrostatiques. D'après Dubrovinsky *et al.* (1998) la contrainte non-hydrostatique peut être réduite en augmentant la température et presque disparaitre à T > 800 K dans une CED à $\sim$ 30 GPa. Dans leur étude, Sugimura *et al.* (2010) ont effectué environ 50 % de leurs mesures au-delà de 800 K, tandis que les données de Frank *et al.* (2004) ont toutes été faites pour T $\leq$ 650 K.

Nous n'avons pas accès à la distribution en température au sein du volume expérimentale mais la température la plus élevée est celle qui est mesurée, soit T = 1500 K pour le diffractogramme de la figure 8.9. On peut également déterminer un ordre de grandeur de la température la plus froide. Lors des expériences la cellule est refroidie par un manchon réfrigéré et on constate que le laser CO_2 est intégralement absorbé par l'échantillon. De surcroît le diamant qui est à l'opposé de l'entrée du laser CO_2 a sa colle, qui le maintient au siège en carbure, en parfait état. Cette colle ne tolère pas les hautes températures, elle brunit vers 100°C et noiricit et se désagrège pour des températures supérieures à 150°C. Donc on peut en déduire que la température la plus froide de l'échantillon oscille entre 300 et 450 K.

L'EoS PVT de Sugimura *et al.* (2010) présente une distribution de température pour les pics 1 à 5 qui correspond aux bornes haute et basse température. Le pic n°6, qui se situent aux angles les plus petits, a une température T = 2048 K qui est bien au-delà de la température mesurée de 1500 K même si on prend en compte l'incertitude qui est environ de 100 K.

Les températures obtenues avec l'EoS PVT de Frank *et al.* (2004) décrivent moins bien la distribution des températures. En effet, le premier pic est à une température trop élevée proche de 600 K, de plus la température du pic inconnu T = 1309 K est bien en-dessous de

compris entre 0 et 1, L est une fonction lorentzienne et G est une fonction gaussienne.

2. Pour un système cubique $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$ où d_{hkl} la distance interréticulaire entre deux plans hkl, a est le paramètre de maille et hkl les indices de Miller.

Numéro pic	Pic position (degrés)	Volume (cm^3/mol)	$T^{Sugimura}_{Ice\ VII}$ (K)	$T^{Frank}_{Ice\ VII}$ (K)
1	10.3651	7.54412	416	596
2	10.3082	7.66939	758	827
3	10.2534	7.79268	1090	983
4	10.2149	7.88089	1324	1075
5	10.1797	7.96271	1540	1151
6	10.0969	8.15969	2048	1309

TABLE 8.2 – Position des pics de la figure 8.9. La position des pics est associée au pic de Bragg (110) de la glace VII, on obtient le volume molaire et la température associé d'après l'expansion thermique de Sugimura *et al.* (2010) et Frank *et al.* (2004).

la température mesurée de l'échantillon.

En résumé l'EoS d'état de Sugimura *et al.* (2010) permet de décrire correctement la distribution de température au sein du pic (110) de la glace VII. Cependant la température donné pour le pic inconnu est bien trop élevée pour être de la glace VII chaude, donc les pics supplémentaires qui apparaissent à haute température proviennent sans doute de la présence d'une nouvelle phase de la glace.

8.4 Discussion

Les courbes de fusion de l'eau de la littérature divergent fortement à partir de 20 GPa, ces discordances ne peuvent être expliquées par une simple incertitude sur la mesure de la pression et de la température. Les courbes de fusion de Dubrovinskaia & Dubrovinsky (2003); Frank *et al.* (2004); Goncharov *et al.* (2005); Kimura *et al.* (2014) sont en bon accord entre elles. Tandis que les points de fusion de Schwager *et al.* (2004); Klotz *et al.* (2010); Ahart *et al.* (2014) ont des températures supérieures aux courbes de fusion précédemment citées.

Les travaux de Schwager & Boehler (2008) proposent que les précédentes courbes de fusion ($>$ 20 GPa) ne sont pas la transition H_2O-VII/fluide mais une transition entre la glace VII et une nouvelle phase. Nos points de fusion et la détection d'une nouvelle phase vont dans le sens des travaux de Schwager & Boehler (2008). Nous observons que cette nouvelle phase est de structure cubique et apparait en température avec une augmentation importante du volume de la maille.

Ce comportement est décrit par Takii *et al.* (2008); Aragones & Vega (2009), ils prédisent par dynamique moléculaire que les atomes d'oxygène forment une structure cubique centrée

où les molécules d'eau se comportent comme des rotateurs libres. Une phase équivalente est présente dans l'ammoniac, III-NH_3 (voir chapitre 1, page 30).

Suivant les critères de fusion la transition entre une phase VII et une phase plastique peut être confondue avec une transition VII/liquide. Nous allons discuter à présent des critères de fusion employés par Dubrovinskaia & Dubrovinsky (2003); Frank *et al.* (2004); Goncharov *et al.* (2005) :

— Dubrovinskaia & Dubrovinsky (2003) et Frank *et al.* (2004) utilisent comme critère de fusion la disparition du pic de Bragg (110) de la glace VII. Cependant, la disparition de ce pic ne signifie pas de manière catégorique une transtion glace VII-liquide. Il peut s'agir d'une transition solide-solide vers un amorphe ou la transition vers une phase plastique. En effet, la transition vers une phase cubique plastique entraînerait une augmentation du volume de la maille, ce qui se traduit par une augmentation de la valeur de $d_{(110)}$. Ce phénomène n'est pas observé par Dubrovinskaia & Dubrovinsky (2003) et Frank *et al.* (2004) et pourrait venir de leur méthode de mesure : comme on peut le voir sur la figure 8.10, ils mesurent la glace VII avec de l'or (utilisé comme jauge de pression). Le pic (111) de l'or est très proche du pic (110) de la glace VII, il est donc possible que la transition vers une phase plastique aurait pour conséquence que les 2 pics soient confondus.

— Le critère de fusion en spectroscopie Raman de Goncharov *et al.* (2005) est la disparition des modes de réseau de H_2O ainsi que la perte d'intensité des modes d'élongation O–H. Cependant, ce critère pourrait aussi être la signature d'une transition vers une phase plastique. Régulièrement NH_3 est comparé à H_2O, leurs diagrammes de phases et propriétés sont proches. La phase III de l'ammoniac est une phase plastique de structure cubique, elle est caractérisée par l'absence de modes de réseau en Raman et son spectre est proche de celui du liquide. On peut envisager qu'une phase plastique de l'eau soit également marquée par l'absence des modes de réseau.

— Kimura *et al.* (2014) assimile la fusion à l'apparition d'un plateau en température lors de l'augmentation de la puissance du laser pour chauffer l'échantillon. Ce critère qui suppose que le plateau de température est dû à la chaleur latente de fusion est sujette à caution pour les expériences de chauffage laser. (Geballe & Jeanloz (2012)).

La difficulté pour mesurer une température précise, ne nous permet pas de délimiter précisément le domaine d'existence de la glace α. En supposant, d'après ce qui est écrit plus haut que les courbes de fusion de Dubrovinskaia & Dubrovinsky (2003); Frank *et al.* (2004); Goncharov *et al.* (2005) détectent la transition VII-H_2O/α-H_2O, on peut délimiter un domaine d'existence de α-H_2O comme représenté sur le diagramme de phase de la figure 8.11.

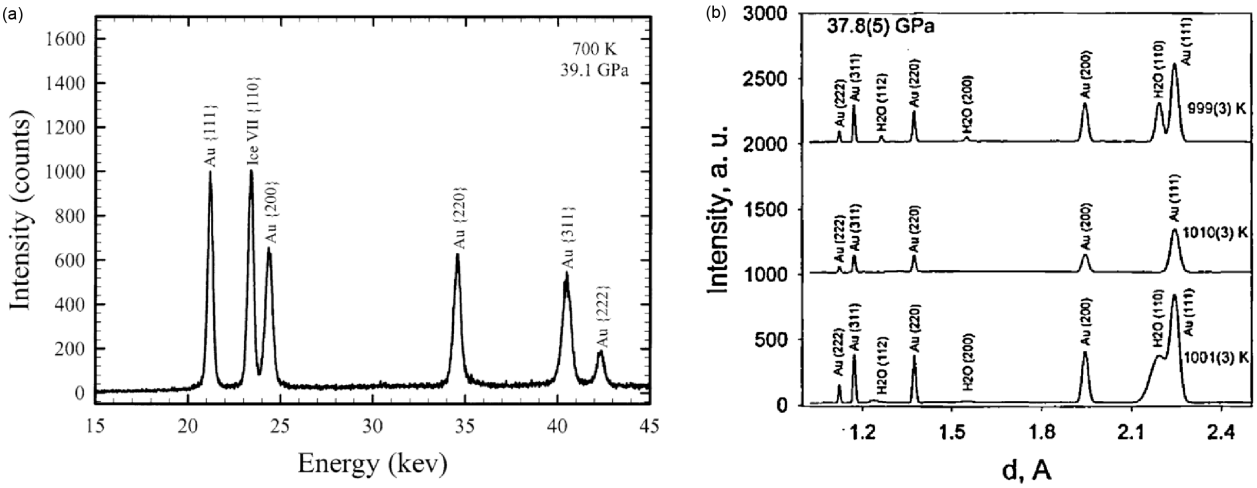


FIGURE 8.10 – (a) Diffractogramme en dispersion d'énergie de Frank *et al.* (2004) de la glace VII et de l'or à 700 K et 39,1 GPa.(b) Diffractogrammes de Dubrovinskaia & Dubrovinsky (2003) de H_2O et de l'or à haute température et à 37,8 GPa.

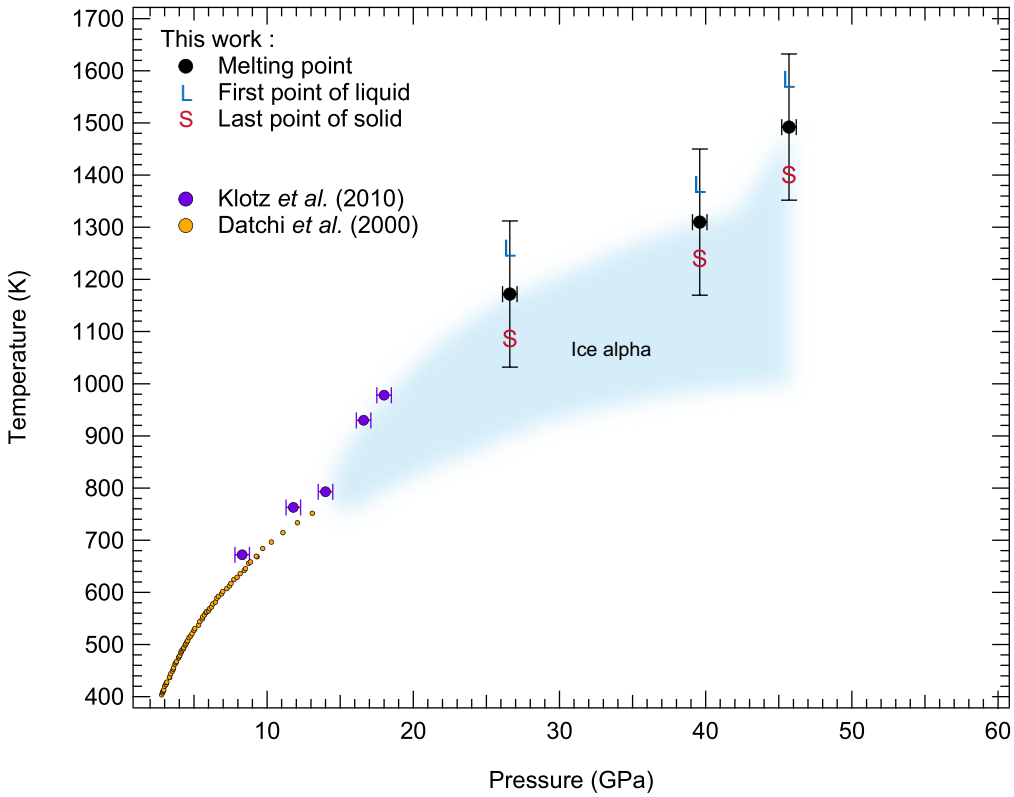


FIGURE 8.11 – Diagramme de phase de H_2O, avec les points de fusion obtenus durant cette thèse et avec les précédents points de fusion obtenus par notre équipe (Klotz *et al.* (2010); Datchi *et al.* (2000)) La zone en bleu ciel est la proposition d'un domaine d'existence de la glace α

Récemment, une étude de Hernandez & Caracas (2016) prédisent 3 phases superioniques cubiques centrées. La phase superioniques VII' est observée à des pressions entre 20 et 60 GPa et des températures entre 1300 à 2000 K. Cette phase VII' superionique se situent dans le domaine d'existence de la glace détectée dans nos travaux, α-H_2O. La transition entre une phase moléculaire et la phase superionique peut entraîner une variation du volume (Ninet *et al.* (2012)). Il est donc envisageable que la glace α soit cette phase superionique.

8.5 Conclusion

Les expériences décrites dans ce chapitre ont permis de déterminer la courbe de fusion de la glace entre 1170 et 1470 K. La pression de fusion mesurée varie dans cet intervalle entre 26,6 et 45,7 GPa. Nos points de fusion sont supérieurs en température à ceux observés dans d'autres études (Dubrovinskaia & Dubrovinsky (2003); Frank *et al.* (2004); Goncharov *et al.* (2005); Kimura *et al.* (2014)), mais plusieurs indications nous autorisent à penser que ces auteurs n'ont pas sondé la transition VII-H_2O/liquide mais une transition entre la glace VII et une nouvelle phase de l'eau.

En effet, Schwager *et al.* (2004); Schwager & Boehler (2008) mesurent une courbe de fusion à des températures comprises entre 1000 et 2200 K pour des pressions de 15 à 60 GPa, mais ils détectent également une transition solide-solide qui se situent au niveau des courbes de fusion à basses températures cités dans le paragraphe précédent.

Nous détectons une nouvelle phase, α-H_2O entre 26,6 et 45,7 GPa à hautes températures. Les données de diffraction X donnent une structure cubique comme la glace VII et qui serait marquée par une augmentation de volume. Cette phase pourrait être la phase plastique prédite par Takii *et al.* (2008); Aragones & Vega (2009), cependant les conditions de pression et de température sont beaucoup plus basses que celles de la phase α. (7-10 GPa et 300-600 K). La récente étude théorique de Hernandez & Caracas (2016) prédit un comportement superionique de la glace VII' dans le domaine d'existence de la glace α, ce qui en fait un meilleur candidat.

Bibliographie

Ahart M., Karandikar A., Gramsch S., Boehler R. & Hemley R.J. (**2014**). High P–T Brillouin scattering study of H2O melting to 26 GPa. *High Pressure Research*, 34(3), 327–336.

Anderson O.L. (**1967**). Equation for thermal expansivity in planetary interiors. *Journal of Geophysical Research*, 72(14), 3661.

Aragones J.L. & Vega C. (**2009**). Plastic crystal phases of simple water models. *The Journal of Chemical Physics*, 130(24).

Datchi F., Loubeyre P. & LeToullec R. (**2000**). Extended and accurate determination of the melting curves of argon, helium, ice (H2O), and hydrogen (H2). *Physical Review B*, 61(10), 6535–6546.

Dubrovinskaia N. & Dubrovinsky L. (**2003**). Melting curve of water studied in externally heated diamond-anvil cell. *High Pressure Research*, 23(3), 307–311.

Dubrovinsky L.S., Saxena S.K. & Lazor P. (**1998**). High-pressure and high-temperature in situ X-ray diffraction study of iron and corundum to 68 GPa using an internally heated diamond anvil cell. *Physics and Chemistry of Minerals*, 25(6), 434–441.

Frank M.R., Fei Y. & Hu J. (**2004**). Constraining the equation of state of fluid H2O to 80 GPa using the melting curve, bulk modulus, and thermal expansivity of ice VII. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(13), 2781–2790.

Geballe Z.M. & Jeanloz R. (**2012**). Origin of temperature plateaus in laser-heated diamond anvil cell experiments. *Journal of Applied Physics*, 111(12), 123518.

Goncharov A.F., Goldman N., Fried L., Crowhurst J., Kuo I.F., Mundy C. & Zaug J. (**2005**). Dynamic ionization of water under extreme conditions. *Physical Review Letters*, 94(12), 125508.

Hernandez J.A. & Caracas R. (**2016**). Superionic-superionic phase transitions in body-centered cubic H2O ice. *Physical Review Letters*, 117(13), 135503.

Hubbard W.B., Nellis W.J., Mitchell A.C., Holmes N.C., Limaye S.S. & McCandless P.C. (**1991**). Interior structure of Neptune : Comparison with Uranus. *Science*, 253(5020), 648–651.

Kimura T., Kuwayama Y. & Yagi T. (**2014**). Melting temperatures of H2O up to 72 GPa measured in a diamond anvil cell using CO2 laser heating technique. *The Journal of Chemical Physics*, 140(7), 074501.

Klotz S., Datchi F. & Ninet S. (**2010**). Is there a plastic phase in ice VII at high pressure and high temperature ? Technical report, ESRF Experiment Report.

Kuskov O.L. & Kronrod V.a. (**2005**). Internal structure of Europa and Callisto. *Icarus*, 177(2), 550–569.

Ninet S., Datchi F. & Saitta A.M. (**2012**). Proton Disorder and Superionicity in Hot Dense Ammonia Ice. *Physical Review Letters*, 165702(April), 1–5.

Rickman H. (**1997**). Composition and physical properties of comets. In B. Schmitt, C. De Bergh & M. Festou, editors, *Solar System Ices*, pages 395–417. Springer, Dordrecht, astrophysi edition.

Schwager B. & Boehler R. (**2008**). H2O : another ice phase and its melting curve. *High Pressure Research*, 28(3), 431–433.

Schwager B., Chudinovskikh L., Gavriliuk A.G. & Boehler R. (**2004**). Melting curve of H2O to 90 GPa measured in a laser-heated diamond cell. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(14), S1177—-S1179.

Schwegler E., Sharma M., Gygi F. & Galli G. (**2008**). Melting of ice under pressure. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(39), 14779–14783.

Sugimura E., Iitaka T., Hirose K., Kawamura K., Sata N. & Ohishi Y. (**2008**). Compression of H2O ice to 126 GPa and implications for hydrogen-bond symmetrization : Synchrotron x-ray diffraction measurements and density-functional calculations. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 77(21), 1–6.

Sugimura E., Komabayashi T., Hirose K., Sata N., Ohishi Y. & Dubrovinsky L.S. (**2010**). Simultaneous high-pressure and high-temperature volume measurements of ice VII and its thermal equation of state. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 82(13), 1–9.

Takii Y., Koga K. & Tanaka H. (**2008**). A plastic phase of water from computer simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 128(20).

Waite Jr J.H., Lewis W.S., Magee B.A., Lunine J.I., McKinnon W.B., Glein C.R., Mousis O., Young D.T., Brockwell T., Westlake J., Nguyen M.J., Teolis B.D., Niemann H.B., McNutt Jr R.L., Perry M. & Ip W.H. (**2009**). Liquid water on Enceladus from observations of ammonia and 40Ar in the plume. *Nature*, 460(7254), 1164–1164.

Conclusions Générales et Perspectives

Conclusions générales et perspectives

Au cours de ce travail, notre ambition était d'étudier les diagrammes de phase de H_2O et NH_3 afin d'améliorer notre connaissance de ces systèmes et de clarifier les courbes de fusion à haute température et haute pression de l'ammoniace (10 à 60 GPa et 1000 K à 2200 K) et de l'eau (20 à 90 GPa et 900 à 2400 K). Un autre objectif était également d'étudier la structure de l'ammoniac liquide à hautes pressions et hautes températures, afin de pouvoir confirmer les résultats des calculs *ab initio* qui prédisent l'apparition d'un fluide dissocié à partir de 2500 K et au delà de 30 GPa Bethkenhagen *et al.* (2013).

Dans ces gammes de température, on ne peut visualiser la coexistence fluide/solide. La technique la plus adéquate pour une détection directe de la fusion est la diffraction des rayons X. Pour répondre aux objectifs, nous avons employé de nouveaux outils expérimentaux pour nous affranchir des contraintes liées à l'utilisation des cellules à enclumes de diamant, lors des expériences de diffraction X. En premier lieu, nous avons utilisé un collimateur multicanal, qui permet de réduire drastiquement le signal Compton provenant des enclumes de diamant. Ce dispositif a permis de détecter des signaux de faible intensité, comme le signal d'un liquide, en améliorant le ratio signal sur bruit. Ce collimateur a également permis l'extraction d'informations quantitatives sur la structure de l'ammoniac. Le deuxième outil expérimental utilisé est un système de chauffage laser CO_2. Il permet d'atteindre des températures supérieures à 3000 K et de chauffer directement NH_3 et H_2O sans l'usage d'un absorbeur. L'absence de ce dernier limite les risques de contamination et de réaction chimique au sein de l'échantillon.

Ces stratégies expérimentales ont rendu possible pour la première fois l'étude de la structure de l'ammoniac liquide au-delà de 1 GPa et jusqu'à 6,3 GPa à 800 K. Nous avons montré que dans cette gamme de pression et température, l'ammoniac liquide est stable et connaît

une augmentation de sa densité de 57%. Le succès de l'extraction de donnée de haute qualité ont permis l'obtention des facteurs de structure moléculaire $S_{mol}(Q)$ et des fonctions de distribution radiale moléculaire $g_{mol}(r)$ de NH_3. Nous avons montré que les allures des $S_{mol}(Q)$ et des $g_{mol}(r)$ dépendaient peu de la densité dans la zone explorée et sont similaires à celles des liquides ayant de faibles corrélations d'orientation entre les molécules. Le nombre de coordination varie de 12.7 à $\sim$ 14, ce qui est typique des liquides compacts. Afin d'obtenir plus de détails sur la structure, des simulations AIMD ont été réalisées à l'aide des pseudo-pontentiels de type PBE ou BLYP. Ces deux fonctions donnent des résultats identiques en termes de fonctions de distribution radiale à une densité donnée. Un bon accord est observé entre le $g_{mol}(r)$ simulé et expérimental, ainsi que la distance du premier voisin et le nombre de coordination à la même densité. L'effet le plus significatif de l'augmentation de la densité est observée sur la distribution partielle N–H, qui présente un premier pic intermoléculaire sans structure apparente à faible densité, tandis que trois bosses distinctes apparaissent à haute densité. La signature des liaisons hydrogènes est plus difficile à observer, mais l'intégration de la distribution partielle N–H sur la gamme des distances attendues pour les liaisons H donne en moyenne de 1,5 à 2 liaisons hydrogènes, ce qui est en accord avec le liquide à basse température.

Nos travaux sur l'ammoniac se sont poursuivis dans l'exploration de la transition III-NH_3/fluide jusqu'à 39 GPa et 2300 K. La courbe de fusion déterminée par diffraction des rayons X montre qu'elle a un comportement "normal", c'est-à-dire que la pression de transition augmente avec la température. Aucune discontinuité n'est observable sur la ligne de fusion et nos points expérimentaux sont dans l'extrapolation de ceux déterminés par Ninet & Datchi (2008) et s'ajustent correctement avec une équation de Simon et Glatzel. Nous confirmons, sur la base de nos mesures Raman, que l'ammoniac solide se dissocie partiellement en N_2 et H_2 et que l'équilibre chimique entre ces trois espèces est une fonction complexe de la pression et de la température. En dessous de 10 GPa, l'équilibre de la décomposition chimique se déplace vers les molécules diatomiques à haute température, tandis qu'à haute pression, l'ammoniac reste le composé le plus stable jusqu'à 3000 K. Les destructions systématiques de l'enclume au-dessus de 40 GPa à haute température peuvent indiquer la présence du point triple entre la phase III plastique, le solide superionique et le liquide vers 45 GPa et 2300 K.

Le succès de la mesure de la courbe de fusion d'un élément léger comme NH_3 en diffraction des rayons X, nous a conduit à explorer le diagramme de phase de H_2O. Nous avons sondé la courbe de fusion de l'eau jusqu'à 46 GPa et 1490 K. Le dernier point de fusion à 45,7 GPa

et 1490 K semble amorcer un changement de courbe. Nos points de fusion sont supérieurs en température à ceux observés dans d'autres études (Dubrovinskaia & Dubrovinsky (2003); Frank *et al.* (2004); Goncharov *et al.* (2005); Kimura *et al.* (2014)), mais à la lueur de la littérature et de nos travaux, nous pouvons émettre l'hypothèse que ces auteurs n'ont pas sondé la transition VII-H_2O/liquide mais une transition entre la glace VII et une nouvelle phase de l'eau. En effet, nous détectons une nouvelle phase, que nous avons nommée α-H_2O, entre 26,6 et 45,7 GPa à hautes températures, toutefois sans pouvoir définir clairement son domaine de stabilité en température, du fait de la présence de gradients thermiques. Les données de diffraction X montre que la phase α adopte une structure cubique comme la glace VII et serait marquée par une augmentation de volume ($\Delta V \sim 2{,}5$ %). Cette phase peut être assimilée à une phase plastique comme prédit par Takii *et al.* (2008); Aragones & Vega (2009), cependant ces études déterminent des conditions de pression et température beaucoup plus basses (7-10 GPa et 300-600 K). La récente étude théorique sur H_2O de Hernandez & Caracas (2016) prédit un comportement superionique de la glace VII' dans le domaine d'existence de la glace α, ce qui en fait un meilleur candidat.

Cette thèse a permis d'en apprendre davantage sur le comportement de l'eau et de l'ammoniac sous pression et à haute température. Les données actuelles sur l'ammoniac liquide devraient être utiles pour comparer les modèles théoriques de NH_3 jusqu'à 10 GPa et 1000 K. Expérimentalement, l'extension des travaux actuels à des pressions plus élevées serait très intéressante car les études théoriques Cavazzoni *et al.* (1999); Bethkenhagen *et al.* (2013) indiquent des transformations majeures dans la phase liquide au-dessus de 20 GPa, où les molécules commenceraient à se dissocier. Bien que la diffraction des rayons X ne permette d'accéder qu'aux fonctions de distribution radiale totale, une modification aussi radicale du liquide devrait être observable par cette technique. L'extension de la courbe de fusion de NH_3 à des conditions de pressions et de températures plus élevées serait très intéressante pour étudier la ligne de fusion du solide superionique et les propriétés structurales et chimiques du fluide dissocié prédit par les calculs des *ab initio*, mais cela nécessitera de nouveaux développements techniques afin de mieux confiner thermiquement l'échantillon et d'augmenter le rapport signal sur bruit du liquide. Dans le même contexte, il serait intéressant, d'étendre l'exploration de la courbe de fusion de H_2O à des pressions supérieures afin de confirmer la discontinuité observée durant ces travaux. Un sondage plus précis, du domaine d'existence de la nouvelle phase α-H_2O est aussi nécessaire, par le biais d'un meilleur confinement afin de limiter les gradients thermiques au sein de l'échantillon, ce qui permettrait de crédibiliser son existence. Dans un premier temps des mesures en chauffage résistif pourraient être effectuées

pour déterminer la ligne de transition VII-α et quantifier précisément le saut de volume à cette transition.

Bibliographie

Aragones J.L. & Vega C. (**2009**). Plastic crystal phases of simple water models. *The Journal of Chemical Physics*, 130(24).

Bethkenhagen M., French M. & Redmer R. (**2013**). Equation of state and phase diagram of ammonia at high pressures from ab initio simulations. *The Journal of chemical physics*, 138(23), 234504.

Cavazzoni C., Chiarotti G.L., Scandolo S., Tosatti E., Bernasconi M. & Parrinello M. (**1999**). Superionic and metallic states of water and ammonia at giant planet conditions. *Science (New York, N.Y.)*, 283(5398), 44–46.

Dubrovinskaia N. & Dubrovinsky L. (**2003**). Melting curve of water studied in externally heated diamond-anvil cell. *High Pressure Research*, 23(3), 307–311.

Frank M.R., Fei Y. & Hu J. (**2004**). Constraining the equation of state of fluid H2O to 80 GPa using the melting curve, bulk modulus, and thermal expansivity of ice VII. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(13), 2781–2790.

Goncharov A.F., Goldman N., Fried L., Crowhurst J., Kuo I.F., Mundy C. & Zaug J. (**2005**). Dynamic ionization of water under extreme conditions. *Physical Review Letters*, 94(12), 125508.

Hernandez J.A. & Caracas R. (**2016**). Superionic-superionic phase transitions in body-centered cubic H2O ice. *Physical Review Letters*, 117(13), 135503.

Kimura T., Kuwayama Y. & Yagi T. (**2014**). Melting temperatures of H2O up to 72 GPa measured in a diamond anvil cell using CO2 laser heating technique. *The Journal of Chemical Physics*, 140(7), 074501.

Ninet S. & Datchi F. (**2008**). High pressure-high temperature phase diagram of ammonia. *The Journal of chemical physics*, 128(15), 154508.

Takii Y., Koga K. & Tanaka H. (**2008**). A plastic phase of water from computer simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 128(20).