

La molécule de CO₂ résiste mieux à la pression que prévue.

Frédéric DATCHI

Équipe « Physique des milieux denses »

Le CO₂ solide change radicalement de nature à haute pression et haute température, passant d'un solide moléculaire typique à un état dit « polymérisé » [1]. Celui-ci est caractérisé par la disparition des doubles liaisons C=O de la molécule et la formation de nouvelles liaisons simples. Une des questions fortement débattue ces dernières années concerne la façon dont cette transformation a lieu : s'agit-il d'une réaction chimique entre molécules voisines lorsque la distance qui les sépare devient suffisamment petite, ou existe-t-il, comme il a été proposé, des états intermédiaires dans lesquels la molécule est profondément déformée? Pour répondre à cette question, notre équipe a déterminé la structure cristalline du CO₂ en phase IV, la dernière phase moléculaire avant la polymérisation. Nous avons ainsi pu démontrer que la molécule de CO₂ n'est pas aussi flexible qu'on le pensait.

A pression et températures ambiantes, le CO₂ est une molécule linéaire dans laquelle les atomes de carbone et d'oxygène sont fortement liés par une double liaison covalente (?). En appliquant une pression de 0.6 GPa (6000 atmosphères à température ambiante, le dioxyde de carbone cristallise dans la même structure que celle observée à basse température, appelée communément la « glace sèche », ou phase I. Ce solide est l'archétype des solides moléculaires, pour lesquels l'énergie de liaison entre les molécules est faible, comparée à celle des liaisons internes. Plusieurs autres phases solides du CO₂ ont été découvertes ces dix dernières années, et leurs domaines de stabilité respectifs sont représentés sur le diagramme de phases pression-température de la figure 1.

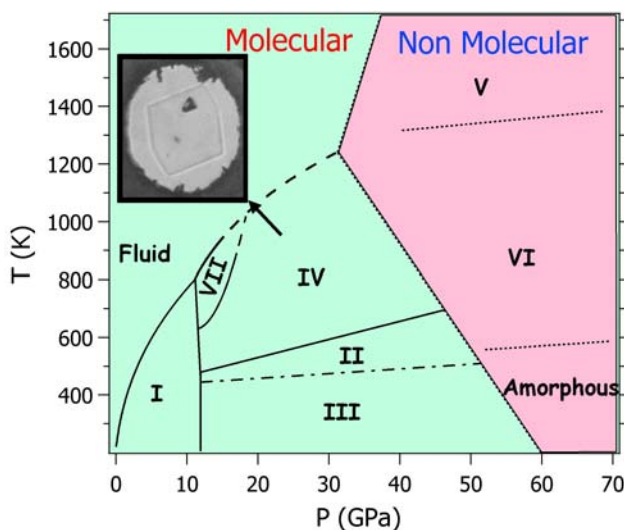


Figure 1. Diagramme de phases du CO₂

à hautes pression et température. Les différentes couleurs distinguent les phases moléculaires des phases polymériques. L'encart montre une photographie du cristal de CO₂ en équilibre avec son fluide à 11.7 GPa–830 K, vu à travers les enclumes diamant.

Notre étude s'est plus particulièrement intéressée à la phase IV, stable au-dessus de 11 GPa et 500 K (110 000 atmosphères et ~230 °C) environ. Celle-ci a été précédemment décrite

comme un état intermédiaire entre la phase I et le solide polymérique V. En effet, la structure proposée à partir d'une étude expérimentale la présentait comme composée de molécules très étirées (avec une longueur de liaison supérieure de 30% à celle de la phase I) et « tordues », l'angle $\angle\text{OCO}$ faisant 160° [2]. Toutefois une telle conformation moléculaire entraine en contradiction avec d'autres observations expérimentales et théoriques, engendrant un vif débat sur la structure réelle de cette phase.

Pour résoudre cette controverse, nous avons réalisé des expériences de diffraction des rayons X sur un monocristal de phase IV. Cette technique permet de déterminer la structure d'un cristal avec grande précision et sans ambiguïté. Obtenir un monocristal n'est pas une tâche aisée car la croissance doit être réalisée dans des conditions très contrôlées de pression à haute température (~15 GPa et 830 K). Nous avons utilisé une presse à enclumes diamant, dispositif permettant d'atteindre de très hautes pressions, avec une grande ouverture permettant le passage des rayons X. L'échantillon de CO_2 emprisonné entre les deux enclumes de diamant a été comprimé jusqu'à 15 GPa à température ambiante puis chauffé jusqu'à 830 K. Le polycristal ainsi obtenu a ensuite été lentement décomprimé jusqu'à la courbe d'équilibre solide-fluide, où nous avons pu stabiliser un seul germe cristallin (Figure 2). Cet échantillon a ensuite été étudié sur les lignes de lumières du synchrotron ESRF à Grenoble, dont la brillance et la taille du faisceau de rayons X est bien adaptée à la très petite taille (<0.1 mm) du cristal.

La grande qualité du cristal nous a permis d'obtenir de très beaux clichés de diffraction et ainsi résoudre sa structure. Celle-ci est rhomboédrique (groupe d'espace R-3c) avec 8 molécules dans la maille primitive (Figure 2).

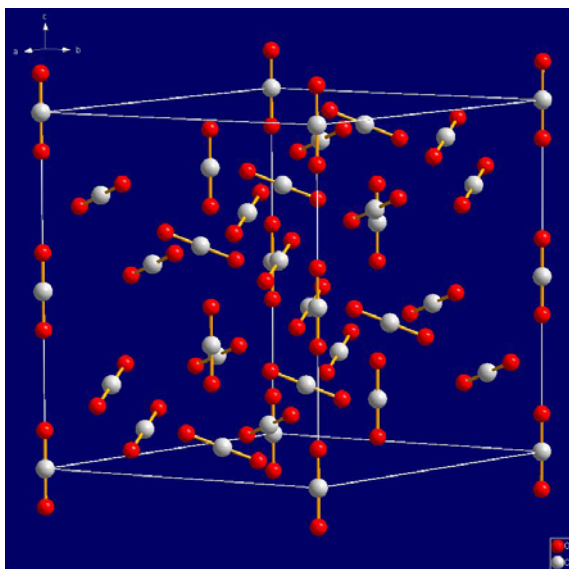


Figure 2. Cellule unité du CO_2 en phase IV (R-3c) représenté dans la maille hexagonale triple à 24 molécules.

La longueur de liaison mesurée est légèrement plus faible que dans la glace sèche ou la molécule isolée, en flagrante contradiction avec la structure proposée précédemment [2]. De plus, aucune distorsion de la linéarité de la molécule n'est observée. Ceci montre que le CO₂ reste un solide moléculaire dans ces conditions de pression et de température extrêmes, et que la molécule reste intacte.

La stabilité de cette structure a ensuite été étudiée par des calculs théoriques dits « ab-initio », c'est-à-dire sans paramètre ajustable. Les résultats obtenus sont en excellent accord avec les expériences et permettent en outre de reproduire avec une très bonne précision les modes de vibrations du solide.

Ces résultats démontrent également une grande similarité entre le comportement du CO₂ et celui de l'azote moléculaire sous haute pression. En effet, on retrouve dans ces deux composés la même succession de phases cristallines lorsqu'on augmente la pression. La structure R-3c est également choisie par le CO solide à haute pression, démontrant qu'elle est un arrangement favorable à haute densité pour des molécules linéaires qui possèdent un fort quadrupôle électrique. On peut donc s'attendre à rencontrer cette structure dans plusieurs autres composés du même type.

En conclusion, notre étude démontre qu'il n'existe pas d'état intermédiaire dans le CO₂ et que la rupture des liaisons doubles se fait brusquement lorsque les molécules sont suffisamment proches l'une de l'autre pour initier la polymérisation. Outre une meilleure connaissance du diagramme de phases du CO₂ à haute pression et température, ces résultats devraient nous aider à mieux comprendre la formation des phases polymériques et leurs structures, jusqu'à présent inconnues.

Références

[1] V. Iota, C.S. Yoo, and H. Cynn, *Science* **283**, 1510 (1999).

[2] J.H. Park, C.S. Yoo, V. Iota, H. Cynn, M.F. Nicol, and T. Le Bihan, *Phys. Rev. B* **68**, 014107 (2003).

Principale publication et auteurs

F. Datchi (a), V.M. Giordano (b), P. Munsch (a) and A.M. Saitta (a), Structure of carbon dioxide phase IV: breakdown of the intermediate bonding state scenario, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 185701 (2009).

(a) Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) & CNRS, IMPMC, Paris (France),
équipe « Physique des Milieux Denses »

(b) ESRF, Grenoble (France)