



**HAL**  
open science

# EQUATION D'ETAT AB INITIO DE L'HYDROGENE DANS LA MATIERE DENSE ET TIEDE ET APPLICATION A L'IMPLOSION DE CIBLES POUR LA FUSION PAR CONFINEMENT INERTIEL

Laurent Caillabet

► **To cite this version:**

Laurent Caillabet. EQUATION D'ETAT AB INITIO DE L'HYDROGENE DANS LA MATIERE DENSE ET TIEDE ET APPLICATION A L'IMPLOSION DE CIBLES POUR LA FUSION PAR CONFINEMENT INERTIEL. Physique des plasmas [physics.plasm-ph]. Ecole Polytechnique X, 2011. Français. NNT: . pastel-00599283

**HAL Id: pastel-00599283**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00599283>**

Submitted on 9 Jun 2011

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

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

## **THESE DE DOCTORAT**

présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR EN SCIENCES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE**

Discipline : Physique

par

**LAURENT CAILLABET**

---

**EQUATION D'ETAT *AB INITIO* DE L'HYDROGENE DANS LA  
MATIERE DENSE ET TIEDE ET APPLICATION A  
L'IMPLOSION DE CIBLES POUR LA FUSION PAR  
CONFINEMENT INERTIEL**

---

soutenue le 25 mars 2011 devant le jury composé de :

M. Claude Guet  
M. Vladimir Tikhonchuk  
M. Didier Saumon  
M. Patrick Mora  
M. Paul Loubeyre  
M. Stéphane Mazevet

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Directeur de thèse  
Co-directeur de thèse



« *Two roads diverged in a wood,  
And I took the one less traveled by,  
And that has made all the difference.* »  
Robert Forst, *The Road Not Taken*.

« *Je ne vais pas m'empêcher de vivre,  
par peur de ce qui peut arriver par la suite.* »  
Laird Hamilton (big wave surfer), *Riding Giants*.



## Remerciements

Je n'aurai jamais le talent ni le courage de Laird Hamilton pour surfer des vagues géantes de plus de 12 m comme Jaws ou Theahupoo. Néanmoins, celle que j'ai attaquée voilà maintenant 7 ans peut être considérée à bien des égards comme une *big wave*. Reprendre des études après 5 années d'activité professionnelle et refuser la voie toute tracée de manager pour envisager de travailler dans la recherche, ça ne ressemble pas exactement au plan de carrière type du cadre moyen. Et encore fallait-il réussir, la trentaine bien entamée, un master en cours du soir et une thèse, ce dont je me sentais bien incapable à l'âge de 20 ans. Aussi, quand j'ai annoncé mes intentions à mon entourage, personnel et professionnel, la plupart ont qualifié ce projet de « courageux », certains trouvant ce qualificatif plus politiquement correct que « suicidaire ». Il est vrai que je n'étais pas moi-même convaincu de la faisabilité d'un tel changement, la prise de risque ne faisant pas particulièrement partie de mes qualités jusqu'alors. Néanmoins, je ne pouvais me résoudre à exercer *ad vitam aeternam* un métier où je m'ennuyais ferme, et vivre avec le regret d'avoir fait le mauvais choix au cours de ma première vie d'étudiant. « *Nécessité fait loi* » dit le proverbe, et ce projet m'est apparu comme inéluctable après quelques années de réflexion. Encore faut-il sauter le pas, et puisque cette partie est dédiée aux remerciements, je serai éternellement reconnaissant à Monique et Jacques de m'avoir donné le coup de pied aux fesses salutaire voilà maintenant 10 ans. Si ce fut comme se jeter dans le vide, avec le recul, le choix de se résigner à une vie professionnelle sans satisfactions et espoir de changement m'apparaît bien plus courageux que ce que j'ai accompli.

La réussite est toujours affaire de travail, et de ce point de vue, une thèse s'apparente souvent à l'ascension de l'Everest pour un étudiant, et je ne fais pas exception à la règle.

Mais le travail seul ne suffit pas. Il faut aussi de la chance, et dans mon cas particulier, j'en ai eu beaucoup. Notamment celle de rencontrer les bonnes personnes au bon moment, qui ont permis d'ouvrir des portes *a priori* fermées pour quelqu'un ayant un cursus aussi atypique. Par ordre d'apparition, je remercie chaleureusement Elisabeth Dalimier pour m'avoir accueilli dans la première promotion du master Fusion, et MM. Guy Bonnaud et Claude Guet pour m'avoir permis d'effectuer ma thèse au sein du CEA malgré mon âge canonique. J'espère être parvenu, pendant ces 3 ans, à justifier la confiance qu'ils avaient placée en moi. Bien évidemment, je ne remercierai jamais assez Paul Loubeyre et Stéphane Mazevet d'avoir accepté d'encadrer pendant cette thèse un étudiant « à risques », et d'avoir oeuvré par la suite, contre vents et marées, pour que cet étudiant ait un avenir au sein du CEA. Du point de vue scientifique, les trois années passées à travailler quotidiennement avec deux chercheurs de cette envergure ont fait office de formation accélérée. J'ai énormément apprécié la marge de manoeuvre qui m'a été donnée pour organiser ma thèse, ce qui correspondait bien à mon caractère, ainsi que la justesse de leurs réflexions quand les problèmes apparaissaient. J'ai notamment en mémoire l'article sur les « Four Golden Lessons for Young Scientists » qui a été d'une importance cruciale au début de ma thèse.

Je remercie également très chaudement Benoit Canaud, vieux briscard de la FCI, qui m'a permis en fin de thèse de revenir vers mes premières amours, et de donner une application « concrète » à mon travail sur l'équation d'état de l'hydrogène (c'est l'ingénieur qui parle). D'un point de vue relationnel, le fait qu'il m'ait toujours plus considéré comme un collaborateur qu'un étudiant m'a donné beaucoup de confiance. J'espère qu'on en restera pas là. Merci également à Gwenaël Salin pour sa contribution qui non seulement été décisive pour la partie finale de cette thèse, mais également, et il ne le sait peut être pas, pour la suite de ma carrière. Je n'oublie pas tous les membres du service physique de la matière condensée qui m'ont apporté leur aide au cours de ces trois ans, et notamment les spécialistes de l'*ab initio* du laboratoire de structure électronique. Travailler avec des chercheurs parmi les meilleurs dans leur domaine quand on n'y connaît rien est rassurant et bien plus utile que n'importe quel livre de référence. Merci enfin aux membres du jury pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer mon travail : MM. Didier Saumon (venu de très loin pour cette occasion) et Vladimir Tikhonchuck, mes deux rapporteurs, dont les remarques m'ont permis d'améliorer grandement la qualité de ce mémoire, M. Patrick

Mora, que j'ai eu grand plaisir à avoir comme professeur pendant le master fusion, et MM. Claude Guet, Paul Loubeyre, et Stéphane Mazevet, que j'ai déjà cités.

Si la réussite d'une thèse dépend du soutien scientifique, le soutien moral est aussi primordial. Je pense en premier lieu à Hadrien, pour sa bienveillance à mon égard dès les premiers jours, et pour m'avoir offert une soirée à San Fransisco qui a égayé mes longues journées à rédiger. Je pense surtout à Laurianne, sans qui je ne serais plus là depuis longtemps. Recevoir des conseils aussi justes de la part d'une gamine, c'est à se demander qui est le plus vieux ! Merci également à Floriane, pour son naturel et les discussions rafraîchissantes qui m'ont replongé plusieurs années en arrière. Ne change rien (sauf peut être un peu ton look, car la vie d'étudiante est bientôt finie !).

Enfin, un grand merci teinté de beaucoup d'affection et plus à Anne, celle qui, pendant que je ne m'occupais que de ma thèse, s'est occupée de tout le reste. Malgré l'issue plus qu'incertaine de cette entreprise, je n'oublie pas que c'est elle qui m'a poussé à faire cette thèse alors que j'hésitais encore, et qui a supporté tous les coups de mou et autres crises existentielles (au moins une par jour à une certaine période !). Après le temps des sacrifices, place à la vraie vie maintenant.





# Table des matières

<b>I</b>	<b>L'équation d'état multi-phase de l'hydrogène</b>	<b>1</b>
	<b>Introduction</b>	<b>3</b>
<b>1</b>	<b>Le problème quantique à N corps</b>	<b>11</b>
1.1	Description complète du problème . . . . .	12
1.2	L'approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	13
1.3	La théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	15
1.3.1	Le théorème d'Hohenberg et Kohn . . . . .	15
1.3.2	Les équations de Kohn et Sham . . . . .	17
1.3.3	L'approximation de la densité locale . . . . .	20
1.3.4	L'approximation du gradient généralisé . . . . .	21
1.3.5	Le choix de la « bonne » approximation dans le cas de l'hydrogène	22
1.4	La résolution numérique des équations de Kohn-Sham . . . . .	22
1.4.1	Le code de DFT périodique <b>abinit</b> . . . . .	22
1.4.2	Application à un système périodique parfait : le cristal . . . . .	23
1.5	Le traitement de la dynamique des noyaux . . . . .	26
1.5.1	Le cas des cristaux . . . . .	26
1.5.2	La simulation des systèmes désordonnés par la dynamique moléculaire quantique . . . . .	33
1.6	L' <i>ab initio</i> à hautes températures : la méthode PIMC . . . . .	38

1.6.1	La matrice densité à température finie . . . . .	38
1.6.2	L'intégrale de chemin en temps imaginaire . . . . .	41
<b>2</b>	<b>Vers une formulation <i>ab initio</i> de l'énergie libre dans la WDM</b>	<b>47</b>
2.1	Le diagramme de phase de la matière . . . . .	47
2.2	La phase solide : le modèle de Grüneisen . . . . .	51
2.3	Les modèles en phase fluide : l'approche chimique avec potentiels . . . . .	55
2.3.1	Le gaz parfait moléculaire . . . . .	58
2.3.2	Dissociation et ionisation du gaz parfait moléculaire : vers le plasma cinétique . . . . .	64
2.3.3	Evolution de la dissociation et de l'ionisation avec la densité . . . . .	67
2.3.4	La phase plasma . . . . .	68
2.3.5	Vers une prise en compte des effets à N corps dans le plasma . . . . .	74
2.3.6	Les densités intermédiaires : de la nécessité des méthodes <i>ab initio</i>	83
<b>3</b>	<b>Construction d'une équation d'état multi-phase de l'hydrogène dans la WDM</b>	<b>89</b>
3.1	Approche générale . . . . .	91
3.2	L'équation d'état en phase solide . . . . .	92
3.2.1	La structure cristalline . . . . .	92
3.2.2	Les courbes froides . . . . .	94
3.2.3	L'énergie libre à température finie . . . . .	98
3.2.4	Paramètres pour une EOS indépendante de la structure . . . . .	109
3.3	L'équation d'état en phase liquide . . . . .	112
3.3.1	Le modèle théorique . . . . .	113
3.3.2	Les simulations numériques . . . . .	122
3.3.3	La correction quantique aux simulations classiques . . . . .	131
<b>4</b>	<b>Comparaison de l'EoS <i>ab initio</i> avec les données expérimentales</b>	<b>145</b>
4.1	La vitesse du son dans le fluide moléculaire dense . . . . .	146

---

4.2	Calcul des courbes d'Hugoniot principales de H <sub>2</sub> et D <sub>2</sub> liquides à 19 K . . .	148
4.3	Calcul de la courbe de fusion de H <sub>2</sub> et D <sub>2</sub> . . . . .	154
4.4	Effet isotopique sur la courbe de fusion . . . . .	155
4.5	Calcul d'un chemin de compression isentropique . . . . .	158
4.6	Conclusion . . . . .	158
 <b>II Application à la fusion par confinement inertiel</b>		<b>163</b>
 <b>Introduction</b>		<b>165</b>
 <b>5 La physique de l'allumage d'une cible en FCI</b>		<b>171</b>
5.1	La production d'énergie thermonucléaire en FCI . . . . .	172
5.1.1	Choix du combustible . . . . .	172
5.1.2	Critères de confinement . . . . .	175
5.1.3	Le confinement inertiel . . . . .	176
5.2	Conditions d'allumage . . . . .	182
5.2.1	Bilan d'énergie lié aux conditions d'allumage . . . . .	183
5.2.2	Dépôt des produits de fusion . . . . .	184
5.2.3	Pertes radiatives du milieu fusible par Bremsstrahlung . . . . .	185
5.2.4	Travail des forces extérieures . . . . .	187
5.2.5	Les pertes par conduction électronique . . . . .	187
5.2.6	Calcul des conditions d'allumage . . . . .	188
5.2.7	Vitesse minimale durant la phase d'implosion . . . . .	191
5.3	Combustion : modèle du point chaud central . . . . .	192
5.3.1	Caractéristiques du combustible . . . . .	193
5.3.2	Modèle isobare : conditions de stagnation . . . . .	195
5.3.3	Détermination du coefficient $\epsilon$ . . . . .	196
5.3.4	Courbes de gain iso-vitesse . . . . .	198

5.3.5	Du modèle d'allumage au dimensionnement de la cible . . . . .	204
5.4	Conclusion . . . . .	205
<b>6</b>	<b>La compression quasi-isentropique d'une cible FCI</b>	<b>209</b>
6.1	Les équations fluides . . . . .	210
6.1.1	Conservation de la masse . . . . .	210
6.1.2	Conservation de l'implusion . . . . .	211
6.1.3	Conservation de l'énergie . . . . .	212
6.2	Propagation des ondes sonores . . . . .	213
6.3	Invariants de Riemann . . . . .	215
6.4	La compression isentropique . . . . .	218
6.5	De la compression isentropique à la compression d'une cible FCI . . . . .	220
6.5.1	Formation d'une onde de choc . . . . .	221
6.5.2	Relation de Rankine-Hugoniot . . . . .	223
6.5.3	Variation de l'entropie au passage d'une onde de choc . . . . .	225
6.5.4	Le schéma d'implosion d'une cible FCI et l'impact de l'EoS . . . . .	227
<b>7</b>	<b>Application de notre EoS à deux schémas d'allumage en FCI</b>	<b>233</b>
7.1	Extension de la table à toutes les températures et densités . . . . .	235
7.1.1	Extension de la table à toutes les températures . . . . .	235
7.1.2	Extension de la table à toutes les densités . . . . .	236
7.2	La cible pour l'allumage par choc . . . . .	239
7.2.1	optimisation de la cible en fonction de l'EoS . . . . .	239
7.3	La cible LMJ . . . . .	247
7.3.1	Pertinence du paramètre $\alpha$ . . . . .	251
7.4	Conclusion . . . . .	252
	<b>Conclusion</b>	<b>255</b>
	<b>Annexes</b>	<b>259</b>

<b>Table des matières</b>	<b>xi</b>
<b>A Le modèle IIT</b>	<b>259</b>
<b>B Tables d'équation d'état</b>	<b>263</b>



**Première partie**

**L'équation d'état multi-phase de  
l'hydrogène**





# Introduction

L'hydrogène possède la configuration électronique la plus simple parmi les éléments de la classification périodique, ce qui lui fait jouer un rôle important dans le développement de nombreuses théories physiques. C'est de plus l'élément le plus abondant dans l'univers, et ses propriétés à très haute densité sont importantes pour comprendre de nombreux objets et phénomènes astrophysiques. Mais malgré cette simplicité apparente, son comportement sous haute pression est un sujet qui fait toujours l'objet d'intenses recherches tant du point de vue théorique qu'expérimental.

En phase solide, au dessous de 200 GPa, l'hydrogène moléculaire se présente sous la forme de trois phases cristallines différentes (voir figure FIG.1) dominées par les effets quantiques [1], et dont on ne connaît exactement que la nature de la phase I.

A plus hautes pressions, on s'attend à rencontrer une transition isolant-métal prédite initialement par Wigner et Huntington [6] autour de 35 GPa et qui, après 80 ans de spéculations théoriques, a été repoussée récemment par Johnson et Ashcroft à 410 GPa [7]. Les expériences de compression statique avec des presses à enclumes de diamant [8] ayant atteint des pressions de 320 GPa n'ont toujours pas mis en évidence cette métallisation.

Lorsque l'on augmente la température, on croise la courbe de fusion de l'hydrogène moléculaire qui présenterait un maximum autour de 80 GPa et 900 K [9]. Selon les diverses théories, ce maximum peut être attribué soit au passage d'un fluide moléculaire à un fluide atomique [10], soit à un adoucissement des interactions moléculaires plus pro-

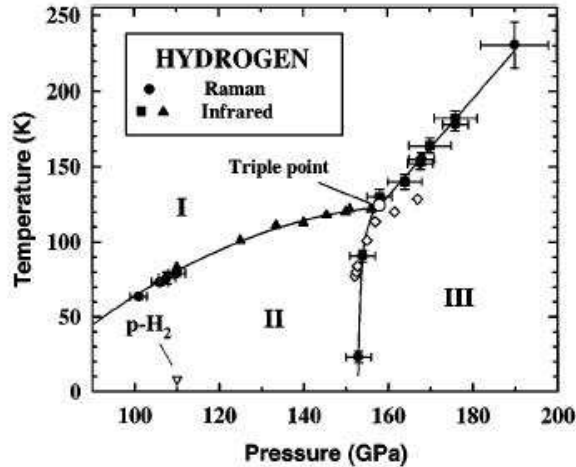


FIG. 1: Diagramme de phase de l'hydrogène dans le domaine du MBar, obtenu par mesures Raman et infrarouge [2–4]. Les points représentés par des diamants et triangles blancs sont issus de l'article Ref. [5].

noncé dans le liquide que dans le solide [11]. Cette transition fluide moléculaire-fluide atomique est également associée, de manière plus ou moins simultanée selon les théories, à une transition isolant-métal, plus connue sous le nom de Plasma Phase Transition (PPT), et les calculs *ab initio* les plus récents semblent montrer que cette transition devrait être du premier ordre [9, 10, 12–14], avec cependant des différences sur sa localisation selon le modèle ou la méthode utilisés (voir figure FIG.2).

Dans les domaines de la fusion par confinement inertiel (FCI) et de la modélisation des planètes géantes comme Jupiter, l'équation d'état (EoS) de l'hydrogène est très certainement la propriété la plus importante à connaître. Tous les états possibles d'un système d'hydrogène (solide moléculaire, solide atomique métallique, fluide moléculaire, fluide métallique, plasma fortement couplé et dégénéré) et les transitions entre ces états doivent être correctement décrits. Dans le domaine astrophysique, Saumon et Guillot [17] ont montré que la précision de l'équation d'état de l'hydrogène influence significativement le modèle de structure des planètes telles que Jupiter ou Saturne et leur évolution. Dans les simulations FCI, une étude récente de Hu *et al.* [18] a montré que l'EoS pouvait avoir un fort impact sur la dynamique de compression, sur les critères d'allumage et sur le gain

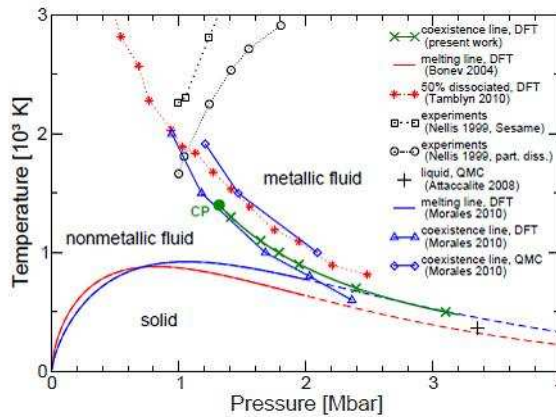


FIG. 2: Diagramme de phase de l'hydrogène avec prédiction de la PPT et une estimation de son point critique pour différents calculs (Lorenzen(croix vertes) [14], Tamblyn [11], Attacalite [15], Morales [13]), comparés aux mesures expérimentales les plus récentes [16].

d'une cible de fusion dimensionnée pour les lasers de puissance du National Ignition Facility (NIF) et du Laser MegaJoule (LMJ).

Jusqu'à l'utilisation des méthodes *ab initio*, les différentes EoS de l'hydrogène utilisées dans les applications étaient basées sur des modèles chimiques comme la SESAME [19], le modèle de Saumon-Chabrier-Van Horn (SCVH) [20], ou le modèle de Ross [21]. Ceux-ci sont essentiellement basés sur des modèles physiques supposés décrire correctement les phénomènes microscopiques, avec suffisamment de paramètres indépendants pour ajuster l'équation d'état jusqu'à ce qu'elle reproduise correctement les résultats expérimentaux. Or, dans le cas particulier de l'hydrogène, on dispose de peu de mesures fiables. L'équation d'état de l'hydrogène solide a été mesurée avec précision jusqu'à 120 GPa à 300 K en compression statique dans une presse à enclume de diamant, sur synchrotron par diffraction de rayons X [22]. L'équation d'état de l'hydrogène dense en phase fluide a été mesurée le long de l'Hugoniot principale jusqu'à 200 GPa par divers procédés (canon à gaz [23], Z-pinch [24], chocs convergents [25], lasers de puissance [26]), donnant au départ une large dispersion des résultats mais qui, après 10 ans de controverse, commencent à converger [27]. Nous pouvons ainsi constater sur la figure

FIG.3 que, si les divers modèles chimiques sont en accord à basse pression dans la phase moléculaire, ils peinent à donner une description univoque de l'Hugoniot de hydrogène au dessus de 50 GPa (qui correspond à des températures supérieures à 10 000 K environ), dans le domaine de couplage et de dégénérescence partiels, appelé matière dense et tiède, ou Warm Dense Matter (WDM). En effet, la principale faiblesse des modèles chimiques est qu'ils doivent prédéfinir les potentiels d'interaction à N corps, dont les effets sont importants dans ce domaine thermodynamique. Au contraire, les méthodes de calcul *ab initio* s'affranchissent de ces approximations en résolvant de manière exacte (ou presque) le problème quantique à N corps et sont donc particulièrement pertinentes dans ce domaine. Plusieurs groupes ont donc utilisé ces méthodes pour calculer les propriétés thermodynamiques de l'hydrogène dans la WDM [28–32], et notamment le long de l'Hugoniot principale. Cependant, et bien que Hu *et al.* [18] aient récemment produit une table d'EoS *ab initio* couvrant un large domaine de densité ( $\rho=0.002\text{-}1596\text{ g/cc}$ ) et de température ( $T=1.35\text{ eV}\text{-}5.5\text{ keV}$ ) pour les besoins d'une étude sur les impacts de l'EoS en FCI, il n'existe aucun modèle d'EoS multi-phase de l'hydrogène. Nous entendons par EoS multi-phase une EoS thermodynamiquement consistante, couvrant tout le domaine thermodynamique, prenant en compte notamment la phase solide moléculaire avec sa courbe de fusion *ab initio*, avec la précision des calculs *ab initio* dans la WDM, et faisant le lien avec les divers modèles physiques et chimiques dans leurs domaines de validité à hautes températures et très basses et très hautes densités. C'est une telle table que nous proposons de construire ici, qui englobe toutes les connaissances actuelles sur la physique de l'hydrogène.

Dans la première partie, nous allons décrire comment nous avons construit cette table, à partir de méthodes de calcul *ab initio* dans le domaine thermodynamique où les modèles chimiques et physiques existants manquent de précision, puis étendue à l'ensemble du domaine thermodynamique avec ces mêmes modèles physiques et chimiques lorsque leurs prédictions retrouvent les résultats des calculs *ab initio*. Nous décrirons dans un premier temps le formalisme des deux méthodes *ab initio* que nous avons utilisé, la dynamique moléculaire quantique (Quantum Molecular Dynamic ou QMD) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et la méthode Monte Carlo par intégrale de chemin (Path Integral Monte Carlo ou PIMC). Nous monterons que leur utilisation

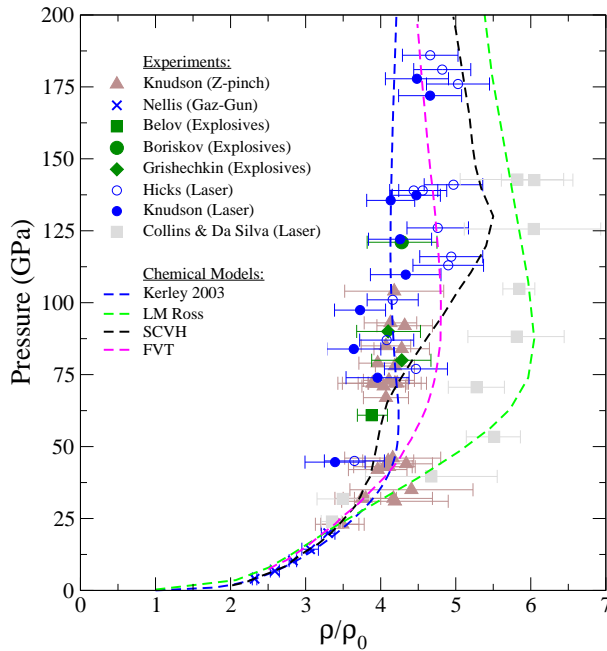


FIG. 3: Comparaison entre les données expérimentales et plusieurs calculs de l'Hugoniot principale du  $D_2$  ( $\rho_0=0.171$  g/cc) à haute pression. Les points expérimentaux sont représentés par des symboles avec leurs barres d'erreur : Z-machine (triangles [24]), Canon à Gaz (croix [23]), Explosifs (carrés verts [33], cercles verts [25], losanges verts [34]), chocs par laser (carrés gris [35, 36], cercles vides [26], cercles pleins bleus [27]). Ces données expérimentales sont comparées aux prédictions issues de divers modèles chimiques : Kerley [19], Ross [21], Saumon-Chabrier-van Horn [20], FVT [37].

conjointe permet de produire une meilleure EoS de l'hydrogène que les modèles chimiques, sur une large gamme de densités et de températures dans la WDM.

A partir des calculs *ab initio* nous donnant une EoS tabulée  $E(\rho, T)$  et  $P(\rho, T)$  sur un domaine thermodynamique restreint, nous montrerons ensuite comment nous avons pu ajuster une forme d'énergie libre sur ces calculs, en adaptant un certain nombre de modèles chimiques ou physiques que nous décrivons dans le détail. Nous montrerons également que la forme d'énergie libre ainsi ajustée retrouve bien les limites des modèles existants aux frontières de notre domaine d'étude. Ainsi, à partir de notre EoS *ab initio* et de ces modèles chimiques et physiques, nous serons en mesure de construire une EoS pour toutes les températures et toutes les densités en améliorant considérablement sa précision dans le domaine de la WDM. Nous verrons notamment que cette EoS est en très bon accord avec la plupart des données expérimentales dans ce domaine (Hugoniot principale, vitesse du son dans le fluide moléculaire, courbe de fusion à basse pression, mesures de chocs multiples), et qu'elle permet de calculer la courbe de fusion du solide moléculaire à haute pression, en accord avec les simulations *ab initio* les plus récentes [9], tout en mettant en évidence une différence isotopique sur cette courbe de fusion.

Dans la deuxième partie, nous présenterons une application directe de notre EoS en montrant son influence sur les critères d'allumage et de combustion d'une cible de fusion par confinement inertiel (FCI). Nous montrerons notamment que l'optimisation de l'impulsion laser permettant de maximiser l'énergie thermonucléaire dégagée par la cible est fortement dépendante de la précision de l'EoS dans le domaine de couplage et de dénégréscence élevés.

## Bibliographie

- [1] N.W. Ashcroft. *J. Phys. Condens. Matter*, **12** :A129–A137, 2000.
- [2] H k. Mao and R.J. Hemley. *Rev. Mod. Phys.*, **66** :671, 1994.
- [3] R.J. Hemley and H.K. Mao. *Phys. Rev. Lett.*, **61** :857, 1988.
- [4] R.J. Hemley and H-K. Mao. *Elementary Processes in Dense Plasmas*. S. Ichimaru and S. Ogata (Addison-Welsey, Reading), 1995.
- [5] H.E. Lorenzana, I.F. Silvera, and K.A. Goettel. *Phys. Rev. Lett.*, **63** :2080, 1989.
- [6] E. Wigner and H.B Huntington. *J. Chem. Phys.*, **3** :764, 1935.
- [7] K.A. Johnson and N.W. Ashcroft. *Nature*, **403** :632–635, 2000.
- [8] P. Loubeyre, F. Occelli, , and R. LeToullec. *Nature(London)*, **416** :613, 2002.
- [9] S.A. Bonev, E. Schwegler, T. Ogitsu, and G. Galli. *Nature*, **431**, 2004.
- [10] S. Scandolo. *PNAS*, **100(6)** :3051, 2003.
- [11] I. Tamblyn and S.A. Bonev. *Phys. Rev. Lett.*, **104** :065702, 2010.
- [12] D. Saumon and G. Chabrier. *Phys. Rev. A.*, **46** :2084, 1992.
- [13] M.A. Morales, C. Pierleoni, and D.M. Ceperley. *Phys. Rev. E.*, **81** :021202, 2010.
- [14] W. Lorenzen, B. Holst, and R. Redmer. *Phys. Rev. B.*, **82** :195107, 2010.
- [15] C. Attaccalite and S. Sorella. *Phys. Rev. Lett.*, **100** :114501, 2008.
- [16] W.J. Nellis, S.T. Weir, , and A.C. Mitchell. *Phys. Rev. B.*, **59** :3434, 1999.
- [17] D. Saumon and T. Guillot. *Astrophys. J.*, **609** :1170, 2004.
- [18] S.X. Hu, B. Militzer, V.N. Goncharov, and S. SkupskyJ. *Phys. Rev. Lett.*, **104** :235003, 2010.



- [19] G.I. Kerley. *Tech. Rep. SAND2003-3613*. Sandia national laboratories, 2003.
- [20] D. Saumon, G. Chabrier, and H.M. Van Horn. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, **99** :713, 1995.
- [21] M. Ross. *Phys. Rev. B*, **58** :669, 1998.
- [22] P. Loubeyre, R. LeToullec, D. Hausermann, M. Hanfland, R. Hemley, H k. Mao, and L. Finger. *Nature(London)*, **383** :702, 1996.
- [23] W.J. Nellis, A.C. Mitchell, M. van Thiel, G.J. Devine, R.J. Trainor, and N. Brown. *J. Chem. Phys.*, **79** :1480, 1983.
- [24] M.D. Knudson, D.L. Hanson, J.E. Bailey, C.A. Hall, J.R. Asay, and C. Deeney. *Phys. Rev. B.*, **69** :144209, 2004.
- [25] G.V. Boriskov, A.I. Bykov, R.I. Il'kaev, V.D. Selemir, G.V. Simakov, R.F. Trunin, V.D. Urlin, V.E. Fortov, and A.N. Shuikin. *Dolk. Phys.*, **48** :553, 2003.
- [26] D.G. Hicks, T.R. Boehly, P.M. Celliers, J.H. Eggert, S.J. Moon, D.D. Meyerhofer, and G.W. Collins. *Phys. Rev. B.*, **79** :014112, 2009.
- [27] M. Knudson and M.P. Desjarlais. *Phys. Rev. Lett.*, **103** :225501, 2009.
- [28] T.J. Lenosky, S.R. Bickham, J.D. Kress, and L.A. Collins. *Phys. Rev. B.*, **61** :1, 2000.
- [29] B. Militzer and D.M. Ceperley. *Phys. Rev. Lett.*, **85** :1890, 2000.
- [30] M.P. Desjarlais. *Phys. Rev. B.*, **68** :064204, 2003.
- [31] B. Holst, R. Redmer, and M.P. Desjarlais. *Phys. Rev. B.*, **77** :184201, 2008.
- [32] M.A. Morales, C. Pierleoni, and D. Ceperley. *Cond. Mat.*, 2009.
- [33] S.I. Belov, G V. Boriskov, and A.I. Bykov *et al. JETP. Lett.*, **76** :433, 2002.
- [34] S.K. Grishechkin, S.K. Gruzdev, V.K. Gryaznov, M.V. Zhernokletov, R.I. Il'kaev, I.L. Iosilevskii, G.N. Kashintseva, S.I. Kirshanov, S.F. Manachkin, and V.B. Mintsev *et al. JETP. Lett.*, **80** :398–404, 2004.
- [35] L.B. Da Silva, P. Celliers, G.W. Collins, K.S. Budil, N.C. Holmes, T.W. Barbee Jr., B.A. Hammel, J.D. Kilkenny, R.J. Wallace, M. Ross, R. Cauble, A. Ng, and G.L.B. Chiu. *Phys. Rev. Lett.*, **78** :483, 1997.
- [36] G. Collins, L. DaSilva, P. Celliers, D. Gold, M. Foord, R. Wallace, A. Ng, S. Weber, K. Budil, and R. Cauble. *Science*, **281** :1178, 1998.
- [37] H. Juranek and R. Redmer. *J. Chem. Phys.*, **112** :3780, 2000.

Chapitre **1**

# Le problème quantique à N corps

## Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Description complète du problème . . . . .</b>	<b>12</b>
<b>1.2</b>	<b>L'approximation de Born-Oppenheimer . . . . .</b>	<b>13</b>
<b>1.3</b>	<b>La théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .</b>	<b>15</b>
<b>1.4</b>	<b>La résolution numérique des équations de Kohn-Sham . . . . .</b>	<b>22</b>
<b>1.5</b>	<b>Le traitement de la dynamique des noyaux . . . . .</b>	<b>26</b>
<b>1.6</b>	<b>L'<i>ab initio</i> à hautes températures : la méthode PIMC . . . . .</b>	<b>38</b>

---

La seule approche permettant de connaître les propriétés d'un système, quelles que soient sa densité et sa température, est de résoudre exactement le problème quantique à N corps. Ceci consiste à déterminer l'hamiltonien d'un système à N corps en tenant compte de toutes les interactions entre les noyaux et les électrons. Nous allons présenter le formalisme théorique de ce problème, puis deux méthodes permettant de le résoudre, méthodes dites *ab initio* dans le sens où les interactions entre espèces sont traitées au niveau microscopique à partir des équations de la mécanique quantique.

## 1.1 Description complète du problème

Nous considérons un système constitué d'un ensemble de  $N_i$  noyaux de masse  $M_k$  et de numéro atomique  $Z_k$  ( $1 \leq k \leq N_i$ ), et de  $N_e$  électrons de masse  $m_l$  ( $1 \leq l \leq N_e$ ). Il est supposé électriquement neutre, i.e  $\sum Z_k = N_e$ , et son hamiltonien s'écrit :

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_{k=1}^{N_i} \frac{p_k^2}{2M_k} + \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{k' < k} \frac{Z_k Z_{k'} e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'}|} \\
 &+ \sum_{l=1}^{N_e} \frac{p_l^2}{2m_l} + \sum_{l=1}^{N_e} \sum_{l' < l} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l'}|} \\
 &+ \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{l=1}^{N_e} \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_l|}, \tag{1.1}
 \end{aligned}$$

où  $\mathbf{R}_k$  et  $\mathbf{r}_l$  sont respectivement les opérateurs position des noyaux et des électrons.

Si on appelle  $E$  la valeur propre de l'hamiltonien (1.1) associée à la fonction d'onde totale du système  $|\psi\rangle$ , résoudre le problème à N corps revient à trouver le couple  $(E, |\psi\rangle)$  qui permet de minimiser la valeur moyenne de l'hamiltonien  $\langle \psi | H | \psi \rangle$ , selon le principe variationnel.

Les grandeurs thermodynamiques du système sont accessibles via la fonction de partition canonique donnée par :

$$Q = Tr \exp(-\beta H) = \sum_n \exp(-\beta E_n), \tag{1.2}$$

où  $E_n$  représente l'ensemble des valeurs propres de l'hamiltonien (1.1).

Le problème à N corps ne peut être résolu exactement. Il doit être fait appel à un certain nombre d'approximations que nous allons décrire, et qui mènent à la méthode de la dynamique moléculaire quantique (QMD) que nous allons par la suite utiliser pour construire notre équation d'état.

## 1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer (BO) consiste à considérer que, puisque les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons ( $m_{proton} = 1836m_e$ ), ceux-ci répondent instantanément à toute modification de la position des noyaux.

Reprenons l'hamiltonien (1.1). Nous pouvons le décomposer en une partie  $H_i$  ne dépendant que de la position des noyaux,

$$H_i = \sum_{k=1}^{N_i} \frac{p_k^2}{2M_k} + \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{k' < k} \frac{Z_k Z_{k'} e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'}|}, \quad (1.3)$$

et une partie  $H_e$  dépendant à la fois de la position des noyaux et des électrons

$$H_e = \sum_{l=1}^{N_e} \frac{p_l^2}{2m_l} + \sum_{l=1}^{N_e} \sum_{l' < l} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l'}|} + \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{l=1}^{N_e} \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_l|} \quad (1.4)$$

L'approximation BO consiste à rechercher des fonctions d'ondes propres de l'hamiltonien (1.1) de la forme  $|\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle = |\Phi(\mathbf{R})\rangle \otimes |\phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle$  telles que  $|\Phi(\mathbf{R})\rangle$  soit fonction d'onde propre de l'hamiltonien (1.3) et  $|\phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle$  soit fonction d'onde propre de l'hamiltonien (1.4). En d'autres termes, on considère que la fonction d'onde électronique totale dépend des positions des noyaux, mais que la fonction d'onde totale des noyaux n'est pas perturbée par le mouvement électronique, qui répond instantanément à tout mouvement des noyaux (ceci n'est plus valable si le temps caractéristique du mouvement des noyaux est du même ordre de grandeur que le temps de relaxation électronique). On note  $\varepsilon(\mathbf{R})$  la valeur propre de  $H_e$  associée à la fonction d'onde propre  $|\phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle$ . L'approximation de Born-Oppenheimer revient à négliger l'effet de l'opérateur  $\sum_{k=1}^{N_i} \frac{p_k^2}{2M_k}$  par rapport à l'opérateur  $\sum_{l=1}^{N_e} \frac{p_l^2}{2m_l}$  sur  $|\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle$  (à cause du rapport de masse). La fonction d'onde propre  $|\Phi(\mathbf{R})\rangle$  vérifie alors la relation :

$$\{K(\mathbf{R}) + V(\mathbf{R}) + \varepsilon(\mathbf{R})\}|\Phi(\mathbf{R})\rangle = E|\Phi(\mathbf{R})\rangle, \quad (1.5)$$

où

$$K(\mathbf{R}) = - \sum_{k=1}^{N_i} \frac{\hbar^2}{2M_k} \Delta_{\mathbf{R}_k} \equiv \sum_{k=1}^{N_i} \frac{p_k^2}{2M_k}, \quad (1.6)$$

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{k < k'} \frac{Z_k Z_{k'} e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'}|}. \quad (1.7)$$

L'équation (1.5) montre que l'approximation de Born-Oppenheimer revient à considérer que le potentiel d'interaction coulombienne entre les noyaux est remplacé par un potentiel effectif qui tient compte de l'écrantage dû au fluide électronique, cet écrantage ne dépendant que de la position des noyaux.

A température non nulle, la fonction de partition du système peut ainsi s'écrire :

$$\begin{aligned} Q &= Tr_{\{\mathbf{R}\}} \left[ Tr_{\{\mathbf{r}\}} \exp \left( - \beta(K(\mathbf{R}) + V(\mathbf{R}) + H_e(\mathbf{R}, \mathbf{r})) \right) \right] \\ &= Tr_{\{\mathbf{R}\}} \exp \left[ - \beta(K(\mathbf{R}) + V(\mathbf{R}) + F_e(\mathbf{R})) \right], \end{aligned} \quad (1.8)$$

où

$$F_e(\mathbf{R}) = - \frac{1}{\beta} \ln \left\{ Tr_{\{\mathbf{r}\}} \exp \left[ - \beta H_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right] \right\} \quad (1.9)$$

est l'énergie libre électronique pour une configuration des noyaux  $\{\mathbf{R}\}$  donnée. L'approximation de Born-Oppenheimer nous conduit donc à résoudre le problème quantique à  $N_e$  électrons pour des positions de  $N_i$  noyaux fixées. Tout comme pour l'hamiltonien total  $H$  incluant électrons et noyaux, les valeurs et fonctions d'onde propres de l'hamiltonien  $H_e$  ne peuvent être calculées directement. Nous allons exposer ici la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui se fonde essentiellement sur l'approximation des électrons indépendants, et dont les équations sont à la base de la méthode QMD.

### 1.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité

Les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été posées en 1927 par Thomas [1] et Fermi [2] qui calculèrent l'énergie d'un atome en exprimant son énergie cinétique en fonction de la densité. En 1928, Dirac rajoute le terme d'échange prédit par Hartree mais il n'y a toujours aucune prise en compte de la corrélation électronique qui fut finalement rajouté par Winger. Dans le modèle que nous allons décrire, les  $N_e$  électrons qui dépendent de  $3N_e$  variables d'espace sont remplacés par leur densité locale  $n(\mathbf{r})$  qui ne dépend plus que de 3 variables d'espace.

#### 1.3.1 Le théorème d'Hohenberg et Kohn

Reprenons l'hamiltonien  $H_e$  explicité dans l'équation (1.4). Nous pouvons écrire cet hamiltonien, en unité atomiques, de la forme :

$$\begin{aligned}
 H_e &= K + U + \sum_{l=1}^{N_e} V(\mathbf{r}_l), \\
 K &= \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{N_e} p_l^2 \quad \text{opérateur cinétique,} \\
 U &= \sum_{l=1}^{N_e} \sum_{l' < l} \frac{1}{|\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l'}|} \quad \text{potentiel d'interaction entre les électrons,}
 \end{aligned}
 \tag{1.10}$$

où  $V(\mathbf{r})$  est le potentiel extérieur auxquels sont soumis les électrons (ici l'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux). A priori, le système est donc entièrement caractérisé par le nombre d'électrons  $N_e$  et le potentiel externe  $V(\mathbf{r})$ . Cependant, Hohenberg et Kohn ont montré d'une part que les caractéristiques du système à température nulle dépendaient uniquement de la densité électronique locale définie par

$$n(\mathbf{r}) = N_e \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{N_e} |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e})|^2,
 \tag{1.11}$$

et que cette densité locale était déterminée de manière unique par le potentiel externe local

$V(\mathbf{r})$  (et inversement). L'état fondamental du système est donc uniquement déterminé par la densité électronique locale. En effet, supposons qu'il existe deux états quantiques  $|\psi\rangle$  et  $|\psi'\rangle$  correspondant à la même densité locale  $n(\mathbf{r})$ . Si  $|\psi\rangle$  correspond à l'état fondamental de l'hamiltonien  $H_e$ , alors par définition :

$$\langle\psi'|H_e|\psi'\rangle \geq \langle\psi|H_e|\psi\rangle. \quad (1.12)$$

Comme il existe une relation univoque entre la densité locale  $n(\mathbf{r})$ , les deux états quantiques  $|\psi\rangle$  et  $|\psi'\rangle$  et le potentiel externe local  $V(\mathbf{r})$ , alors :

$$\langle\psi'|V(\mathbf{r})|\psi'\rangle = \langle\psi|V(\mathbf{r})|\psi\rangle \quad (1.13)$$

et donc l'inégalité (1.12) se réduit à :

$$\langle\psi'|K + U|\psi'\rangle \geq \langle\psi|K + U|\psi\rangle. \quad (1.14)$$

Par conséquent, on peut définir  $|\psi\rangle$  comme l'état quantique minimisant  $\langle\psi|K + U|\psi\rangle$  pour une distribution de densité  $n(\mathbf{r})$  donnée. On définit ainsi la fonctionnelle universelle de la densité  $F[n]$  par :

$$F[n] = \min_{|\psi\rangle \rightarrow n} \langle\psi|K + U|\psi\rangle. \quad (1.15)$$

L'énergie propre  $E$  de l'état fondamental du système décrit par l'hamiltonien (1.1) s'obtient par la minimisation sur la distribution de densité :

$$\begin{aligned} E &= \min_n \left\{ \min_{|\psi\rangle \rightarrow n} \langle\psi|K + U|\psi\rangle + \langle\psi|V(\mathbf{r})|\psi\rangle \right\} \\ &= \min_n \left\{ F[n] + \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \right\}. \end{aligned} \quad (1.16)$$

En rajoutant la contrainte de la conservation du nombre d'électrons dans le processus de minimisation, via le potentiel chimique  $\mu$ , on obtient la relation :

$$\frac{\delta F[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V(\mathbf{r}) - \mu = 0. \quad (1.17)$$

L'équation (1.17) détermine la distribution de densité  $n(\mathbf{r})$  exacte du système dans son état fondamental, et donc l'état quantique permettant de minimiser  $\langle \psi | K + V | \psi \rangle$  pour cette distribution de densité.

Cette relation a été étendue à température finie par Mermin [3]. Le raisonnement est identique mais l'état quantique  $|\psi\rangle$  est remplacé par une matrice densité à l'équilibre thermodynamique  $\hat{\rho}$ . La fonctionnelle universelle de la densité s'écrit ainsi :

$$F[n] = \min_{\hat{\rho} \rightarrow n} \text{Tr} \left\{ \hat{\rho} \left( K + U + \frac{1}{\beta} \ln \hat{\rho} \right) \right\}. \quad (1.18)$$

Par cette théorie, le problème initial à N corps a été ramené à la détermination de la fonctionnelle  $F[n]$ . Cette apparente simplification reste relative, car la forme exacte de la fonctionnelle n'est toujours pas connue, et la méthode de Kohn et Sham, utilisée pour résoudre ce problème, nécessite quelques approximations.

### 1.3.2 Les équations de Kohn et Sham

L'*ansatz* de Kohn et Sham postule que la densité de l'état fondamental du système à N corps est identique à celle d'un système équivalent de particules indépendantes, toutes les interactions à N corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité. La résolution des équations du système de particules indépendantes permet donc de retrouver l'état fondamental du système à N corps en interaction, à condition que la fonctionnelle d'échange et de corrélation soit exacte. Le potentiel thermodynamique du système décrit par l'hamiltonien (1.1) peut ainsi se décomposer de la façon suivante :

$$\Omega[n] = F_0[N] + \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + F_{xc}[n] - \mu \left( \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) - N_e \right), \quad (1.19)$$



où  $F_0[N]$  est l'énergie libre d'un gaz d'électrons sans interaction et  $F_{xc}[n]$  est l'énergie libre dite « d'échange et de corrélation » qui prend en compte les corrections de la partie cinétique et entropique du gaz sans interaction, et complète par la corrélation le potentiel d'échange de Hartree. La minimisation de ce potentiel permettant de trouver la densité correspondant à l'état fondamental nous amène à l'équation :

$$\frac{\delta F_0[n]}{\delta n} + V(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{F_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} - \mu = 0. \quad (1.20)$$

On peut ainsi définir un potentiel effectif  $V_{eff}(\mathbf{r})$  comme :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{F_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (1.21)$$

Le problème peut donc se ramener à la résolution de l'équation :

$$\frac{\delta F_0[n]}{\delta n} + V_{eff}(\mathbf{r}) - \mu = 0 \quad (1.22)$$

pour un système d'électrons indépendants plongés dans un potentiel extérieur défini par  $V_{eff}(\mathbf{r})$ . Dans le cas d'un gaz d'électrons réellement indépendants, où le potentiel extérieur ne dépend pas de la densité, la résolution de l'équation précédente revient à calculer les valeurs propres et états propres d'un système de  $N_e$  électrons plongés dans un potentiel externe  $V_{eff}(\mathbf{r})$ . Cet hamiltonien s'écrit comme la somme d'hamiltoniens à un électron

$$H_0 = \sum_{l=1}^{N_e} h_l = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{N_e} p_l^2 + V(\mathbf{r}_l). \quad (1.23)$$

Soient  $\phi_l(\mathbf{r})$  les fonctions propres de  $h_l$  associées à la valeur propre  $\varepsilon_l$ . Les grandeurs thermodynamiques du système sont obtenues à partir de la statistique de Fermi-Dirac, qui donne la population des états quantiques à un corps par la distribution

$$f_l = \frac{1}{1 + \exp(\beta(\varepsilon_l - \mu))}, \quad (1.24)$$

le potentiel chimique  $\mu$  étant déterminé par la condition de normalisation. La densité

électronique s'écrit :

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{l=1}^{+\infty} f_l |\phi_l(\mathbf{r})|^2 \quad (1.25)$$

Les grandeurs thermodynamiques du système (respectivement l'énergie cinétique, l'énergie potentielle et l'entropie) s'écrivent :

$$\langle K \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{l=1}^{+\infty} f_l \int d\mathbf{r} \phi_l^*(\mathbf{r}) \Delta \phi_l(\mathbf{r}), \quad (1.26)$$

$$\langle V \rangle = \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}), \quad (1.27)$$

$$\frac{1}{\beta} S = -\frac{1}{\beta} \sum_{l=1}^{+\infty} [f_l \ln f_l + (1 - f_l) \ln(1 - f_l)], \quad (1.28)$$

et l'énergie libre du système, donnée par  $F^e[n] = \langle K \rangle + \langle V \rangle - \frac{1}{\beta} S$ , s'écrit

$$\begin{aligned} F^e[n] &= \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{+\infty} \int d\mathbf{r} \phi_l^*(\mathbf{r}) \Delta \phi_l(\mathbf{r}) \\ &+ \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \\ &+ \frac{1}{\beta} \sum_{l=1}^{+\infty} [f_l \ln f_l + (1 - f_l) \ln(1 - f_l)]. \end{aligned} \quad (1.29)$$

Dans le cas d'un gaz d'électrons indépendants plongés dans un potentiel extérieur indépendant de la densité, nous avons donc directement accès à la fonctionnelle  $F^e[n]$ . On utilise cette méthode comme point de départ de la résolution du système en interaction, où le potentiel externe  $V(\mathbf{r}_l)$  est remplacé par le potentiel effectif  $V_{eff}(\mathbf{r})$ . On introduit un ensemble d'orbitales fictives, notées  $\{|\phi_l^{KS}\rangle\}$ , solutions des équations dites de Kohn et Sham [4] :

$$H^{KS} |\phi_l^{KS}\rangle = \left[ \frac{1}{2} p^2 + V_{eff} \right] |\phi_l^{KS}\rangle = \varepsilon_l |\phi_l^{KS}\rangle \quad (1.30)$$

Comme  $V_{eff}$  dépend de la densité, cette équation est non linéaire et ne peut être résolue que de manière itérative, jusqu'à obtenir la convergence souhaitée. Lorsque les états et valeurs propres sont ainsi obtenus, toutes les grandeurs thermodynamiques du système peuvent être calculées selon le modèle des électrons indépendants. L'approche de Kohn et Sham permet donc de résoudre exactement le problème à  $N_e$  corps, à condition de connaître la forme de l'énergie libre d'échange et de corrélation  $F_{xc}[n]$ . Cette forme n'est aujourd'hui connue exactement que pour le gaz d'électrons libres. Nous allons donc décrire quelques approximations parmi les plus utilisées pour approcher cette forme exacte, dont nous mesurerons par la suite l'influence sur les grandeurs thermodynamiques de notre système d'étude. Il est à noter que, de part la décomposition par Kohn et Sham du potentiel thermodynamique en énergie cinétique de particules indépendantes et une énergie de Hartree à longue portée, la plupart de ces approximations donnent une description locale ou quasi-locale de la densité pour la fonctionnelle d'échange et de corrélation.

### 1.3.3 L'approximation de la densité locale

L'approximation la plus utilisée pour approcher la forme exacte de  $F_{xc}[n]$  est l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation ou LDA) dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation au point  $\mathbf{r}$  où la densité électronique est égale à  $n(\mathbf{r})$  est évaluée pour un gaz uniforme d'électrons de densité égale à  $n(\mathbf{r})$  :

$$\begin{aligned}
 E_{xc}^{LDA} &= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})) \\
 &= E_x^{LDA} + E_c^{LDA} \\
 &= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) [\epsilon_x^{hom}(n(\mathbf{r})) + \epsilon_c^{hom}(n(\mathbf{r}))], \quad (1.31)
 \end{aligned}$$

où  $E_x^{LDA} = -\frac{3}{4}(\frac{3}{\pi}n(\mathbf{r}))^{1/3}$  d'après Dirac [5]. Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [6] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises de  $E_c^{LDA}$ . Ces valeurs ont été ensuite interpolées par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [7] et par Perdew et Zunger [8] pour aboutir à une forme analytique de  $E_c^{LDA}$ . Les effets de polarisation du spin peuvent être pris en compte dans l'approximation LDA pour donner la LSDA (Local Spin Density Approximation),

$$E_{xc}^{LSDA} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) [\epsilon_x^{hom}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})) + \epsilon_c^{hom}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}))], \quad (1.32)$$

où  $n^\uparrow(\mathbf{r})$  et  $n^\downarrow(\mathbf{r})$  représentent les densités locales électroniques pour les spins up et down. La plus grande source d'erreur dans le calcul de  $E_{xc}^{LSDA}$  provient du terme d'échange, qui comprend un terme de « self-interaction » (un électron interagissant avec lui-même), qui est relativement négligeable dans un gaz homogène mais devient important dans des systèmes atomiques. L'énergie de corrélation est quant à elle surrestimée, mais sa contribution à l'énergie totale reste faible. L'approximation L(S)DA reste ainsi une très bonne approximation pour décrire correctement la plupart des systèmes où la densité électronique est relativement uniforme, mais peut être améliorée dans le cas où cette densité présente de forts gradients.

### 1.3.4 L'approximation du gradient généralisé

Dans l'approximation du gradient généralisé (GGA), le gradient de la densité  $\nabla n$  est introduit afin de rendre compte de la non-homogénéité de la densité électronique réelle. La forme générale de la fonctionnelle d'échange et de corrélation dans l'approximation GGA est donnée par [9] :

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}[n^\uparrow, n^\downarrow] &= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots) \\ &= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_x^{hom}(n) F_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots), \end{aligned} \quad (1.33)$$

où  $F_{xc}$  est sans dimension et  $\epsilon_{xc}$  est l'énergie d'échange du gaz d'électrons non polarisé. Plusieurs expressions de l'énergie d'échange et de corrélation ont été proposées dans la littérature. En principe, il est possible de les conjuguer à volonté, mais en pratique, seules quelques combinaisons sont utilisées. On retiendra plus particulièrement la fonctionnelle PBE-GGA [10] que nous avons utilisée dans notre étude sur l'hydrogène. L'approximation GGA est reconnue pour donner de meilleurs résultats que la LDA pour les systèmes magnétiques et à forte variation de la densité électronique.

### 1.3.5 Le choix de la « bonne » approximation dans le cas de l'hydrogène

En plus des deux approximations précédemment citées, et les plus couramment utilisées dans les calculs de structure électronique, nous pouvons également citer l'existence d'autres méthodes, telles que :

- la méta-GGA et l'hyper-GGA, permettant de mieux prendre en compte les interactions à longue distance au delà des gradients ;
- les fonctionnelles hybrides (la plus utilisée étant la B3LYP), pour lesquelles le terme d'échange est calculé exactement de manière non locale (terme de Hartree) et le terme de corrélation est ajusté à partir de données expérimentales ; elles sont reconnues pour donner de bons résultats sur les énergies d'ionisation ;
- les fonctionnelles prenant en compte les interactions entre orbitales électroniques, type LDA+U, dans les systèmes où les électrons sont très localisés ; pour certains systèmes corrélés, elles permettent notamment de corriger le gap entre les différentes bandes d'énergie, sous-estimé aussi bien en LDA qu'en GGA.

Il en ressort que le choix de l'approximation pour l'énergie d'échange et de corrélation n'est pas dicté par une règle universelle, mais va dépendre essentiellement des propriétés du matériau étudié et de l'adéquation des résultats obtenus dans cette approximation avec les données expérimentales ou des calculs sans approximation (ou considérés comme tels). Ce choix se justifie donc *a posteriori*, ce que nous montrerons dans notre étude sur l'EoS de l'hydrogène.

## 1.4 La résolution numérique des équations de Kohn-Sham

### 1.4.1 Le code de DFT périodique abinit

Le code **abinit** [11] est un code permettant d'effectuer des calculs DFT avec une base d'ondes planes en condition périodique. Dans cette approche, le système est défini par une cellule de base répliquée à l'infini dans les trois directions de l'espace. Cette ap-

proche est parfaitement adaptée pour les solides car elle permet de simuler des systèmes périodiques. Elle permet également de simuler des systèmes désordonnés (liquides, plasmas), mais la non périodicité du système nécessite de s'assurer que la boîte de simulation soit suffisamment grande pour que sa périodicité n'influe pas sur le résultat.

Le calcul des propriétés du système est auto-cohérent. A partir d'une valeur initiale de la densité électronique locale, et pour une fonctionnelle d'échange et de corrélation donnée, on calcule le potentiel effectif de l'équation (1.21), puis on résout les équations de Kohn-Sham (1.30). Les valeurs propres et fonctions d'onde ainsi obtenues nous permettent à partir de l'équation (1.25) de calculer une nouvelle densité électronique, et d'accéder notamment à toutes les grandeurs thermodynamiques du système (à partir des équations (1.26) et (1.29)). On réitère le processus jusqu'à obtenir la convergence souhaitée pour la grandeur qu'on calcule en particulier (cela implique que les critères de convergence ne sont pas nécessairement les mêmes pour toutes les observables).

## 1.4.2 Application à un système périodique parfait : le cristal

### 1.4.2.1 Théorème de Bloch et base d'ondes planes

Les systèmes ordonnés tels que les structures cristallines possèdent un certain nombre de symétries permettant de représenter un milieu infini par un petit nombre de constituants à l'aide de l'espace réciproque. La symétrie de translation du couple maille et motif du réseau rend possible la modélisation du solide par sa seule maille élémentaire [12], les propriétés totales étant obtenues par périodicité des grandeurs.

Dans un solide, les états propres de l'hamiltonien à un électron, solutions des équations de Kohn-Sham, ont une forme induite par la périodicité du potentiel cristallin. D'après le théorème de Bloch [13], ces états peuvent s'écrire comme le produit d'une onde plane et d'une fonction  $u_{l\mathbf{k}}$  ayant la même périodicité que le potentiel cristallin :

$$\phi_{l\mathbf{k}}^{KS}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{l\mathbf{k}}^{KS}(\mathbf{r}), \quad (1.34)$$

où  $\mathbf{k}$  est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du cristal considéré. La fonction  $u_{l\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  peut être décomposée par transformée de Fourier sur une base d'ondes

planes de vecteurs d'ondes  $\mathbf{G}$  du réseau réciproque :

$$u_{l\mathbf{k}}^{KS}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_l e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{G}}. \quad (1.35)$$

Pour décrire exactement une fonction d'onde mono-électronique, il faudrait théoriquement un nombre infini d'ondes planes, ce qui est irréalisable numériquement. En pratique, le nombre d'ondes planes est limité par une énergie de coupure  $E_{cut}$ , telle que

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{cut}, \quad (1.36)$$

où  $m$  est la masse de l'électron. Plus  $E_{cut}$  est grande et plus la base d'ondes planes permettant de décrire les états propres est étendue. Les grandes valeurs de  $E_{cut}$  augmentent donc la précision du calcul mais le rendent également plus coûteux en terme de ressources informatiques. Le théorème de Bloch permet donc de réduire le système infini à la première zone de Brillouin, avec un nombre d'ondes planes dépendant de l'énergie de coupure choisie. Cette base d'ondes planes reste néanmoins continue, et doit être échantillonnée plus ou moins finement selon la précision du calcul recherchée. En pratique, le choix du maillage en points  $\mathbf{k}$  est un point crucial du calcul. La taille du réseau réciproque est inversement proportionnelle au réseau direct. Ainsi, si on réduit le système à sa maille élémentaire, le nombre de points  $\mathbf{k}$  devra compenser cette réduction pour obtenir une description suffisamment convergée des fonctions  $u_{l\mathbf{k}}^{KS}(\mathbf{r})$ . Pour diminuer le nombre de points  $\mathbf{k}$  nécessaires, on peut utiliser les symétries du système. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [14] qui permet d'obtenir une grille uniforme de point  $\mathbf{k}$  de dimension choisie.

#### 1.4.2.2 Approximation des pseudo-potentiels

La majeure partie des propriétés physiques et chimiques d'un atome sont dues aux recouvrement des fonctions d'onde des électrons les moins localisés, essentiellement les électrons situés dans la bande de valence. Au contraire, les électrons les plus proches du noyau, appelés électrons de « coeur », extrêmement localisés, ne participent aux liaisons chimiques qu'à une certaine densité, et sont faiblement perturbés par le potentiel effectif de Kohn-Sham. Ces électrons sont décrits par des fonctions d'ondes ayant de grandes va-

riations d'amplitude, nécessitant un grand nombre d'ondes planes et donc des ressources informatiques importantes. De ce fait, on va considérer que l'état atomique isolé est une bonne approximation pour ces électrons. L'approximation des pseudo-potentiels revient donc à ne considérer que l'interaction entre les électrons de valence et le potentiel créé par le noyau et les électrons de coeur. Lors de la construction du pseudo-potentiel, la région de coeur est définie par un rayon de coupure, et contient plus ou moins d'électrons. Plus le rayon de coupure est petit, plus la concordance entre le pseudo-potentiel et le potentiel réel est grande, mais plus le nombre d'ondes planes nécessaires pour décrire correctement le système est important. Avec un grand rayon de coupure, la pseudo-fonction d'onde sera décrite avec un minimum d'ondes planes, ce qui permettra une convergence plus rapide et un lissage dans la zone de coeur (on parle de pseudo-potentiel « doux »). La transférabilité du pseudo-potentiel d'un système à un autre dépend donc essentiellement de l'influence du système sur les états de coeur. L'augmentation de la densité dans un système est ainsi à même de modifier les fonctions d'onde de coeur, et peut donc nécessiter l'utilisation d'un pseudopotentiel plus « dur », au rayon de coupure plus petit.

Il existe plusieurs formalismes de pseudo-potentiels qui diffèrent de part la conservation ou non de la charge dans la région de coeur. Les pseudo-potentiels ne conservant pas cette norme sont appelés ultra-doux. La première génération de pseudo-potentiels ultra-doux, appelés USPP (Ultra Soft Pseudo Potentiel), a été proposé par Vanderbilt [15]. Leur avantage sur les pseudo-potentiels à norme conservée est qu'ils convergent bien plus rapidement avec un nombre d'ondes planes nécessaires inférieur, et donc une énergie de coupure également inférieure. Par la suite, Blöchl [16] a introduit la méthode PAW (Projector Augmented Wave) qui permet également de générer des pseudo-potentiels ultra-doux mais pour lesquels la grille utilisée pour reconstruire la densité autour de chaque atome est radiale. Bien que les pseudo-potentiels USPP permettent d'obtenir une très bonne précision, les pseudo-potentiels PAW sont plus performants, car la fonction d'onde de valence reconstruite par les pseudo-potentiels PAW est exacte, avec tous les noeuds dans la région de coeur, et ceci pour des rayons de coupure inférieurs.



## 1.5 Le traitement de la dynamique des noyaux

Comme explicité précédemment, le code DFT **abinit** permet de calculer l'énergie libre électronique du système à température finie, pour des positions fixes des noyaux. Le problème à N corps n'est donc qu'en partie résolu, car contrairement à la méthode Monte Carlo quantique (QMC) [17], nous n'avons pas accès aux fonctions d'ondes et valeurs propres de l'hamiltonien  $H_i$ . Nous allons présenter deux méthodes permettant d'avoir une approximation de l'énergie des noyaux pour les cristaux, la méthode de la réponse linéaire, et pour les systèmes désordonnés, la méthode de la Dynamique Moléculaire Quantique (QMD).

### 1.5.1 Le cas des cristaux

#### 1.5.1.1 La dynamique des réseaux à partir de la structure électronique

Dans des conditions thermodynamiques où le mouvement des noyaux peut être considéré comme classique, la connaissance de la fonction d'onde ionique est inutile puisque les noyaux sont modélisés par des objets ponctuels. L'équation du mouvement est donnée par :

$$M_I \frac{\partial^2 \mathbf{R}_I}{\partial t^2} = \mathbf{F}_I(\mathbf{R}) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} E(\mathbf{R}), \quad (1.37)$$

où  $E(\mathbf{R})$  est l'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons interagissant, se déplaçant dans un champ de noyaux fixes, dont l'hamiltonien s'écrit, dans l'approximation de Born-Oppenheimer :

$$\begin{aligned} H &= H_e + \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{k' < k} \frac{Z_k Z_{k'} e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'}|} \\ &\equiv H^{KS} + E_N(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (1.38)$$

Dans les cristaux, la géométrie du système à l'équilibre est donnée par la condition que la somme des forces appliquées à un noyau soient nulles :

$$\mathbf{F}_I(\mathbf{R}) = 0 \quad (1.39)$$

Cependant, la localisation des noyaux sur des sites fixes entraîne l'apparition d'un mouvement purement quantique dû au principe d'incertitude de Heisenberg, présent même à température nulle, et communément appelé mouvement de point zéro (Zero Point Motion ou ZPM). Pour des températures auxquelles le solide est stable, ce mouvement peut être traité comme une perturbation des positions d'équilibre  $\{\mathbf{R}_I^0\}$  pour lesquelles  $\mathbf{F}_I(\mathbf{R}^0) = 0$ . Ces perturbations sont décrites par les dérivées d'ordre supérieures de l'énergie,

$$\begin{aligned} C_{I,\alpha;J,\beta} &= \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_{I,\alpha} \partial \mathbf{R}_{J,\beta}} \\ C_{I,\alpha;J,\beta;K,\gamma} &= \frac{\partial^3 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_{I,\alpha} \partial \mathbf{R}_{J,\beta} \partial \mathbf{R}_{K,\gamma}} \\ &\text{etc...} \end{aligned}$$

où  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$  représentent les composantes cartésiennes. Dans l'approximation harmonique, les déplacements des atomes par rapport à leur position d'équilibre sont considérés comme des vibrations de pulsation  $\omega$  telle que :

$$\mathbf{u}_I(t) = \mathbf{R}_I(t) - \mathbf{R}_I^0(t) \equiv \mathbf{u}_I e^{i\omega t}, \quad (1.40)$$

et l'équation du mouvement de chaque atome devient :

$$-\omega^2 M_I u_{I,\alpha} = - \sum_{J,\beta} C_{I,\alpha;J,\beta} u_{J,\beta}, \quad (1.41)$$

en ne retenant que la dérivée seconde de l'énergie. Les coefficients  $C_{I,\alpha;J,\beta}$  peuvent être représentés sous forme matricielle, appelée matrice dynamique. Toutes les fréquences de vibrations des atomes représentés par un ensemble d'oscillateurs harmoniques indépendants sont finalement déterminées par

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} C_{I,\alpha;J,\beta} - \omega^2 \right| = 0 \quad (1.42)$$

Dans un cristal, les déplacements des atomes ont des directions propres qui obéissent au théorème de Bloch, c'est à dire qu'ils ont la même périodicité que le réseau cristallin. Pour chaque atome contenu dans une cellule obtenue par translation  $\mathbf{T}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + \dots$  de la cellule primitive de vecteurs primitifs  $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots\}$ , le déplacement peut s'écrire comme :

$$\mathbf{u}_{s, \mathbf{T}_n} = e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_n} \mathbf{u}_s(\mathbf{k}). \quad (1.43)$$

Ceci revient à résoudre l'équation

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_s M_{s'}}} C_{s, \alpha; s', \beta}(\mathbf{k}) - \omega_{i, \mathbf{k}}^2 \right| = 0, \quad (1.44)$$

ceci pour toute valeur de  $\mathbf{k}$ . Si la cellule contient N atomes, alors on doit trouver 3N valeurs de  $\omega_{\mathbf{k}}$ . Dans cette équation, les valeurs des coefficients de la matrice dynamique pour un vecteur  $\mathbf{k}$  sont donnés par :

$$C_{s, \alpha; s', \beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{T}_n} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_n} \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_{s, \alpha}(0) \partial \mathbf{R}_{s', \beta}(\mathbf{T}_n)} = \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{u}_{s, \alpha}(\mathbf{k}) \partial \mathbf{u}_{s', \beta}(\mathbf{k})}. \quad (1.45)$$

Les oscillateurs étant considérés comme indépendants, on peut obtenir la fonction de partition du système selon la statistique de Bose-Einstein

$$Q(\mathbf{k}) = e^{-\beta E_{ZPM}} \prod_{i=1}^{3N} [1 - \exp(-\beta \hbar \omega_{i, \mathbf{k}})], \quad (1.46)$$

avec  $E_{ZPM} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} \hbar \omega_{i, \mathbf{k}}$  représentant l'énergie de point zéro. On intègre ensuite cette quantité sur l'ensemble de la zone de Brillouin pour obtenir la fonction de partition et l'énergie libre totale.

Cette description est le résultat d'un traitement perturbatif de la position des noyaux, où nous n'avons tenu compte que des dérivées secondes de l'énergie par rapport au déplacement. Elle ne s'applique donc qu'à des températures pour lesquelles le système

reste dynamiquement stable dans l'approximation harmonique.

### 1.5.1.2 Le calcul des phonons par la méthode de la réponse linéaire

Le calcul des coefficients de la matrice dynamique peut s'obtenir de deux manières différentes. L'approche directe, appelée « frozen phonons », permet de calculer les coefficients  $C_{I,\alpha;J,\beta} \simeq -\frac{\Delta F_{I,\alpha}}{\Delta \mathbf{R}_{J,\beta}}$  en calculant l'évolution de l'énergie totale du système en fonction de la position des noyaux. L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle nécessite des cellules suffisamment grandes pour tenir compte de la périodicité des déplacements correspondant à chaque mode propre, qui est en théorie infini. Une autre alternative est basée sur la « density functional perturbation theory » (DFPT) [18–21], qui permet de calculer la réponse du système à une perturbation donnée, en se limitant à la maille primitive du système.

Reprenons l'hamiltonien du système à N corps (1.1). Il peut s'écrire comme :

$$H = H^{KS} + E_N(\{\mathbf{R}\}) \quad (1.47)$$

avec

$$H^{KS} = T + V_{ext}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) + V_{int}(\{\mathbf{r}\}), \quad (1.48)$$

où  $E_N(\{\mathbf{R}\})$  correspond à l'hamiltonien (1.3),  $T$  représente l'opérateur cinétique électronique (dans l'approximation de Born-Oppenheimer),  $V_{ext}$  représente l'interaction ions-électrons, et  $V_{int}$  l'interaction électrons-électrons.

On considère une perturbation du système, associée au petit paramètre  $\partial \mathbf{R}_I$  représentant la perturbation de la position de l'atome  $I$  autour de sa position d'équilibre. La dérivée première de l'énergie par rapport à cette perturbation est donnée par :

$$\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} = \langle \psi | \frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}_I} | \psi \rangle + \langle \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{R}_I} | H | \psi \rangle + \langle \psi | H | \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{R}_I} \rangle. \quad (1.49)$$

L'état fondamental de l'hamiltonien représentant un minimum pour toute variation

de la fonction d'onde, l'équation précédente se résume à

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} &= \langle \psi | \frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}_I} | \psi \rangle \\
 &= \langle \psi | \frac{\partial V_{ext}}{\partial \mathbf{R}_I} | \psi \rangle + \frac{\partial E_N}{\partial \mathbf{R}_I} \\
 &= \frac{\partial E_N}{\partial \mathbf{R}_I} + \int \frac{\partial V_{ext}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I} n(\{\mathbf{r}\}) \mathbf{r}. \quad (1.50)
 \end{aligned}$$

On reconnaît ici l'équation du théorème de la force ou de Hellmann-Feynmann. De la même manière, la dérivée seconde de l'énergie s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{R}_J \partial \mathbf{R}_I} &= \frac{\partial^2 E_N}{\partial \mathbf{R}_J \partial \mathbf{R}_I} + \langle \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{R}_J} | \frac{\partial V_{ext}}{\partial \mathbf{R}_I} | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial^2 V_{ext}}{\partial \mathbf{R}_J \partial \mathbf{R}_I} | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial V_{ext}}{\partial \mathbf{R}_I} | \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{R}_J} \rangle \\
 &= \frac{\partial^2 E_N}{\partial \mathbf{R}_J \partial \mathbf{R}_I} \\
 &+ \int \frac{\partial^2 V_{ext}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_J \partial \mathbf{R}_I} n(\{\mathbf{r}\}) + \int \frac{\partial V_{ext}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I} \frac{\partial n(\{\mathbf{r}\})}{\partial \mathbf{R}_J} d\mathbf{r}. \quad (1.51)
 \end{aligned}$$

Pour connaître la dérivée seconde de l'énergie, nous n'avons donc besoin de connaître que la dérivée première de la densité : c'est le théorème « 2n+1 » de la théorie des perturbations. Dans le cadre de la DFPT, elle peut être calculée de manière auto-cohérente. En effet, considérons une perturbation du système, associée à un petit paramètre  $\lambda$ . Pour une observable du système  $X(\lambda)$ , le développement en série de perturbations est

$$X(\lambda) = X^{(0)} + \lambda X^{(1)} + \lambda^2 X^{(2)} + \dots, \quad (1.52)$$

où

$$X^{(n)} = \frac{1}{n!} \left( \frac{d^n X}{d\lambda^n} \right)_{\lambda=0}. \quad (1.53)$$

Si on applique le développement au premier ordre de perturbation à l'équation de Kohn-Sham (1.48), on obtient l'équation de Sternheimer

$$\left[ H^{KS,(0)} - \varepsilon_l^{(0)} \right] |\phi_l^{KS,(1)}\rangle = - \left[ H^{KS,(1)} - \varepsilon_l^{(1)} \right] |\phi_l^{KS,(0)}\rangle, \quad (1.54)$$

et la condition d'orthonormalisation des fonction d'onde nous donne

$$\langle \phi_l^{KS,(0)} | \phi_l^{KS,(1)} \rangle + \langle \phi_l^{KS,(1)} | \phi_l^{KS,(0)} \rangle = 0. \quad (1.55)$$

En multipliant l'équation (1.54) par la fonction d'onde propre  $\phi_l^{KS}$ , on obtient l'énergie perturbée au premier ordre

$$\varepsilon_l^{(1)} = \langle \phi_l^{KS,(0)} | H^{KS,(1)} | \phi_l^{KS,(0)} \rangle. \quad (1.56)$$

La procédure utilisée pour obtenir les corrections des fonctions d'onde au premier ordre est auto-cohérente : la première itération est réalisée avec  $H^{KS,(1)} = V^{(0)}(\mathbf{r})$ . On résoud ensuite l'équation (1.54) qui donne toutes les fonctions  $\phi_l^{KS,(1)}$  respectant la condition (1.55) et les valeurs propres perturbées  $\{\varepsilon_l^{(1)}\}$ . La perturbation au premier ordre de la densité électronique est donnée par

$$n(\mathbf{r})^{(1)} = 2\text{Re} \left( \sum_l \phi_l^{KS,(0)*}(\mathbf{r}) \phi_l^{KS,(1)}(\mathbf{r}) \right), \quad (1.57)$$

où  $\phi_l^{KS,(1)}(\mathbf{r})$  est donnée par l'équation (1.54)

$$\left[ H^{KS,(0)} - \varepsilon_l^{(0)} \right] |\phi_l^{KS,(1)}\rangle = - \left[ V^{KS,(1)} - \varepsilon_l^{(1)} \right] |\phi_l^{KS,(0)}\rangle, \quad (1.58)$$

ce qui permet de définir un nouveau potentiel effectif perturbé  $V_{eff}^{(1)} \equiv V^{KS,(1)}$  par

$$V^{KS,(1)}(\mathbf{r}) = V^{(1)}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n^{(1)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r}' \frac{dV_{xc}(\mathbf{r})}{dn(\mathbf{r}')} n^{(1)}(\mathbf{r}'). \quad (1.59)$$

### 1.5.1.3 Perturbations périodiques et spectres de phonons

Les équations de la DFPT se simplifient dans le cas d'un cristal soumis à une perturbation périodique de la position des atomes (ou phonon) de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_p$ , dont les

déplacements sont donnés par l'équation (1.43). A l'ordre 1, la perturbation de la densité, du potentiel externe et du potentiel de Kohn-Sham sont périodiques, et peuvent s'écrire comme :

$$\Delta V_{ext}(\mathbf{r}) = \Delta v_{ext}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}_p \cdot \mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{T}} \frac{V_s[\mathbf{r} - \mathbf{R}_s(\mathbf{T})]}{\partial \mathbf{R}_s(\mathbf{T})} e^{-i\mathbf{k}_p \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_s(\mathbf{T}))} \mathbf{u}_s(\mathbf{k}_p) e^{i\mathbf{k}_p \cdot \mathbf{r}}, \quad (1.60)$$

$$\Delta V_{KS}(\mathbf{r}) = \Delta v_{KS}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}_p \cdot \mathbf{r}}, \quad (1.61)$$

$$\Delta n(\mathbf{r}) = \Delta n^{\mathbf{k}_p}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}_p \cdot \mathbf{r}}. \quad (1.62)$$

La fonction d'onde pour un électron de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_e$  est modifiée à l'ordre 1 de telle sorte que l'équation (1.54) s'écrit

$$\left[ H^{KS,(0),\mathbf{k}_e} - \varepsilon_l^{(0),\mathbf{k}_e} \right] |\phi_l^{KS,(1),\mathbf{k}_e + \mathbf{k}_p}\rangle = - \left[ V^{KS,(1),\mathbf{k}_p} - \varepsilon_l^{(1),\mathbf{k}_p} \right] |\phi_l^{KS,(0),\mathbf{k}_e}\rangle. \quad (1.63)$$

La perturbation à l'ordre 1 en densité s'écrit

$$n(\mathbf{r})^{(1),\mathbf{k}_p} = 2 \sum_{\mathbf{k}_e, l} u_l^{KS,(1),\mathbf{k}_e*}(\mathbf{r}) u_l^{KS,(1),\mathbf{k}_e + \mathbf{k}_p}(\mathbf{r}), \quad (1.64)$$

où  $u$  représente la partie périodique de la fonction de Bloch, et la perturbation au premier ordre du potentiel de Kohn-Sham est donnée par

$$v_{KS}^{(1),\mathbf{k}_p}(\mathbf{r}) = v^{(1),\mathbf{k}_p}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \left[ \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right] n^{(1),\mathbf{k}_p}(\mathbf{r}'), \quad (1.65)$$

avec

$$f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{dV_{xc}(\mathbf{r})}{dn(\mathbf{r}')}. \quad (1.66)$$

Ainsi, contrairement à la méthode des « frozen phonons » qui nécessite l'utilisation

d'une supercellule prenant en compte la périodicité de la perturbation, la résolution des équations (1.63-1.65) peut se limiter à la cellule primitive du cristal.

## 1.5.2 La simulation des systèmes désordonnés par la dynamique moléculaire quantique

Dans les cas où la longueur d'onde de De Broglie thermique des noyaux est beaucoup plus faible que leur distance moyenne respective, les effets quantiques des noyaux peuvent être négligés et ils sont alors traités par la mécanique classique. Leur fonction de partition canonique s'écrit alors :

$$Q_i = \left( \frac{V}{\sqrt{2\pi}^{\frac{3}{2}} \hbar^3 \beta^3} \right)^{N_i} \prod_{l=1}^{N_i} M_l^{\frac{3}{2}} \int d\mathbf{R} \exp(-\beta U_{BO}(\mathbf{R})) \quad (1.67)$$

où le potentiel d'interaction, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, provenant à la fois des composantes électroniques et nucléaires, est donné par

$$U_{BO}(\mathbf{R}) = \sum_{l=1}^{N_i} \sum_{l' < l} \frac{Z_l Z_{l'} e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}|} + F_e(\mathbf{R}). \quad (1.68)$$

Afin de décrire l'ensemble canonique à la température  $\beta^{-1}$  pour les noyaux, deux possibilités sont offertes :

- générer les positions des noyaux selon la loi de probabilité donnée par la fonction de partition (1.67) ; cette méthode est appelée Monte Carlo ;
- propager les noyaux dans le temps sous l'action du potentiel  $U_{BO}(\mathbf{R})$  en s'assurant que leur température effective soit celle recherchée, dans la mesure où une dynamique hamiltonienne s'inscrit dans l'ensemble canonique ; on parle alors de dynamique moléculaire.

### 1.5.2.1 La dynamique moléculaire quantique (QMD)

La dynamique moléculaire quantique (QMD) ou *ab initio* (AIMD) est une dynamique moléculaire dans laquelle le traitement des électrons est réalisé selon le formalisme de la DFT décrit précédemment. Elle diffère de la dynamique moléculaire classique, dans



laquelle les forces s'exerçant sur les noyaux sont calculées à partir de potentiels effectifs (de type Lennard-Jones par exemple) incorporant les effets électroniques. Ces potentiels comportent en général des paramètres ajustés de façon empirique, et sont difficilement transférables vers des systèmes ayant des propriétés physiques très différentes des systèmes sur lesquels les potentiels ont été ajustés. Dans le cas des simulation QMD, les forces s'exerçant sur les noyaux dérivent directement du calcul de structure électronique, sans paramètre ajustable.

Le lagrangien déterminant la dynamique des noyaux s'écrit

$$L[\mathbf{R}, \dot{\mathbf{R}}] = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{N_i} M_l \dot{\mathbf{R}}_l^2 - \frac{1}{2} \sum_{\substack{l,l'=1 \\ l < l'}}^{N_i} \frac{Z_l Z_{l'} e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}|} - F_e(\mathbf{R}), \quad (1.69)$$

et chaque noyaux se déplace sous l'action des forces  $\{\mathbf{F}_l(\mathbf{R})\}$  selon l'équation du mouvement (1.37). La résolution numérique de ce système s'effectue dans l'ensemble microcanonique, où les particules sont propagées dans le temps selon des pas discrets  $\Delta t$ , les équations du mouvement étant quant à elles discrétisées selon l'algorithme de Verlet

$$\mathbf{R}_l(t + \Delta t) = 2\mathbf{R}_l(t) - \mathbf{R}_l(t - \Delta t) + \frac{F_l(\mathbf{R}(t))}{M_l} \Delta t^2. \quad (1.70)$$

L'erreur effectuée sur la propagation des noyaux est en  $O(\Delta t^4)$ . La vitesse est obtenue par

$$\dot{\mathbf{R}}_l(t) = \frac{\mathbf{R}_l(t + \Delta t) - \mathbf{R}_l(t - \Delta t)}{2\Delta t}. \quad (1.71)$$

Cette dynamique admet comme invariant

$$I = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{N_i} \left( M_l \dot{\mathbf{R}}_l^2 - \int dt \mathbf{F}_l(\mathbf{R}(t)) \cdot \dot{\mathbf{R}}_l(t) \right) \quad (1.72)$$

A température électronique nulle,  $I$  n'est autre que l'énergie des noyaux. Par contre, dans le cas d'une température électronique finie, l'invariant lié au Lagrangien (1.69) est

$$I = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{N_i} M_l \dot{\mathbf{R}}_l^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l,l'=1 \\ l < l'}}^{N_i} \frac{Z_l Z_{l'} e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}|} + F_e(\mathbf{R}). \quad (1.73)$$

Pour évaluer les propriétés du système à température finie, il faut donc être capable de générer des positions qui soient compatibles avec la température désirée. L'un des moyens d'obtenir ce type de configuration est de relaxer le système en imposant que la composante nucléaire soit celle recherchée.

### 1.5.2.2 L'ensemble isocinétique

L'ensemble isocinétique consiste à conserver l'énergie cinétique des noyaux au cours du temps [22]. Si  $\beta^{-1}$  est la température du système, elle est égale à

$$\beta^{-1} = \frac{1}{3N_i} \sum_{l=1}^{N_i} M_l \dot{\mathbf{R}}_l^2. \quad (1.74)$$

La fonction de partition d'un tel ensemble, notée  $Q^K$  s'écrit

$$Q^K = \int d\mathbf{R} d\dot{\mathbf{R}} \delta\left(\sum_{l=1}^{N_i} M_l \dot{\mathbf{R}}_l^2 - \frac{3N_i}{\beta}\right) e^{-\beta U(\mathbf{R})}. \quad (1.75)$$

L'équation (1.75) montre que la partie potentielle de la fonction de partition de l'ensemble isocinétique est la même que celle de la fonction de partition de l'ensemble canonique, si bien que les propriétés structurales dans l'ensemble canonique peuvent être déterminées dans l'ensemble isocinétique.

Plusieurs algorithmes peuvent être mis en place pour maintenir l'énergie cinétique des noyaux constante. Le plus simple consiste à multiplier les vitesses des particules à chaque pas de temps par un facteur homothétique assurant que l'énergie cinétique soit toujours égale à la température souhaitée du système :

$$\dot{\mathbf{R}}_l(t) \rightarrow \sqrt{\frac{3N_i}{\beta \sum M_l \dot{\mathbf{R}}_l^2(t)}} \dot{\mathbf{R}}_l(t). \quad (1.76)$$

L'autre solution consiste à modifier les équations du mouvement en imposant la

conservation de l'énergie cinétique. Ceci est réalisé en introduisant un multiplicateur de Lagrange sur l'équation du mouvement [23]

$$M_l \ddot{\mathbf{R}}_l(t) = \mathbf{F}_l(\mathbf{R}(t)) - \alpha[\mathbf{R}(t), \dot{\mathbf{R}}_l(t)] M_l \dot{\mathbf{R}}_l(t), \quad (1.77)$$

avec

$$\alpha[\mathbf{R}(t), \dot{\mathbf{R}}_l(t)] = \frac{\sum_l \mathbf{F}_l(\mathbf{R}(t)) \cdot \dot{\mathbf{R}}_l(t)}{\sum_l M_l \dot{\mathbf{R}}_l^2(t)}. \quad (1.78)$$

Ce multiplicateur de Lagrange est équivalent à une force de frottement, qui implique  $\partial_t K_N = 0$  avec  $K_N$  représentant l'énergie cinétique des noyaux.

Les propriétés configurationnelles, mais aussi dynamiques, sont considérées comme équivalentes, l'ensemble isocinétique permettant de reproduire la distribution des vitesses de Boltzmann avec une excellente précision, d'autant mieux que le nombre de particules est important.

### 1.5.2.3 Approximation de Born-Oppenheimer et minimisation

Plusieurs méthodes ont été développées dans le cadre de la physique de la matière condensée pour coupler la dynamique des noyaux avec les calculs de structure électronique dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Historiquement, l'apport essentiel ayant permis l'essor des simulations QMD provient des travaux de Car et Parrinello [24]. L'idée maîtresse de cette approche est de traiter simultanément la dynamique des noyaux avec le calcul de l'état fondamental électronique, pour éviter une minimisation de l'énergie libre à chaque pas de temps. Ceci est réalisé par l'ajout d'un terme cinétique effectif pour les états électroniques, conduisant à un Lagrangien effectif de la forme

$$L = \sum_l \frac{1}{2} (2\mu) \int d\mathbf{r} |\dot{\phi}_l(\mathbf{r})|^2 + \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E[\phi_l, \mathbf{R}_I] + \sum_{l,l'} \Lambda_{l,l'} \left[ \int d\mathbf{r} \phi_l^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \phi_{l'}(\mathbf{r}) - \delta_{l,l'} \right], \quad (1.79)$$

où  $E[\phi_l, \mathbf{R}_I]$  est l'énergie totale du système ions-électrons calculée dans le formalisme de la DFT pour des positions nucléaires fixes.  $\mu$  est un paramètre de masse fictif pour les électrons et  $\Lambda$  un paramètre de Lagrange. Bien que cette méthode ne soit pas adiabatique,  $\mu$  et  $\Lambda$  sont choisis pour optimiser la convergence vers la solution adiabatique du problème. Pour maintenir la densité électronique proche de sa solution adiabatique, les modes de vibration caractéristiques électroniques et nucléaires sont découplés. Les équations du mouvement qui dérivent de ce Lagrangien sont

$$\begin{aligned} \mu \ddot{\phi}_l(\mathbf{r}, t) &= -\frac{\partial E}{\partial \phi_l^*(\mathbf{r})} + \sum_{\nu} \Lambda_{l,\nu} \phi_{\nu}(\mathbf{r}, t) \\ &= -H \phi_l(\mathbf{r}, t) + \sum_{\nu} \Lambda_{l,\nu} \phi_{\nu}(\mathbf{r}, t), \end{aligned} \quad (1.80)$$

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = \mathbf{F}_I = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I}. \quad (1.81)$$

Les équations (1.80-1.81) sont les équations de Newton pour les électrons et les ions, qui peuvent être numériquement résolues par l'algorithme de Verlet.

La principale limite au modèle de Car et Parrinello réside dans le découplage des modes électroniques et nucléaires : d'une part, le pas de temps typique doit être très court, car il est conditionné par les modes de vibrations électroniques, et d'autre part les modes de vibrations électroniques doivent rester très supérieurs aux modes de vibrations nucléaires pour que l'approximation adiabatique reste valable, ce qui peut s'avérer faux dans le cas des métaux.

Une manière d'éviter ces problèmes consiste à traiter le mouvement des ions et le calcul de structure électronique par deux algorithmes différents. Le pas de temps de la dynamique moléculaire n'est conditionné que par la vibration caractéristique des ions ; il est donc plus long que dans la dynamique de Car et Parrinello. D'un autre côté, le calcul de structure électronique réalisé à chaque pas de temps doit être beaucoup plus précis que dans l'algorithme de Car-Parrinello, et nécessite plus d'itérations auto-cohérentes. D'une manière générale, ce qui est gagné en temps de calcul dans la dynamique des ions

est perdu dans la minimisation de l'énergie électronique, les deux méthodes étant finalement équivalentes sur ce point. Par contre, le fait de calculer la structure électronique du système sans terme cinétique fictif permet de modéliser plus correctement les fermetures de gap et la métallisation des systèmes simulés. De gros progrès ont été apportés sur les algorithmes de calculs auto-cohérents [25], rendant cette alternative aussi efficace que la méthode originelle de Car et Parrinello.

## 1.6 L'ab initio à hautes températures : la méthode PIMC

Nous allons ici décrire brièvement la méthode PIMC, qui est une méthode de calcul *ab initio* exacte d'un système fini à N corps à l'équilibre thermodynamique, utilisant le formalisme de l'intégrale de chemin [26–28]. Dans cette méthode, les protons et les électrons sont traités de manière quantique. Développée initialement par E.Pollock et D.M.Ceperley [29–31] pour l'hydrogène à haute température, puis adaptée par B.Miltzer [32, 33] pour les basses températures jusqu'à 20 000 K, elle a été utilisée notamment pour étudier la transition de phase plasma (PPT) [34, 35], la courbe de fusion de l'hydrogène [36], les conditions de superfluidité de l'hydrogène moléculaire [37], et son équation d'état [32, 33]. Nous montrerons que cette méthode retrouve les résultats des calculs QMD sur l'hydrogène à basse température et qu'elle représente une méthode de choix pour l'extension des calculs *ab initio* à haute température. En effet, la principale limite de la QMD à température finie réside dans le nombre croissant de bandes électroniques peuplées quand la température augmente au dessus de la température de Fermi.

### 1.6.1 La matrice densité à température finie

Reprenons la définition de la matrice densité à température finie  $\hat{\rho}$ . Pour un système à N corps, à l'équilibre thermodynamique, d'hamiltonien  $H$ , de valeurs propres  $E_i$  et d'états propres  $|\Psi_i\rangle$  de probabilité  $p_i$ , cette matrice densité s'écrit :

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i|. \quad (1.82)$$

Dans l'ensemble canonique à température  $T$ ,  $p_i \propto \exp(-\beta E_i)$  avec  $\beta = 1/k_B T$ . La matrice densité s'écrit alors :

$$\hat{\rho} = \sum_i e^{-\beta E_i} |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| = e^{-\beta H}. \quad (1.83)$$

La valeur moyenne de tout opérateur  $O$  est donnée par :

$$\langle O \rangle = \frac{\text{Tr}[O\hat{\rho}]}{\text{Tr}[\hat{\rho}]} = \frac{1}{Z} \sum_i e^{-\beta E_i} \langle \Phi_i | O | \Phi_i \rangle, \quad (1.84)$$

et la fonction de partition canonique est  $Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$ . Dans le cadre d'applications numériques, il est plus pratique de se placer dans l'espace des positions. Ainsi, pour un système de coordonnées de  $N$  particules en  $D$  dimensions  $\mathbf{R} = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$ , la matrice densité s'écrit :

$$\hat{\rho}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \beta) = \langle \mathbf{R} | e^{-\beta H} | \mathbf{R}' \rangle = \sum_i e^{-\beta E_i} \Psi_i^*(\mathbf{R}) \Psi_i(\mathbf{R}'). \quad (1.85)$$

Pour tout hamiltonien hermitien  $H$ , la matrice densité est symétrique :

$$\hat{\rho}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \beta) = \hat{\rho}(\mathbf{R}', \mathbf{R}; \beta), \quad (1.86)$$

et la valeur moyenne de tout opérateur  $O$  est donnée par :

$$\langle O \rangle = \frac{1}{Z} \int d\mathbf{R} d\mathbf{R}' \hat{\rho}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \beta) \langle \mathbf{R}' | O | \mathbf{R} \rangle, \quad (1.87)$$

$$Z = \int d\mathbf{R} \hat{\rho}(\mathbf{R}, \mathbf{R}; \beta). \quad (1.88)$$

Pour une particule libre dans une boîte périodique cubique de longueur  $L$  et de volume  $V = L^D$ , la matrice densité s'exprime à partir des états propres de l'hamiltonien de la forme :

$$\Psi_n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i\mathbf{k}_n \mathbf{r}}, \quad (1.89)$$

où  $\mathbf{k}_n = 2\pi\mathbf{n}/L$ , et  $\mathbf{n}$  est un vecteur d'entiers de dimension  $D$ . De ce fait,

$$\hat{\rho}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \beta) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{n}} \exp[-\beta\lambda\mathbf{k}_n^2 + i\mathbf{k}_n(\mathbf{R} - \mathbf{R}')] \quad (1.90)$$

$$= (4\pi\lambda\beta)^{-D/2} \sum_{\mathbf{n}} \exp\left\{-\frac{(\mathbf{R} - \mathbf{R}' - \mathbf{nL})^2}{4\lambda\beta}\right\} \quad (1.91)$$

$$\approx (4\pi\lambda\beta)^{-D/2} \exp\left\{-\frac{(\mathbf{R} - \mathbf{R}')^2}{4\lambda\beta}\right\} \quad \text{si } \lambda\beta \ll L^2, \quad (1.92)$$

où  $\lambda = \hbar^2/2m$  pour une particule de masse  $m$ . Cette expression peut également être dérivée de l'équation de Bloch,

$$\frac{d\hat{\rho}}{d\beta} = H\hat{\rho}, \quad (1.93)$$

qui est une équation de diffusion sur un temps imaginaire  $\beta$ . La condition initiale de cette équation est donnée par la limite haute température,

$$\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; 0) = \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}'). \quad (1.94)$$

Pour les particules libres, l'équation de Bloch se réduit à :

$$\frac{d\hat{\rho}}{d\beta} = -\lambda\Delta\hat{\rho}. \quad (1.95)$$

L'opérateur  $\Delta$  peut s'appliquer aussi bien au premier qu'au second argument de  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \beta)$ . La solution exacte de cette équation est donnée par l'équation (1.91). La constante de diffusion  $\lambda$  est déterminée par la masse de la particule. Elle est grande pour des particules légères, conduisant à une diffusion rapide au cours du temps imaginaire, et petite pour les particules lourdes et classiques. La largeur de la matrice densité est donnée par  $\sqrt{4\lambda\beta}$ , qui correspond à la longueur d'onde thermique de de Broglie définie comme :

$$\Lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \equiv \sqrt{4\pi\lambda\beta}. \quad (1.96)$$

## 1.6.2 L'intégrale de chemin en temps imaginaire

La méthode PIMC repose sur l'introduction de pas de temps imaginaires dans la dynamique du système. Ceci est dû au fait que la matrice densité à basse température peut s'exprimer comme le produit de matrices densités à hautes températures,

$$e^{-\beta H} = \left( e^{-\tau H} \right)^M, \quad (1.97)$$

où on définit le pas de temps  $\tau = \beta/M$ . Dans l'espace des positions, la matrice densité peut s'écrire comme l'intégrale sur l'ensemble des  $M$  positions intermédiaires définies à chaque pas de temps  $\tau$  :

$$\hat{\rho}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \beta) = \int \dots \int d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2 \dots d\mathbf{R}_{M-1} \hat{\rho}(\mathbf{R}, \mathbf{R}_1; \tau) \hat{\rho}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2; \tau) \dots \hat{\rho}(\mathbf{R}_{M-1}, \mathbf{R}'; \tau). \quad (1.98)$$

Cette intégrale est appelée intégrale de chemin en temps imaginaire. Cette expression est exacte pour tout  $M \geq 1$  (à l'exception des systèmes de fermions), et dans la limite où  $M \rightarrow \infty$ , elle est continue. L'intérêt de cette méthode réside dans le fait que la matrice densité à haute température est plus facilement calculable qu'à basse température. En effet, on décompose usuellement l'hamiltonien  $H$  en une composante cinétique et une composante potentielle,  $H = K + V$ , et la matrice densité peut s'exprimer de la façon suivante [38] :

$$e^{-\tau(K+V)} = e^{-\tau K} e^{-\tau V} e^{-\tau^2 C_2} e^{-\tau^3 C_3} + O(\tau^4), \quad (1.99)$$

où

$$C_2 = [K, V]/2, \quad (1.100)$$

$$C_3 = [[V, K], K + 2V]/6. \quad (1.101)$$

Dans la limite des très hautes températures ( $\tau \rightarrow 0$ ), on peut négliger les com-



mutateurs  $C_2$  et  $C_3$ , qui sont à un ordre plus élevé en  $\tau$ . Dans cette approximation dite « primitive », la matrice densité peut s'écrire :

$$e^{-\tau(K+V)} \approx e^{-\tau K} e^{-\tau V}. \quad (1.102)$$

D'autre part, Trotter [39] a montré que :

$$e^{-\beta(K+V)} = \lim_{M \rightarrow \infty} \left( e^{-\frac{\beta}{M} K} e^{-\frac{\beta}{M} V} \right)^M. \quad (1.103)$$

La matrice densité pour un système de N particules dans l'approximation primitive est donnée par :

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_M; \beta) &= \int \dots \int d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2 \dots d\mathbf{R}_{M-1} (4\pi\lambda\tau)^{DNM/2} \\ &\times \exp \left\{ - \sum_{i=1}^M \left[ \frac{(\mathbf{R}_{i-1} - \mathbf{R}_i)^2}{4\lambda\tau} + \frac{\tau}{2} (V(\mathbf{R}_{i-1}) + V(\mathbf{R}_i)) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (1.104)$$

Dans le formalisme propre à l'intégrale de chemin, elle s'écrit :

$$\hat{\rho}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \beta) = \int_{\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}'} d\mathbf{R}_t e^{-S[\mathbf{R}_t]}, \quad (1.105)$$

où  $S[\mathbf{R}_t]$  représente l'action le long du chemin.

L'approximation primitive est en soi suffisante pour effectuer des simulations PIMC. Cependant, le nombre de pas de temps requis pour obtenir des résultats précis est très consommateur en ressources informatiques. Sans rentrer dans les détails de l'implémentation numérique de la méthode PIMC et des méthodes développées pour réduire le nombre de pas de temps (cf thèse de B. Militzer [32]), nous constatons immédiatement à partir de l'équation (1.97) que, pour un pas de temps donné  $\tau$ ,  $M$  augmente si  $T$  diminue, donc la méthode est d'autant plus consommatrice de ressources que la température est basse. Ainsi, pour des basses températures où les effets des excitations électroniques sont moins

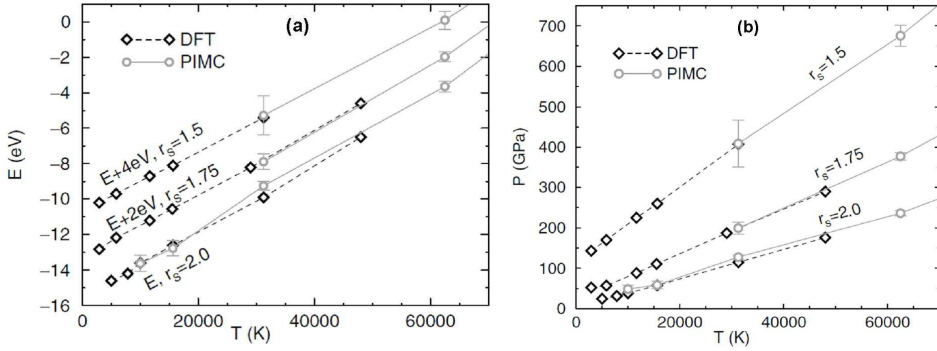


FIG. 1.1: (a) Energie interne par atome de deuterium en fonction de la température calculée par les méthodes QMD-DFT et PIMC.  $r_s$  représente la distance moyenne entre les particules (en Bohr). Les courbes pour  $r_s = 1.75$  et  $1.5$  sont décalées respectivement de 2 et 4 eV pour plus de lisibilité (b) Pression en fonction de la température calculée par les méthodes QMD-DFT et PIMC pour les mêmes densités [40].

importants, la méthode QMD reste plus efficace.

La figure FIG.1.1 est le résultat d'une étude comparative des méthodes QMD et PIMC dans le domaine de densités et de températures correspondant à l'Hugoniot principale du  $D_2$  dense ( $\rho_0 = 0.171 \text{ g/cm}^3$ ) [40]. Ces deux méthodes sont particulièrement efficaces sur des domaines thermodynamiques complémentaires, permettant de décrire l'ensemble du diagramme de phase de l'hydrogène. Les isochores en énergie et en pression montrent que les deux méthodes sont sensiblement équivalentes. Les simulations QMC, précises à hautes températures où l'hydrogène dense est dissocié ( $T \gtrsim 50\,000 \text{ K}$ ), ont du mal à converger à basse température, dans le domaine moléculaire. Au contraire, la dynamique moléculaire quantique, qui représente une régression en terme de précision par rapport à la méthode QMC à cause de l'approximation de l'échange-corrélation, reste néanmoins plus efficace à basse température. Elle est cependant limitée à haute température par la forte augmentation du nombre d'états électroniques qui doivent être pris en compte dans le calcul. Nous montrerons par la suite qu'en combinant les deux méthodes, nous pouvons obtenir une équation d'état précise de l'hydrogène quelle que soit la température.



## Bibliographie

- [1] L.F Thomas. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23** :542, 1927.
- [2] E. Fermi. *Z. Physik*, **48** :73–79, 1928.
- [3] N. David. Mermin. *Phys. Rev.*, **137** :A1441–1443, 1965.
- [4] W.S. Kohn and L.J. Sham. *Phys. Rev. A.*, **140** :1133, 1965.
- [5] P.A.M. Dirac. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **26** :376–385, 1930.
- [6] D.M. Ceperley and B.J. Alder. *Phys. Rev. Lett.*, **45** :566–569, 1980.
- [7] S.H. Vosko L. Wilk and M. Nusair. *Can. J. Phys.*, **58** :1200–1211, 1980.
- [8] J.P. Perdew and A. Zunger. *Phys. Rev. B.*, **23** :5048, 1981.
- [9] J.P. Perdew and K. Burke. *Int. J. Quant Chem.*, **57** :309–319, 1996.
- [10] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **77** :3865, 1996.
- [11] ABINIT is a common project of the Universite Catholique de Louvain (Louvain-la-Neuve, Belgium), Corning Incorporated, and other contributors.
- [12] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Brooks Cole, 1976.
- [13] F. Bloch. *Z. Physik.*, **52** :555–600, 1928.
- [14] H.J. Monkhorst and D.J. Parek. *Phys. Rev. B.*, **49** :16223–16233, 1976.
- [15] D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B.*, **41** :7892–7895, 1990.
- [16] P.E. Blöchl. *Phys. Rev. B.*, **50** :17953–17979, 1994.
- [17] W.M.C. Foulkes, L. Mitas, R.J. Needs, and G. Rajagopal. *Rev. Mod. Phys.*, **73** :33–83, 2001.
- [18] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi. *Rev. Mod. Phys.*, **73** :515–56, 2001.

- [19] X. Gonze and J.P. Vigneron. *Phys. Rev. B.*, **39** :13120, 1989.
- [20] S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa. *Phys. Rev. Lett.*, **58** :1861–1864, 1987.
- [21] S.Y. Savrasov and D.Y. Savrasov. *Phys. Rev. B.*, **54** :16470–16486, 1996.
- [22] M.E. Tuckerman, C.J. Mundy, and G.J. Martyna. *Europhysics Lett.*, **45**(2) :149–155.
- [23] P. Minary, G.J. Martyna, and M.E. Tuckerman. *J. Chem. Phys.*, **118**(6) :2510–2526, 2003.
- [24] R. Car and M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, **55** :2471–2474, 1985.
- [25] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, and J.D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.*, **64** :1045–1097, 1992.
- [26] R.P. Feynman. *Statistical Mechanics*. (Addison-Welsey, Reading,MS), 1972.
- [27] L. Schulman. *Techniques and Applications of Path Integrations*. (Wiley, New York), 1981.
- [28] H. Kleinert. *Paths Integral in Quantum Mechanics and Polymer Physics*. (World Scientific, Singapore), 1990.
- [29] E. Pollock and D.M. Ceperley. *Phys. Rev. B*, **30** :2555, 1984.
- [30] E. Pollock and D.M. Ceperley. *Phys. Rev. B*, **36** :8343, 1987.
- [31] D.M. Ceperley. *Rev. Mod. Phys*, **67** :279, 1995.
- [32] B. Militzer. *Path Integral Monte carlo Simulations of Hot Dense Hydrogen*. PhD thesis, University of Illinois, 2000.
- [33] B. Militzer and D.M. Ceperley. *Phys. Rev. Lett.*, **85** :1890, 2000.
- [34] C. Pierleoni, D.M. Ceperley, B. Bernu, and W.R. Magro. *Phys. Rev. Lett.*, **73** :2145, 1994.
- [35] W.R. Magro, D.M. Ceperley, C. Pierleoni, and B. Bernu. *Phys. Rev. Lett.*, **76** :1240, 1996.
- [36] M. Wagner and D.M. Ceperley. *J. Low. Temp. Phys*, **102** :275, 1996.
- [37] C. Gordillo and D.M. Ceperley. *Phys. Rev. Lett*, **79** :3010, 1997.
- [38] H.D. Raedt and B.D. Raedt. *Phys. Rev. A.*, **28**(6) :3575, 1983.
- [39] H.F. Trotter. *Proc. Am. Math. Soc.*, **10** :545, 1959.
- [40] B. Militzer, D.M. Ceperley, J.D. Kress, J.D. Johnson, L.A. Collins, and S. Mazevet. *Phys. Rev. Lett.*, **87** :275502, 2001.

# Vers une formulation ab initio de l'énergie libre dans la WDM

## Sommaire

---

2.1	Le diagramme de phase de la matière . . . . .	47
2.2	La phase solide : le modèle de Grüneisen . . . . .	51
2.3	Les modèles en phase fluide : l'approche chimique avec potentiels	55

---

## 2.1 Le diagramme de phase de la matière

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la manière la plus exacte de traiter l'équation d'état d'un matériau est de résoudre le problème quantique à N corps. En pratique, la résolution de ces équations ne peut être que numérique, et donc sur des systèmes dont la taille, nécessairement réduite, dépend essentiellement de la puissance de calcul disponible. En QMD, les boîtes de simulation ne contiennent généralement pas plus de 1000 atomes. Ainsi, s'il est possible de calculer exactement des grandeurs thermodynamiques telles que l'énergie et la pression à partir du théorème du Viriel, nous n'avons pas accès à l'énergie libre du système. D'autre part, les simulations numériques ne permettent de construire qu'une EoS tabulée. Il est possible, en ajustant une forme mathématique pour E et P calculées sur un ensemble de densités et de températures, de

donner une formulation continue de l'EoS, mais elle est limitée au domaine d'étude car une forme mathématique n'a pas de sens physique et ne peut être extrapolée au delà de son domaine d'application. Notre objectif va être d'ajuster sur nos calculs *ab initio* une forme d'énergie libre qui puisse être étendue au delà du domaine de la WDM.

En effet, puisque la résolution de problème à N corps a longtemps été inaccessible, de nombreux modèles génériques simplificateurs ont été développés, permettant de décrire correctement l'équation d'état dans des domaines thermodynamiques spécifiques. La plupart de ces modèles ne sont pas valables dans le domaine de la WDM, mais d'une part ils représentent les limites que doit atteindre tout modèle d'EoS, et d'autre part on va montrer qu'on peut utiliser leurs expressions pour les ajuster sur nos calculs. On peut classer ces modèles en deux catégories :

- les modèles dits « physiques », historiquement développés pour décrire les états les plus simples de la matière situés aux extrémités du diagramme de phase, c'est à dire les très basses et très hautes densités, et les très hautes températures ; généralement, pas plus de deux espèces chimiques sont présentes dans ces domaines (molécules à très basses densités, ions et électrons à très hautes densités et/ou très hautes températures) ;
- les modèles dit « chimiques », qui décrivent en plus des domaines intermédiaires en densité et en pression, où un plus grand nombre d'espèces sont susceptible d'être présentes (molécules neutres, molécules partiellement ionisées, atomes neutres, ions, électrons) ; ces modèles tiennent compte de l'interaction entre les différentes espèces via des potentiels d'interaction *ad hoc* ; les résultats donnés par ces modèles sont ainsi fortement dépendants des potentiels choisis, mais néanmoins ils retrouvent tous les limites des modèles physiques lorsque le nombre d'espèces en présence diminue.

La figure FIG.2.1 représente schématiquement les différents états de l'hydrogène en fonction de la pression et de la température [1]. La région 1 représente l'hydrogène rencontré le plus souvent à l'état naturel sous forme moléculaire, où les équations d'états sont bien décrites par des modèles chimiques aux plus basses pressions ( $P \lesssim 100$  GPa). Cette région est le lieu de la transition de phase solide moléculaire-liquide et des transitions

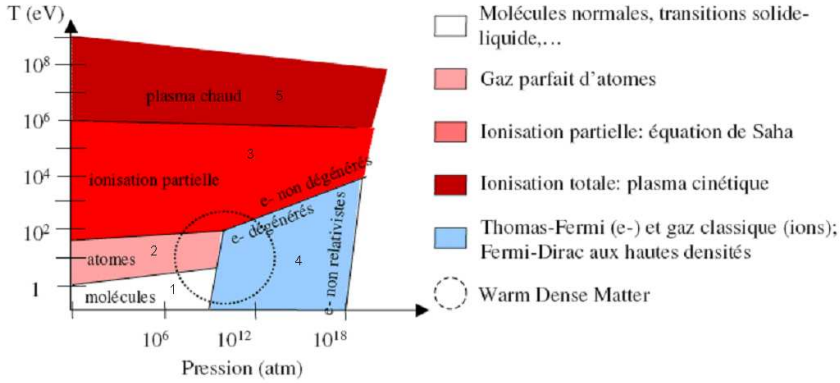


FIG. 2.1: Diagramme T(P) de la matière [1].

de phase solide-solide par changement de symétrie (voir figure FIG.1). Dans la phase solide moléculaire, l'énergie de référence pour l'équation d'état est l'énergie du système à température nulle. L'énergie et la pression sont donc représentées par une somme de trois termes qui correspondent aux propriétés du corps à température nulle et à l'agitation thermique des noyaux et des électrons :

$$E = E_C + E_{Ta} + E_{Te} \quad (2.1)$$

$$P = P_C + P_{Ta} + P_{Te} \quad (2.2)$$

La contribution thermique des noyaux peut être correctement décrite par une EoS de Grüneisen, où les noyaux sont considérés comme des oscillateurs harmoniques (ou phonons) vibrant autour de leur position d'équilibre. Le spectre des fréquences de vibration peut être décrit par un modèle de Debye, mais nous montrerons que la forme particulière du spectre de phonons de l'hydrogène, et sa dépendance en densité nécessitent d'aller au delà du modèle de Debye. Nous montrerons également que les températures de fusion du H<sub>2</sub> solide permettent de négliger la contribution thermique électronique.

Lorsque la température augmente à densité constante, on rentre progressivement dans la région 2, où les molécules se dissocient et la matière neutre peut être correctement



décrite par le modèle des gaz parfaits (pour les plus faibles pressions). Une augmentation continue de la température amène progressivement les atomes à s'ioniser (région 3), phénomène qui peut être modélisé par l'équation de Saha (valable également pour les plus faibles pressions). Ce phénomène continue jusqu'à obtenir un mélange d'ions totalement ionisés et d'électrons très chauds (région 4). On parle alors de plasma cinétique, qui correspond à un mélange idéal de deux gaz d'électrons et d'ions.

Lorsqu'on augmente la densité à température constante, notamment pour des températures très inférieures à l'énergie de Fermi des électrons, les électrons se délocalisent par pression, à cause du principe d'incertitude d'Heisenberg. A très forte pression ( $P \gtrsim 10^5$  GPa), ce domaine thermodynamique, correspondant au gaz d'électrons dégénérés (région 4), est correctement décrit par les modèles de Fermi-Dirac ou de Thomas-Fermi auxquels on ajoute une énergie d'échange et de corrélation destinée à prendre en compte les interactions quantiques. La limite entre les descriptions dégénérée (ou quantique) et non dégénérée (ou classique) des électrons est déterminée par l'énergie de Fermi,

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{2m_e} n_e^{2/3} \frac{(3\pi)^{2/3}}{4}. \quad (2.3)$$

Pour  $k_B T \gg \varepsilon_F$ , le gaz d'électrons est considéré comme non dégénéré (région 3) et son comportement est donc classique. A l'inverse, pour  $k_B T \ll \varepsilon_F$ , les effets quantiques dominent. Enfin, comme à très basse densité, les modèles de Fermi-Dirac et de Thomas-Fermi tendent vers le mélange de gaz idéaux d'électrons et ions lorsque la température augmente fortement (région 5).

Ainsi, la principale difficulté dans la construction d'une EoS globale consiste essentiellement à décrire correctement les transitions entre les régions 1 et 4 d'une part, et les régions 2 et 4 d'autre part, pour deux raisons :

- si on augmente la densité à partir des régions 1 ou 2, les lois de dissociation et d'ionisation de Saha pertinentes à basses densités ne sont plus valables, car elles se basent sur des équilibres chimiques dans des mélanges idéaux, et ne tiennent donc pas compte des effets à N corps sur ces phénomènes ; nous verrons notamment que les énergies de dissociation et d'ionisation atteignent un maximum lorsque la

- pression augmente, pour ensuite s'effondrer complètement, alors que le modèle de Saha prédit des énergies augmentant continuellement avec la pression ;
- si on diminue la densité à partir de la région 4, la création d'états électroniques liés et la polarisation du matériau, et *a fortiori* la recombinaison de molécules sont des phénomènes que les modèles de Fermi-Dirac et de Thomas-Fermi ne peuvent décrire.

Il apparaît ainsi, sur la figure FIG.2.1, un domaine délimité par le cercle en pointillés, se trouvant à la jonction des domaines de validité des modèles cités précédemment. Ce domaine est précisément celui de la WDM, entre le domaine de la matière dense et froide et les plasmas chauds, où l'on rencontre des plasmas fortement couplés, partiellement ionisés et dégénérés, qu'aucun modèle analytique n'est capable de décrire correctement à l'heure actuelle.

Nous allons ainsi exposer les différents modèles théoriques cités précédemment qui permettent de décrire la matière de manière exacte dans des régimes thermodynamiques idéaux. Nous expliciterons également leurs limites, et en recentrant la problématique propre à notre domaine d'étude, nous montrerons comment nous avons utilisé ces modèles pour, d'une part, ajuster nos calculs *ab initio* et donner une expression de l'énergie libre de l'hydrogène dans la WDM, et ensuite étendre cette EoS *ab initio* à toutes températures et densités.

## 2.2 La phase solide : le modèle de Grüneisen

Un solide peut être modélisé par un ensemble d'oscillateurs harmoniques (les noyaux) vibrant autour de leur position d'équilibre. Si on néglige l'interaction entre les phonons (vibrations des noyaux) et les électrons (dans l'approximation de Born-Oppenheimer), l'énergie et la pression dans le solide peuvent être décomposées selon l'équation (2.1) que nous rappelons ci-dessous,

$$E = E_C + E_{T_a} + E_{T_e}, \quad (2.4)$$

$$P = P_C + P_{T_a} + P_{T_e}, \quad (2.5)$$

où  $E_C$  et  $P_C$  représentent l'énergie et la pression à température nulle,  $E_{T_a}$  et  $P_{T_a}$  les contributions thermiques des noyaux et  $E_{T_e}$  et  $P_{T_e}$  les contributions thermiques électroniques. Il faut préciser que dans ce formalisme,  $E_C$  et  $P_C$  contiennent les contributions électroniques mais également ioniques (appelée mouvement de point zéro ou ZPM) à température nulle. Nous verrons par la suite que ce ZPM est particulièrement important dans le cas de l'hydrogène. Dans le cadre de notre étude, toutes ces contributions seront calculées par la méthode *ab initio* basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), que nous avons présentée dans le chapitre 1. De ces calculs nous extrairons une forme d'énergie libre basée sur le modèle d'équation d'état de Grüneisen que nous allons maintenant présenter.

Développé en 1926 pour représenter la contribution thermique des atomes à l'énergie totale, ce modèle établit que l'on peut relier la pression thermique d'un ensemble d'atomes avec leur énergie thermique par la relation :

$$P_{T_a} = \frac{\gamma_G}{V} E_{T_a}, \quad (2.6)$$

où le coefficient de Grüneisen  $\gamma_G$  ne dépend que de  $V$ .

Considérons un solide de  $N$  atomes oscillant suivant  $3N$  modes de vibrations indépendants. La fonction de partition du système s'écrit :

$$Q = \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} = \sum_{n_1=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}, \quad (2.7)$$

avec

$$E_i = E_{n_1 \dots n_{3N}} = E_0 + \sum_{j=1}^{3N} \left(n_j + \frac{1}{2}\right) h\nu_j, \quad (2.8)$$

où  $E_0$  représente l'énergie du solide à  $T = 0$  sans vibration des atomes, et  $(n_j + \frac{1}{2})h\nu_j$  représente l'énergie du mode de vibration  $j$  à la fréquence  $\nu_j$ . Si on définit

$$E_c = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3N} h\nu_j, \quad (2.9)$$

alors, pour  $N$  très grand, la fonction de partition peut s'écrire

$$Q = e^{-E_c/k_B T} \prod_{j=1}^{3N} (1 - e^{-h\nu_j/k_B T})^{-1}. \quad (2.10)$$

A partir de cette définition de la fonction de partition, on peut tirer les grandeurs thermodynamiques  $F$ ,  $E$  et  $P$  :

$$F = -k_B T \ln Q = E_c + k_B T \sum_{j=1}^{3N} \ln[1 - e^{-h\nu_j/k_B T}], \quad (2.11)$$

$$E = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = E_c + \sum_{j=1}^{3N} \frac{h\nu_j}{e^{-h\nu_j/k_B T} - 1}, \quad (2.12)$$

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial E_c}{\partial V} + \frac{1}{V} \sum_{j=1}^{3N} \frac{\gamma_j h\nu_j}{e^{-h\nu_j/k_B T} - 1}, \quad (2.13)$$

avec

$$\gamma_j = - \frac{V}{\nu_j} \left( \frac{\partial \nu_j}{\partial V} \right)_T = - \left( \frac{\partial \ln \nu_j}{\partial \ln V} \right)_T. \quad (2.14)$$

L'équation précédente montre une dépendance en volume des fréquences de vibration. Tant que le solide est dynamiquement stable, la compression accroît généralement les forces d'interaction, donc les fréquences de vibration. A contrario, un changement de phase sous pression se traduira par l'apparition de fréquences négatives (appelées aussi

modes de vibration « mous »), le solide se relaxant vers une phase énergétiquement plus favorable.

Einstein développa un modèle simple pour expliquer les mesures expérimentales montrant la décroissance à basse température de la chaleur spécifique des solides, qui s'éloigne de la valeur classique de Dulong-Petit ( $3R$ ). Dans le modèle d'Einstein, le solide est assimilé à un réseau de  $N$  atomes vibrant selon  $3N$  modes indépendants, dont toutes les fréquences sont égales. Les résultats donnés par ce modèle étaient globalement en accord avec les expériences, mais des écarts quantitatifs étaient observés. Il fut ensuite amélioré par Debye, qui remplaça la fréquence unique d'Einstein par un spectre de fréquences, les vibrations des  $N$  atomes étant couplées entre elles. Dans ce spectre, seules les  $3N$  plus basses fréquences existent. De ce fait, le nombre d'ondes stationnaires  $g(\nu)d\nu$  présentent dans un volume  $V$  pour des fréquences comprises entre  $\nu$  et  $\nu + d\nu$  est donné par :

$$g(\nu)d\nu = 4\pi\nu^2 d\nu V \left( \frac{1}{u_l^3} + \frac{2}{u_t^3} \right), \quad (2.15)$$

où  $u_l$  et  $u_t$  sont respectivement les vitesses longitudinales et transverses des ondes. La fréquence maximale  $\nu_D$  est déterminée par le fait qu'il ne peut pas y avoir plus de  $3N$  modes de vibration :

$$3N = 4\pi V \left( \frac{1}{u_l^3} + \frac{2}{u_t^3} \right) \int_0^{\nu_D} \nu^2 d\nu, \quad (2.16)$$

ce qui implique

$$g(\nu)d\nu = \frac{9N\nu^2 d\nu}{\nu_D^3}. \quad (2.17)$$

L'énergie thermique des atomes est ainsi donnée par

$$E_D = \int_0^{\nu_D} h\nu g(\nu)d\nu = Th(T_D/T), \quad (2.18)$$

où  $T_D = h\nu_D/k_B$  est la température de Debye du système, et la fonction  $h$  est donnée

par :

$$h(x) = \frac{9R}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 dy}{e^y - 1}. \quad (2.19)$$

Le coefficient de Grüneisen est donné par

$$\gamma_G = -\frac{V}{T_D} \frac{dT_D}{dV} = -\frac{d \ln T_D}{d \ln V}, \quad (2.20)$$

et la pression par

$$P = P_c + \frac{\gamma E_D}{V}. \quad (2.21)$$

On retrouve bien ainsi la formulation de l'équation (2.6).

En synthèse, pour utiliser ce modèle, il est nécessaire :

- de calculer la fonction  $g(\nu)$  sur le domaine de densité du solide ; ceci sera réalisé par la méthode *ab initio* de la réponse linéaire, dans l'approximation quasi-harmonique ;
- que la fonction  $g(\nu)$  ainsi calculée ait une forme correspondant à l'équation (2.17) ; or, on peut constater sur la figure FIG.2.2 que la densité d'états de phonons de l'hydrogène n'a pas une forme de Debye.

Nous montrerons dans le chapitre 3 comment ce problème peut être résolu par l'utilisation d'un modèle de Debye adapté à l'hydrogène, appelé « Double modèle de Debye » [2].

## 2.3 Les modèles en phase fluide : l'approche chimique avec potentiels

Nous allons présenter dans cette partie le principe général des modèles chimiques qui ont été développés pour décrire la phase fluide de l'hydrogène. Nous décrirons ensuite deux modèles sur lesquels nous nous sommes appuyés pour ajuster notre EoS *ab*

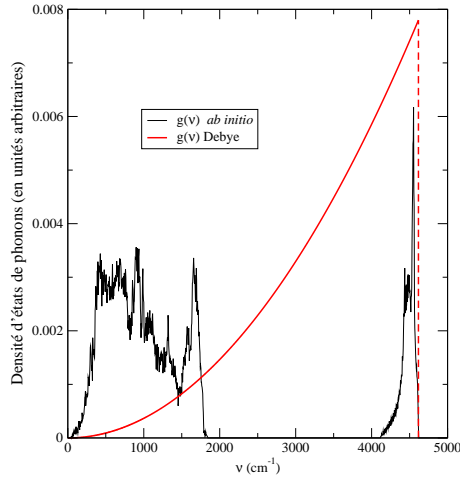


FIG. 2.2: Comparaison entre une densité d'états de phonons  $g(\nu)$  pour l'hydrogène à 130 GPa calculée *ab initio* (trait noir) et modélisée par une forme de Debye selon l'équation (2.17) (trait rouge).

*initio* dans la WDM. Nous insistons bien sur le fait que la forme d'énergie libre qui sera donnée au chapitre 3 n'est pas un nouveau modèle chimique mais sera entièrement ajustée sur les résultats des calculs *ab initio*.

L'approche chimique est basée sur la minimisation de l'énergie libre  $F(V, T, N)$  pour un volume  $V$ , une température  $T$  et un nombre de particules  $N_i$  pour chaque espèce chimique  $i$  [3–5]. L'état du système à l'équilibre thermodynamique est ensuite trouvé en minimisant  $F$  à  $V$  et  $T$  constants, en respectant les contraintes stochiométriques imposées par les réactions chimiques ayant lieu :

$$\sum_i \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{V,T} \nu_{i,j} = 0 \quad (2.22)$$

pour toute espèce  $j$ ,  $\nu_{i,j}$  étant les coefficients stochiométriques des réactions. Il est souvent choisi d'écrire  $F$  sous la forme d'une somme de trois termes [5]

$$F = F_{id} + F_{int} + F_{conf}. \quad (2.23)$$

$F_{id}$  est la somme des énergies libres idéales de chaque système, données par la statistique de Maxwell-Boltzmann ou Fermi-Dirac selon les espèces.

$F_{conf}$  est l'énergie libre due aux interactions interparticulaires et à leur configuration les unes par rapport aux autres. Il dépend ainsi de la fonction de distribution radiale  $g(r)$  qui est dépendante de la densité des espèces en présence.

$F_{int}$  représente la somme des énergies internes de chaque espèce, qui tiennent plus ou moins compte des divers états d'ionisation possibles pour chaque espèce.

Dans le cas de l'hydrogène, nous avons potentiellement quatre espèces chimiques en présence : des molécules  $H_2$ , des atomes neutres  $H$ , des ions  $H^+$  et des électrons  $e^-$ . Le degré d'ionisation de l'atome d'hydrogène étant égal à 0 ou 1, la formule peut se réécrire :

$$F = F_{id}(H_2, H, H^+, e^-) + F_{ex}, \quad (2.24)$$

où  $F_{ex} \equiv F_{int} + F_{conf}$  est appelée énergie libre d'excès. Toute la difficulté réside dans la bonne estimation du terme  $F_{ex}$ , qui repose sur le traitement cohérent de  $F_{int}$  et  $F_{conf}$ . Deux domaines du diagramme de phase sont particulièrement bien décrits par des modèles physiques :

- le domaine des faibles densités ( $\rho \lesssim 10^{-2}$  g/cm<sup>3</sup>), où les interactions entre espèces chimiques peuvent être négligées, l'équation (2.23) se résumant alors à  $F = F_{id}(H_2) + F_{id}(H) + F_{id}(H^+) + F_{id}(e^-) + F_{int}(H_2) + F_{int}(H)$ ; ce domaine est bien modélisé par le gaz parfait moléculaire qui se dissocie et s'ionise selon la loi de Saha [6];
- le domaine des fortes densités ( $\rho \gtrsim 20$  g/cc), où l'hydrogène est complètement ionisé quelle que soit la température; ce domaine est bien décrit par le modèle physique de Chabrier et Potekhin [7, 8].

La plupart des modèles chimiques qui ont été élaborés pour donner une expression de l'EoS sur l'ensemble du domaine thermodynamique se sont basés :

- soit sur une loi linéaire de mélange entre un fluide moléculaire et un plasma ionisé, comme le modèle de ROSS [9, 10],
- soit sur une formalisation des potentiels d'interaction entre toutes les espèces à



l'équilibre chimique [11–16].

Comme nous l'avons vu en introduction sur l'Hugoniot principale du  $D_2$ , ces modèles chimiques convergent à basse densité ( $\rho \lesssim 0.2 \text{ g/cm}^3$ ), mais donnent des résultats très différents à plus haute densité, lorsque toutes les espèces chimiques sont en présence. La complexité de la résolution du problème à N corps motive donc notre démarche d'utiliser des méthodes *ab initio* sans potentiel. Comme nous souhaitons néanmoins obtenir une forme d'énergie libre dans ce régime thermodynamique, nous allons maintenant décrire les deux modèles génériques du gaz parfait moléculaire et du plasma ionisé, qui serviront de base à cette forme d'énergie libre. Nous montrerons ensuite dans le chapitre 3 comment aller au delà de la loi linéaire de mélange et de l'approximation des potentiels en ajustant le terme  $F_{ex}$  de l'équation (2.24) sur nos calculs *ab initio*.

### 2.3.1 Le gaz parfait moléculaire

Le modèle du gaz parfait est basé sur l'approximation des particules indépendantes. A ce titre, et bien qu'il soit parfaitement inadapté à la description de la WDM, il représente une première approche de l'équation d'état, ainsi que le système idéal vers lequel doivent tendre tous les systèmes à très haute température, lorsque l'énergie cinétique des particules devient très supérieure à l'énergie potentielle d'interaction.

Considérons un gaz idéal de molécules. L'énergie totale d'une molécule est la somme d'une énergie de translation, de rotation, de vibration, et d'excitation électronique, données par

$$\varepsilon_t = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2), \quad (2.25)$$

$$\varepsilon_v = \frac{1}{2\mu}p_\xi^2 + \frac{1}{2}k\xi^2, \quad (2.26)$$

$$\varepsilon_r = \frac{1}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2(\theta)}\right), \quad (2.27)$$

$p_x, p_y$  et  $p_z$  représentent les composantes de l'impulsion d'une molécule de masse  $m$  en

translation.  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  représente la masse réduite de la molécule contenant des atomes de masse  $m_1$  et  $m_2$ .  $k$  est la constante de raideur de la molécule.  $I = (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2)$  représente le moment d'inertie de la molécule autour d'un axe passant par le centre de masse de la molécule et perpendiculaire à l'axe matérialisé par les deux atomes,  $r_1$  et  $r_2$  étant les distances des deux atomes par rapport au centre de masse, et  $\theta$  et  $\phi$  étant les coordonnées angulaires d'un des deux atomes.

$$p_\theta = \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial \dot{\theta}} = I \dot{\theta} \quad \text{et} \quad p_\phi = \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial \dot{\phi}} = I \sin^2(\theta) \dot{\phi}. \quad (2.28)$$

A ces différentes énergies nucléaires, il faut au final rajouter une énergie d'excitation électronique  $\varepsilon_e$ .

### 2.3.1.1 La fonction de partition

Le système étant constitué de  $N$  molécules indépendantes, sa fonction de partition s'exprime comme

$$Q = \frac{1}{N!} q^N \quad \text{avec} \quad q = \sum_n e^{-\varepsilon_n / k_B T} \quad (2.29)$$

où  $q$  est la fonction de partition à une molécule et  $\{n\}$  représente l'ensemble des états accessibles à une molécule. En première approximation, on considère que les états translationnels, rotationnels et vibrationnels ne sont pas couplés, et  $q$  peut s'écrire

$$q = q_t q_r q_v q_e. \quad (2.30)$$

### 2.3.1.2 La partie translationnelle

La fonction de partition translationnelle, pour un système de volume  $V$ , est donnée par

$$q_t = \left( \frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} V. \quad (2.31)$$

### 2.3.1.3 La partie vibrationnelle

Le mouvement des vibrations intramoléculaire est décrit par un modèle d'oscillateur harmonique quantique (ou modèle d'Einstein), et l'ensemble des énergies de vibration accessibles est

$$\varepsilon_v = \sum_n \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.32)$$

où  $\omega = (k/\mu)^{1/2}$ . La fonction de partition peut s'exprimer sous la forme

$$q_v = \frac{\exp(-\theta_v/2T)}{1 - \exp(-\theta_v/T)}, \quad (2.33)$$

où  $\theta_v = \hbar\omega/k_B$  est la température caractéristique de vibration.

### 2.3.1.4 La partie rotationnelle

Les niveaux d'énergie de rotation accessibles à la molécule sont donnés par

$$\varepsilon_r = \frac{1}{2I} \left[ p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2(\theta)} \right] = \frac{\mathbf{L}^2}{2I}, \quad (2.34)$$

où  $\mathbf{L}$  représente le moment angulaire de la molécule autour de son centre de masse. Les valeurs propres de  $\mathbf{L}^2$  étant  $j(j+1)\hbar^2$  ( $j = 0, 1, 2, \dots$ ), les niveaux d'énergie rotationnels sont donnés par

$$\varepsilon_r = \frac{j(j+1)\hbar^2}{2I}. \quad (2.35)$$

Chaque niveau de rotation étant dégénéré  $(2j+1)$  fois, la fonction de partition rotationnelle pour une molécule s'écrit

$$\begin{aligned} q_r &= \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp \left[ -\frac{j(j+1)\hbar^2}{2Ik_B T} \right] \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp \left[ -\frac{j(j+1)\theta_r}{T} \right], \end{aligned} \quad (2.36)$$

avec  $\theta_r = \hbar^2/2Ik_B$  représentant la température caractéristique de rotation.

### 2.3.1.5 Influence du spin nucléaire sur la fonction de partition

Chaque noyau de la molécule possède un spin  $S$ , indépendant de la température, ayant pour effet d'augmenter le nombre d'états quantiques accessibles de la molécule d'un facteur  $2S + 1$  pour chaque noyau de la molécule. Il agit donc uniquement sur l'énergie libre du système. Pour une molécule symétrique comme la molécule d'hydrogène ou de ses isotopes, la description de la partie rotationnelle dépend de la nature fermionique (nombre de masse impair) ou bosonique (nombre de masse pair) des noyaux. Appelons  $\psi_r$  la fonction d'onde rotationnelle totale, et  $\psi_n$  la fonction d'onde de spin totale. Dans le cas d'une molécule diatomique de bosons, la fonction d'onde totale  $\psi = \psi_r \psi_n$  doit être symétrique par permutation. Les états de spin doivent donc être symétriques lorsque les états de rotation sont symétriques (valeurs paires de  $J$ ), et antisymétriques lorsque les états de rotation sont antisymétriques (valeurs impaires de  $J$ ). Dans ce cas, la fonction de partition s'écrit

$$\begin{aligned}
 q_r &= (S + 1)(2S + 1) \sum_{j=0,2,4,\dots} (2J + 1) \exp \left[ -\frac{j(j + 1)\theta_r}{T} \right] \\
 &+ S(2S + 1) \sum_{j=1,3,5,\dots} (2J + 1) \exp \left[ -\frac{j(j + 1)\theta_r}{T} \right]. \quad (2.37)
 \end{aligned}$$

Dans le cas d'une molécule diatomique de fermions, le problème est inverse. La fonction de partition s'écrit

$$\begin{aligned}
 q_r &= S(2S + 1) \sum_{j=0,2,4,\dots} (2J + 1) \exp \left[ -\frac{j(j + 1)\theta_r}{T} \right] \\
 &+ (S + 1)(2S + 1) \sum_{j=1,3,5,\dots} (2J + 1) \exp \left[ -\frac{j(j + 1)\theta_r}{T} \right]. \quad (2.38)
 \end{aligned}$$

### 2.3.1.6 cas particulier de l'hydrogène et ses isotopes

Comme montré précédemment, les états rotationnels dans les gaz diatomiques existent sous une forme symétrique (ou ortho) et une forme antisymétrique (ou para). Dans le cas de l'hydrogène, ce phénomène est très marqué, car le moment d'inertie de la molécule est faible ( $I \simeq 10^{-48}$  kg/m<sup>2</sup>). Les niveaux de rotation sont donc très séparés en énergie. Pour l'hydrogène, de spin nucléaire 1/2, la fonction de partition s'écrit

$$q_r = \sum_{j=0,2,4,\dots} (2J+1) \exp\left[-\frac{j(j+1)\theta_r}{T}\right] + 3 \sum_{j=1,3,5,\dots} (2J+1) \exp\left[-\frac{j(j+1)\theta_r}{T}\right], \quad (2.39)$$

et le rapport entre les états ortho et para est donné par

$$\frac{N_o}{N_p} = \frac{3 \sum_{j=1,3,5,\dots} (2J+1) \exp\left[-\frac{j(j+1)\theta_r}{T}\right]}{\sum_{j=0,2,4,\dots} (2J+1) \exp\left[-\frac{j(j+1)\theta_r}{T}\right]}. \quad (2.40)$$

On voit immédiatement que ce rapport varie en température. Il est de l'ordre de 3 à température ambiante, mais quand  $T \rightarrow 0$ , seuls les états para sont présents.

Le second effet dû au spin dans le cas de l'hydrogène est isotopique. En effet, si H<sub>2</sub> est une molécule de fermions, D<sub>2</sub> est une molécule de bosons, de spin nucléaire 1. Dans ce cas, la fonction de partition s'écrit

$$q_r = 6 \sum_{j=0,2,4,\dots} (2J+1) \exp\left[-\frac{j(j+1)\theta_r}{T}\right] + 3 \sum_{j=1,3,5,\dots} (2J+1) \exp\left[-\frac{j(j+1)\theta_r}{T}\right], \quad (2.41)$$

et le rapport entre les états ortho et para est donné par

$$\frac{N_o}{N_p} = \frac{6 \sum_{j=1,3,5,\dots} (2J+1) \exp\left[-\frac{j(j+1)\theta_r}{T}\right]}{3 \sum_{j=0,2,4,\dots} (2J+1) \exp\left[-\frac{j(j+1)\theta_r}{T}\right]}. \quad (2.42)$$

Ainsi, à température ambiante, le rapport ortho/para est de l'ordre de 2.

Nous montrerons par la suite que, si l'inclusion du spin n'a aucune influence sur l'équation d'état du matériau, elle est en revanche importante sur l'entropie, la chaleur spécifique, et notamment sur les courbes de fusion de H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub>. En effet,  $\theta_r \approx 85$  K pour l'hydrogène, et la température maximale de la courbe de fusion ne dépasse pas 1000 K. La limite classique pour les états rotationnels (ie  $T \gg \theta_r$ ) n'est donc pas atteinte dans la phase solide. En dessous de 150 K notamment, les états rotationnels sont à 100% para. Il faut garder ce point à l'esprit dans la mesure où les codes de QMD utilisés dans les simulations numériques pour construire l'équation d'état ne sont pas à même de reproduire cet effet de spin nucléaire, et donc ne montrent pas de différences de comportement isotopiques.

### 2.3.1.7 La partie électronique

Pour la plupart des gaz, le premier état excité électronique est séparé de l'état fondamental de plusieurs eV. De ce fait, pour des températures modérées, les états excités peuvent être négligés. Ainsi la fonction de partition électronique s'écrit

$$q_e = g_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}\right), \quad (2.43)$$

où  $\varepsilon_0$  représente l'énergie de l'état fondamental, et  $g_0$  sa dégénérescence. A quelques exceptions près,  $g_0 = 1$  pour la plupart des gaz.

### 2.3.1.8 L'énergie libre totale

Ainsi, si on traite le mouvement de rotation de manière classique (ce qui est le cas aux températures ambiante et supérieures), et si on néglige les excitations électroniques, l'énergie libre totale du gaz parfait de molécules est donnée par :

$$\begin{aligned}
F_{id}(H_2) = & -Nk_B T \left\{ \ln \left[ \left( \frac{m_{H_2} k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] \right. \\
& + 1 - \frac{\theta_v}{2T} - \ln(1 - e^{-\theta_v/T}) \\
& \left. + \ln \left( (2S+1) \frac{T}{2\theta_r} \right) - \frac{\varepsilon_0}{k_B T} + \ln g_0 \right\}. \quad (2.44)
\end{aligned}$$

De cette expression de l'énergie libre d'un fluide moléculaire, on peut déduire facilement l'énergie libre du gaz classique monoatomique où les parties rotationnelles et vibrationnelles sont absentes :

$$F_{id}(H) = -Nk_B T \left\{ \ln \left[ \left( \frac{m_H k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] - \frac{\varepsilon_0}{k_B T} + \ln g_0 \right\}, \quad (2.45)$$

puis des gaz idéaux de protons et d'électrons :

$$F_{id}(H^+, e^-) = -Nk_B T \ln \left[ \left( \frac{m_{H^+, e^-} k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right]. \quad (2.46)$$

Il est à noter que les protons et électrons étant des fermions, les équations d'état de ces gaz idéaux devraient être strictement traitées par le modèle de Fermi-Dirac, qui tient compte du principe d'exclusion de Pauli. Nous présenterons ce modèle plus loin, mais nous pouvons déjà indiquer que, malgré le caractère fermionique des particules, la limite haute température (ou classique) du modèle de Fermi-Dirac ( $k_B T \gg \varepsilon_F$ ) correspond à l'équation précédente.

### 2.3.2 Dissociation et ionisation du gaz parfait moléculaire : vers le plasma cinétique

Nous allons décrire dans cette partie les phénomènes de dissociation et d'ionisation du gaz parfait moléculaire, qui apparaissent progressivement lorsque la température augmente. Ils seront toujours décrits dans l'approximation du gaz idéal avec des parti-

cules non interagissantes. Lorsque ces phénomènes ont lieu à basse densité par effet de température, ils nous amènent progressivement vers la région 5 du diagramme de phase de la figure FIG.2.1 qui correspond au gaz idéal de protons et d'électrons. Nous montrerons par contre que cette approximation peut aboutir à des résultats non physiques si on reste dans cette approximation à de fortes densités.

On considère une réaction chimique de la forme



On suppose que cette réaction chimique à lieu à température et à pression constantes. Soit  $n_A, n_B$  et  $n_C$  le nombre d'éléments  $A, B$  et  $C$  à l'équilibre chimique. Dans un mélange idéal, la fonction de partition d'un tel système est donnée par

$$Z = \frac{q_A^{n_A} q_B^{n_B} q_C^{n_C}}{n_A! n_B! n_C!}, \quad (2.48)$$

où  $q_A, q_B$  et  $q_C$  sont les fonctions de partition à un élément pour  $A, B$  et  $C$ . L'énergie libre du système s'exprime comme

$$F = -k_B T \left\{ n_A \ln \frac{q_A e}{n_A} - n_B \ln \frac{q_B e}{n_B} - n_C \ln \frac{q_C e}{n_C} \right\}. \quad (2.49)$$

La variation  $\delta F$  est donnée par :

$$\frac{\delta F}{k_B T} = -\delta n_A \ln \frac{q_A e}{n_A} - \delta n_B \ln \frac{q_B e}{n_B} - \delta n_C \ln \frac{q_C e}{n_C}. \quad (2.50)$$

Les variations  $\delta n_A, \delta n_B$  et  $\delta n_C$  sont liées par la condition de conservation du nombre total d'atomes :

$$\delta n_C = -\frac{1}{2}(\delta n_A + \delta n_B) = -\delta n_A = -\delta n_B. \quad (2.51)$$

Avec la minimisation de l'énergie libre ( $\delta F = 0$ ) et la condition de conservation du nombre d'atome, on obtient la loi d'action de masse :



$$\frac{n_A n_B}{n_C} = \frac{q_A q_B}{q_C}. \quad (2.52)$$

Soit  $f$  la fraction de dissociation de l'espèce  $C$ .  $f = (n_A + n_B)/N$  où  $N = n_A + n_B + 2n_C$ . Dans le cas d'un mélange idéal de gaz parfaits, l'équation (2.52) devient

$$\frac{f^2}{1-f} = \frac{3}{4\pi r_s^3} \frac{q_A^{r_{ve}} q_B^{r_{ve}}}{q_C^{r_{ve}} \exp(E_d/k_B T)} \frac{\Lambda_C^3}{\Lambda_A^3 \Lambda_B^3}. \quad (2.53)$$

appelée équation de Saha [6], où  $r_s = (3V/4\pi N)^{1/3}$  est le rayon de la sphère atomique,  $\Lambda = \sqrt{h^2/2\pi m k_B T}$  est la longueur d'onde thermique de De Broglie,  $E_d$  l'énergie de dissociation de l'élément  $C$ , et  $q^{r_{ve}} = q_r q_v q_e$  définies précédemment.

### 2.3.2.1 Le cas de l'hydrogène

Pour l'atome d'hydrogène, le proton et l'électron, nous réduisons leur fonction de partition à la partie translationnelle. Pour la molécule de  $H_2$ , nous nous plaçons dans le cas idéal où la température est suffisamment élevée pour que les niveaux de rotation soient traités de façon classique, mais suffisamment froid pour que les électrons puissent être considérés dans leur état fondamental. Ainsi

$$q_{H_2}^{r_{ve}} = (2S + 1) \frac{T}{2\theta_r} \frac{\exp(-\theta_v/2T)}{1 - \exp(-\theta_v/T)} g_0 \exp\left(\frac{\varepsilon_0}{k_B T}\right), \quad (2.54)$$

avec  $\theta_r = 85.4$  K,  $\theta_v = 6210$  K et  $\varepsilon_0 \simeq -4.454$  eV. L'approximation classique des niveaux de rotation est donc valable pour  $T \gtrsim 400$  K.

La réaction chimique de dissociation de  $H_2$  sans ionisation du proton est



et la fraction de dissociation  $\alpha = n_H/N$  est donnée à partir de l'équation (2.53) par

$$\frac{2\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{(2S+1)}{g_0} \frac{4\pi^{5/2}}{3} \left( \frac{r_s^2 m_H k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \left( \frac{2\theta_r}{T} \frac{1 - \exp(-\theta_v/T)}{\exp(-\theta_v/2T)} \right) \exp(-(E_d + \varepsilon_0)/k_B T), \quad (2.56)$$

avec  $E_d \simeq 4.454$  eV.

La réaction chimique d'ionisation de l'atome d'hydrogène est



et la fraction d'ionisation  $\varepsilon \equiv f$  est donnée à partir de l'équation (2.53) par

$$\frac{\varepsilon^2}{1-\varepsilon} \simeq (2S+1) \frac{4\pi r_s^3}{3} \left( \frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp(-E_I/k_B T), \quad (2.58)$$

avec  $E_I \simeq 13.6$  eV.  $S$  représente la multiplicité des spins nucléaire et électronique, qui sont identiques dans cette réaction.

### 2.3.3 Evolution de la dissociation et de l'ionisation avec la densité

On peut constater sur la figure FIG.2.3 [17] que dans le domaine de faible densité où le modèle du gaz parfait est valable, la dissociation et l'ionisation sont deux phénomènes distincts, et que leur taux diminue lorsque la densité augmente à température constante, suivant le principe de Le Chatelier [18]. La limite de ce modèle est que, pour des très fortes densités, quelle que soit la température, le taux de dissociation et d'ionisation sont nuls. En effet, le modèle du gaz idéal ne prend pas en compte les interactions entre particules qui, dans le cas d'un fluide partiellement ionisé, sont à l'origine de modifications importantes des caractéristiques du système [19] : lorsque la densité augmente, le potentiel externe créé par les particules environnantes ne peut plus être considéré comme une perturbation de l'hamiltonien de l'atome ou de la molécule isolés, et la résolution du problème à  $N$  corps nécessite un traitement variationnel, comme présenté au chapitre 1. Avec l'augmen-

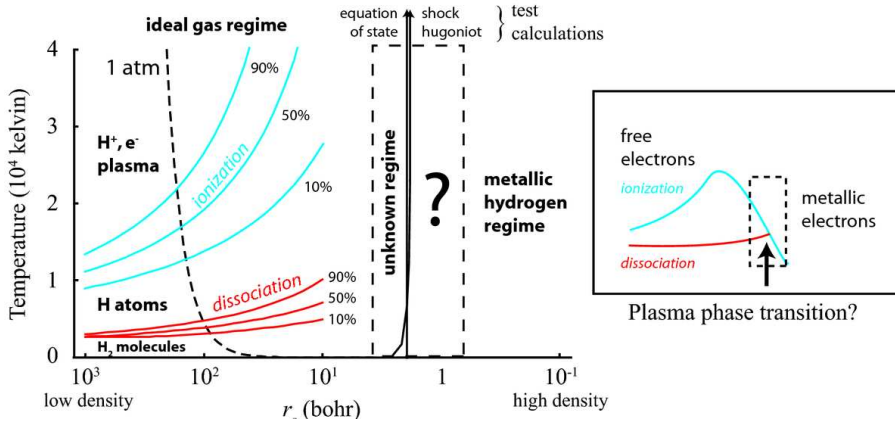


FIG. 2.3: Scénario proposé par le modèle chimique de Saumon-Chabrier-Van Horn [11, 20] pour l'évolution de la dissociation et de l'ionisation en fonction de la densité.  $r_s$  représente le rayon de la sphère ionique, exprimé en bohr [17].

tation de la densité au delà du domaine de validité de l'équation de Saha, on observe ainsi un déplacement des niveaux d'énergie interne qui implique qu'à des densités extrêmes ( $r_s = 1$ , soit  $\rho \approx 2.69 \text{ g/cm}^3$ ), l'hydrogène devient métallique même à température nulle [13]. La question en suspens est de savoir si, à des densités intermédiaires entre le gaz idéal ou faiblement perturbé ( $r_s \lesssim 6.5$ ), et  $r_s = 1$ , la température d'ionisation diminue avec la densité, et à partir de quelle densité l'ionisation et la dissociation interviennent de manière simultanée (voir encadré de la figure FIG.2.3 [17]). Une telle transition de phase pourrait induire des variations abruptes de température et de pression si cette transition est du premier ordre (on parle de « Plasma Phase Transition » ou PPT). La plupart des modèles chimiques ont mis en évidence l'existence d'une telle transition, mais sa localisation dans le diagramme  $P(T)$  est fortement dépendante du modèle chimique utilisé (voir figure FIG.2.4). Cette divergence entre les modèles chimiques dans la prédiction de la PPT est un des éléments qui motive notre démarche d'utiliser des méthodes de calculs *ab initio* pour aller au delà des approximations de ces modèles sur les interactions entre espèces.

### 2.3.4 La phase plasma

Un plasma d'hydrogène correspond à un mélange d'électrons et de protons en interaction. Son énergie libre peut s'écrire sous une forme semblable à l'équation (2.24)

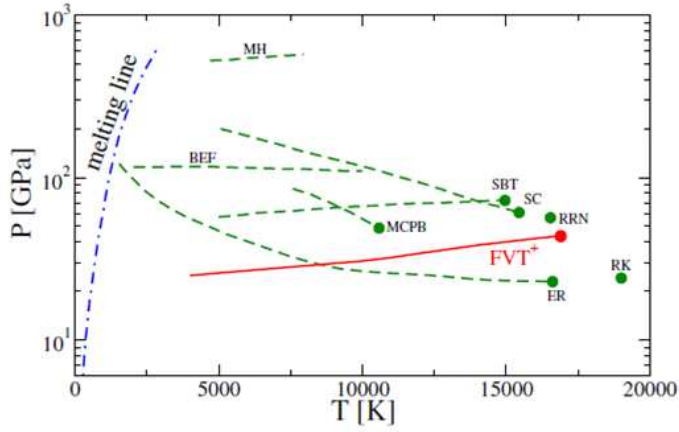


FIG. 2.4: Différentes prédictions de la PPT par les modèles chimiques : SC [12, 13], RK [21], MH [22], ER [23], SBT [24], RRN [25], BEF [26], MCPB [27]

comme :

$$F = F_{id}(H^+) + F_{id}(e^-) + F_{ex}, \quad (2.59)$$

$F_{id}$  représente la partie idéale des gaz d'électrons et de protons,  $F_{ex}$  représente les interactions ions-ions (ii), ions-électrons(ie), et électrons-électrons(ee).

L'importance des interactions à N corps dans un plasma est quantifiée par les paramètres de couplage

$$\Gamma_{ii} = \frac{(Ze)^2}{a_i k_B T} \quad \text{pour les ions} \quad (2.60)$$

$$\Gamma_{ee} = \frac{e^2}{a_e k_B T} \quad \text{pour les électrons non dégénérés} \quad (2.61)$$

où

$$a_i = \left(\frac{4}{3}\pi n_i\right)^{-1/3} \quad (2.62)$$

$$a_e = \left(\frac{4}{3}\pi n_e\right)^{-1/3} \quad (2.63)$$

représentent respectivement les rayons des sphères ionique et électronique,  $n_i$  et  $n_e$  étant les densités moyennes ionique et électronique, et  $Z$  le degré d'ionisation du plasma (dans le cas d'un plasma partiellement ionisé, on parle plutôt de  $Z^*$ ). Il faut préciser ici que, bien que cette notion soit largement utilisée dans le domaine des plasmas, l'ionisation n'est pas définie dans le cadre de la DFT, dans la mesure où aucune observable ne peut lui être associée. Elle est un artefact nécessaire aux modèles d'équation d'état qui existent pour les plasmas. Les paramètres de couplage correspondent au rapport entre l'énergie d'interaction coulombienne entre deux espèces et l'énergie cinétique moyenne. Dans le cas où  $\Gamma_{ii,ee} \ll 1$ , on parle de plasma faiblement couplé, et dans le cas où  $\Gamma_{ii,ee} \gg 1$ , on parle de plasma fortement couplé. Il est à noter que dans le cas particulier du plasma d'hydrogène,  $n_i = n_e = n$ ,  $a_i = a_e = a$  et  $\Gamma_{ii} = \Gamma_{ee} = \Gamma$ .

#### 2.3.4.1 la partie idéale : Le gaz parfait de fermions

Le cas du gaz parfait de fermions (ici les protons et les électrons) est une reformulation quantique du modèle de gaz parfait présenté précédemment. En effet, chaque état monoparticulaire ne peut pas être occupé par plus d'une particule (à cause du principe d'exclusion de Pauli), si on ne tient pas compte du spin. La statistique de Maxwell-Boltzmann doit donc être remplacée par la statistique de Fermi-Dirac.

La fonction de partition grand canonique est donnée par

$$Z = \prod_j \left\{ \sum_{n_j} [e^{(\mu - \varepsilon_j)/k_B T}]^{n_j} \right\}, \quad (2.64)$$

où  $n_j$  représentent le nombre de particules dans les états  $j$ ,  $\mu$  représente le potentiel chimique, et  $\varepsilon_j$  représentent les énergies des états  $j$ . Dans un gaz de fermions, il n'y a au maximum qu'une particule dans un état donné. De ce fait, la fonction de partition grand canonique devient :

$$Z = \prod_j \left( 1 + e^{(\mu - \varepsilon_j)/k_B T} \right). \quad (2.65)$$

On définit l'énergie libre  $F$ , le nombre de particules  $N$ , l'énergie interne  $E$  et la pression  $P$  comme :

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \sum_j \ln[1 + e^{(\mu - \varepsilon_j)/k_B T}], \quad (2.66)$$

$$N = -\left( \frac{\partial F}{\partial \mu} \right)_{V,T} = \sum_j \frac{1}{e^{(\varepsilon_j - \mu)/k_B T} + 1}, \quad (2.67)$$

$$E = G - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\mu,V} = \sum_j \frac{\varepsilon_j}{e^{(\varepsilon_j - \mu)/k_B T} + 1}, \quad (2.68)$$

$$P = -\frac{F}{V} = \frac{k_B T}{V} \sum_j \ln[1 + e^{(\mu - \varepsilon_j)/k_B T}], \quad (2.69)$$

et le nombre d'occupation moyen du niveau  $j$ , aussi appelé distribution de Fermi-Dirac, est donné par :

$$\langle n_j \rangle = -k_B T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon_j} \right)_{\mu,T} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_j - \mu)/k_B T} + 1}. \quad (2.70)$$

Ainsi, on peut exprimer  $N$  et  $E$  comme

$$N = \sum_j \langle n_j \rangle, \quad (2.71)$$

$$E = \sum_j \langle n_j \rangle \varepsilon_j. \quad (2.72)$$

Si on considère que la distribution des états d'énergie est presque continue, on peut remplacer les sommes discrètes par des intégrales

$$\sum_j \dots = \int_0^\infty \dots g(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.73)$$

où  $g(\varepsilon)$  est la densité des états en fonction de l'énergie, et est donnée par :

$$g(\varepsilon) = G \frac{(2m)^{3/2} V}{4\pi^2 \hbar^3} \varepsilon^{1/2}. \quad (2.74)$$

On obtient alors dans le cas non relativiste [1] :

$$N = G \frac{(2m)^{3/2} V}{4\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1}, \quad (2.75)$$

où  $G$  est le paramètre de dégénérescence (égal à 2 pour les électrons). En remplaçant les sommations discrètes par des intégrales dans les expressions de l'énergie libre, de l'énergie interne et de la pression, on obtient :

$$F = -G \frac{2K}{3\beta} I_{3/2}(\beta\mu), \quad (2.76)$$

$$N = GK I_{1/2}(\beta\mu), \quad (2.77)$$

$$E = G \frac{K}{\beta} I_{3/2}(\beta\mu), \quad (2.78)$$

$$P = G \frac{2K}{3\beta} I_{3/2}(\beta\mu), \quad (2.79)$$

avec  $\beta = 1/k_B T$ ,  $K = \frac{(2m)^{3/2} V}{4\pi^2 \hbar^3 \beta^{3/2}}$  et

$$I_\eta(x) = \int_0^\infty \frac{y^\eta}{1 + e^{y-x}} dy, \quad (2.80)$$

appelées intégrales de Fermi.

### La distribution de Fermi-Dirac

La distribution de Fermi-Dirac est le plus souvent formulée de la façon suivante :

$$F(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1} \quad (2.81)$$

où  $F(\varepsilon)$  représente l'occupation moyenne du niveau d'énergie  $\varepsilon$ . A  $T = 0$ ,  $\mu = \varepsilon_F$

appelée énergie de Fermi. Tous les états en dessous du niveau de Fermi sont occupés et tous les niveaux au dessus sont vides.  $N$  devient alors :

$$N \approx G \frac{(2m)^{3/2} V}{4\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\varepsilon_{F_0}} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \quad (2.82)$$

On obtient alors une expression pour  $\varepsilon_F$  :

$$\varepsilon_F = \left( \frac{6\pi^2}{G} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} n^{2/3}. \quad (2.83)$$

Sachant que  $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , le vecteur d'onde de Fermi s'exprime comme :

$$k_F^2 = \frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2}, \quad (2.84)$$

soit

$$k_F^3 = 3\pi^2 n = 3\pi^2 \frac{N}{V}. \quad (2.85)$$

Ainsi, dans l'espace réciproque,  $k_F$  représente une sphère, dite sphère de Fermi, contenant l'ensemble des états possibles. L'énergie totale est :

$$E = \sum_j \langle n_j \rangle \varepsilon_j = \sum_j \frac{\varepsilon_j}{e^{(\varepsilon_j - \mu)/k_B T} + 1} = \int_0^\infty \frac{\varepsilon g(\varepsilon)}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1}. \quad (2.86)$$

A  $T = 0$  K, la formule précédente devient :

$$E_0 = G \frac{(2m)^{3/2} V}{4\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\varepsilon_{F_0}} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon, \quad (2.87)$$

ce qui donne une énergie moyenne par particule de :

$$\frac{E_0}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_{F_0}. \quad (2.88)$$

On peut ainsi reformuler les conditions de dégénérescence du gaz de fermions : pour



$k_B T \ll \varepsilon_{F_0}$ , les effets quantiques sont dominants, alors que pour  $k_B T \gg \varepsilon_{F_0}$ , le gaz peut être considéré comme classique.

Nous avons indiqué en introduction de cette partie que le gaz idéal de protons est décrit par la statistique de Maxwell-Boltzmann. Le proton étant un fermion, le gaz idéal de protons devrait être en principe décrit par l'équation d'état de Fermi-Dirac. Néanmoins, comme la masse du proton est environ 2000 fois plus élevée que la masse de l'électron, l'énergie de Fermi du proton est beaucoup plus basse que celle de l'électron ( $\varepsilon_F(\text{H}^+) \approx \varepsilon_F(e^-)/2000$ ). Ainsi, excepté pour des températures extrêmement basses ou des densités extrêmement élevées, que l'on peut rencontrer dans les naines blanches, les étoiles à neutrons, ou le coeur des supernovas [28, 29], le gaz idéal de protons est généralement considéré comme non dégénéré dans les domaines où le gaz d'électrons est dégénéré.

## 2.3.5 Vers une prise en compte des effets à N corps dans le plasma

### 2.3.5.1 L'équation d'état de Debye-Hückel

L'équation d'état de Debye-Hückel [30, 31] est une équation d'état applicable aux plasmas faiblement couplés, c'est à dire des plasmas pour lesquels les interactions coulombiennes entre les particules sont faibles par rapport à l'énergie cinétique. La condition de validité du modèle de Debye-Hückel peut se résumer à  $\Gamma_{ii,ee} \ll 1$ . L'écart entre ce modèle et celui des gaz parfaits consiste en la prise en compte de ces interactions coulombiennes.

On considère un plasma constitué de  $i$  espèces chimiques de charge  $Z_i e$ , et de densité moyenne  $n_i$ . Dans les limites des faibles densités et des hautes températures, l'énergie cinétique des particules est beaucoup plus élevée que leur énergie d'interaction et les effets de corrélation peuvent être traités comme une perturbation par rapport au comportement du gaz parfait. Dans ces conditions, l'énergie cinétique des électrons est très largement supérieure à la température de Fermi du système, ils peuvent de ce fait être assimilés à des particules classiques et suivre la statistique de Maxwell-Boltzmann. La présence

de particules autour d'une charge de référence  $Z_i$  modifie le potentiel coulombien et la densité  $n_i(r)$  des particules perturbatrices peut être obtenue par la statistique de Maxwell-Boltzmann en présence du champ moyen résultant  $\Phi(r)$  par

$$n_i(r) = n_i e^{-Z_i e \Phi(r) / k_B T} \approx n_i \left( 1 - \frac{Z_i e \Phi(r)}{k_B T} + \dots \right), \quad (2.89)$$

la linéarisation étant justifiée par le fait que l'énergie potentielle reste faible par rapport à la température. L'équation de Poisson et la neutralité du milieu ( $\sum_i n_i Z_i = 0$ ) nous donnent :

$$\nabla^2 \Phi(r) = -4\pi q(r) = -4\pi \sum_i n_i(r) Z_i e \approx \frac{4\pi}{k_B T} \frac{\Phi(r)}{k_B T} \sum_i n_i Z_i e^2. \quad (2.90)$$

De l'équation précédente on déduit facilement la forme du potentiel autour d'une charge  $Z_i e$  :

$$\Phi(r) = \frac{Z_i e}{r} e^{-r/\lambda_D}. \quad (2.91)$$

C'est un potentiel central écranté (de type Yukawa) où la longueur d'écrantage est la longueur de Debye du plasma donnée par

$$\lambda_D = \left( \frac{k_B T}{4\pi e^2 (\sum_i n_i Z_i^2)} \right)^{1/2}. \quad (2.92)$$

Le modèle de Debye-Hückel présente une formulation très simple du potentiel mais implique que le nombre de particules dans la sphère de Debye soit grand, soit  $\lambda_D \gg a$  distance interparticulaire moyenne. Ainsi, le potentiel avec écran peut être développé au premier ordre afin d'obtenir le potentiel à la position de la charge  $Z_i$ , dû à toutes les autres charges :

$$\Phi(r) \approx \frac{Z_i e}{r} - \frac{Z_i e}{\lambda_D}. \quad (2.93)$$

Le premier terme est le potentiel coulombien de la charge  $Z_i$  elle-même, le second

représente l'interaction de cette charge avec toutes les autres charges du milieu. L'énergie potentielle de la charge  $Z_j$  due à son interaction électrostatique avec toutes les autres charges est donc

$$E_j^C = -\frac{(Z_j e)^2}{\lambda_D}, \quad (2.94)$$

et l'énergie électrostatique du système est donnée par

$$\begin{aligned} E^C &= -\frac{V}{2} \frac{e^2}{\lambda_D} \sum_j n_j Z_j^2 \\ &= -e^3 \left( \frac{\pi}{k_B T V} \right)^{1/2} \left( \sum_i N_i Z_i^2 \right)^{3/2}, \end{aligned} \quad (2.95)$$

avec  $N_i = n_i V$ . En utilisant la relation thermodynamique

$$\frac{E}{T^2} = -\frac{\partial(F/T)}{\partial T}, \quad (2.96)$$

on montre que l'énergie libre coulombienne est donnée par :

$$F^C = -T \int_{\infty}^T \frac{E^C}{T^2} dT = -\frac{2e^3}{3} \left( \frac{\pi}{k_B T V} \right)^{1/2} \left( \sum_i N_i Z_i^2 \right)^{3/2}, \quad (2.97)$$

et l'énergie libre totale dans le modèle de Debye-Hückel est :

$$F = F_{id} + F^C, \quad (2.98)$$

où  $F_{id}$  représente la somme des énergies libres des gaz idéaux de toutes les espèces chimiques en présence.

Dans le cas d'un plasma d'hydrogène, on peut exprimer l'énergie interne coulombienne en fonction du paramètre  $\Gamma$  comme :

$$E^C = -k_B T 2^{3/2} \frac{\sqrt{3}}{2} N \Gamma^{3/2}, \quad (2.99)$$

$N$  étant le nombre total de particules. En variable adimensionnée, on obtient :

$$u^C = \frac{E^c}{N k_B T} = -2^{3/2} \frac{\sqrt{3}}{2} \Gamma^{3/2}. \quad (2.100)$$

On peut montrer [32] que, si l'énergie d'interaction ions-électrons est très faible devant l'énergie de Fermi ( $\frac{e^2}{a} \ll k_B T_F$ ), alors on peut séparer les interactions coulombiennes ions-ions, ions-électrons et électrons-électrons, de telle sorte que :

$$u_{ii}^C = -\frac{\sqrt{3}}{2} \Gamma^{3/2}, \quad (2.101)$$

$$u_{ee}^C = -\frac{\sqrt{3}}{2} \Gamma^{3/2}, \quad (2.102)$$

$$u_{ie}^C = -(2^{3/2} - 2) \frac{\sqrt{3}}{2} \Gamma^{3/2}, \quad (2.103)$$

$$u^C = u_{ii}^C + u_{ee}^C + u_{ie}^C. \quad (2.104)$$

L'équation d'état de Debye-Hückel est ainsi une limite que doivent atteindre tous les modèles de plasmas ionisés dès que le paramètre de couplage devient faible.

### 2.3.5.2 Au delà de la limite du couplage faible : le modèle de Chabrier et Potekhin

Les plasmas fortement corrélés (ie  $\Gamma \gg 1$ ) se rencontrent à des densités très fortes et/ou des températures très basses. Ainsi, pour des densités extrêmes, que l'on peut rencontrer par exemple dans le cœur des naines blanches [28, 29], les ions constituent un fluide coulombien entouré d'un fond rigide d'électrons dégénérés. Un tel milieu peut être correctement décrit par le modèle du plasma à une composante (One Component Plasma ou OCP), dont les propriétés thermodynamiques sont bien connues [33–39]. Mais l'approximation du fond rigide n'est valable que dans un domaine très limité. Dans la plupart des cas, le gaz d'électrons est polarisé par la distribution de charges ioniques et les propriétés du plasma sont modifiées par la réponse du fluide électronique à cette distribution

de charge. Pour autant, tant que l'interaction ions-électrons est faible devant la contribution cinétique des électrons (soit  $e^2/a_e \ll \varepsilon_F$ ), cette interaction peut être décrite par la théorie linéaire de l'écrantage. Dans ce cas, l'énergie libre d'excès du plasma peut s'écrire :

$$F_{ex} = F_{ee} + F_{ii} + F_{ie}. \quad (2.105)$$

Le modèle de plasmas complètement ionisés (EIP) de Chabrier et Potekhin [7, 8] se situe dans cette approximation, et propose des expressions analytiques précises pour les trois composantes de l'énergie libre d'excès de l'équation (2.105), pour des paramètres de couplage allant de la valeur de cristallisation ( $\Gamma \approx 180$ ) du plasma jusqu'à la limite de Debye-Hückel. Ces expressions analytiques sont ajustées sur les calculs hypernetted-chain (HNC) et Monte Carlo les plus récents [39]. Dans ce modèle, les termes  $F_{ee}$  et  $F_{ii}$  sont respectivement décrits par le modèle IIT [36] et par le modèle OCP que nous allons présenter. Ces deux modèles serviront par la suite de support à notre forme d'énergie libre *ab initio*. Nous passerons sur la forme analytique de  $F_{ie}$  car cette interaction sera incluse de manière implicite dans notre modèle. En effet, comme nous l'avons indiqué précédemment, la décomposition de l'équation (2.105) provient de l'approximation linéaire de l'écrantage électronique qui est de moins en moins pertinente lorsque la densité diminue [40].

### Le cas des électrons

Dans le modèle de Fermi-Dirac, les interactions entre électrons (le terme  $F_{ee}$ ) sont absentes. Le modèle de Debye-Hückel prend en compte les interactions coulombiennes entre électrons, mais dans la mesure où elles restent très faibles devant l'énergie cinétique. D'autres modèles ont été développés par la suite pour prendre en compte les interactions à toute température et densité.

Ainsi le modèle du gaz idéal d'électrons a été initialement amélioré par Thomas (1927) [41] et Fermi (1928) [42]. Leur formalisme se base sur la statistique de Fermi-Dirac appliquée à un gaz d'électrons soumis à l'action d'un potentiel externe  $\phi(r)$  qui

tient compte du champ créé par le noyau, mais aussi de tous les effets d'écrantage des particules entre elles. La restriction majeure de ce modèle est que ce potentiel doit varier lentement sur une distance équivalente à la longueur d'onde de De Broglie de l'électron de telle manière qu'un grand nombre d'électrons soient contenus dans un domaine où  $\phi(r)$  varie peu. Ainsi, cette approche quasi-classique souffre de défauts majeurs :

- le coeur ionique est mal reproduit car la densité électronique varie comme  $n(r) = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2Z}{a_0 r} \right)^{3/2}$  et donc diverge au voisinage de l'origine ;
- la théorie ne peut reproduire les états liés moléculaires, elle est donc a priori fautive à basse température ;
- il n'y a aucun effet des couches quantiques dus aux électrons liés sur la densité.

Cette approche constitue néanmoins la limite que doivent atteindre les calculs *ab initio* lorsque la densité est suffisamment élevée [43].

Plusieurs modèles plus complets ont été développés ensuite. Le modèle de Thomas-Fermi-Dirac (TFD) [44] a inclus dans l'énergie électrostatique une énergie d'échange à température nulle, permettant de tenir compte du caractère antisymétrique des fonctions d'ondes électroniques. L'énergie de corrélation à température nulle dans le gaz homogène d'électrons a été initialement paramétrée par Perdew et Zunger [45]. La prise en compte de la température dans la fonctionnelle d'échange et de corrélation ainsi définie conduit à un comportement non physique de la chaleur spécifique [46]. Perrot [47] a proposé une formule empirique du terme d'échange et de corrélation pour le gaz d'électrons homogène qui permet de lever ce comportement. Cette formule permet de retrouver les résultats exacts de l'énergie d'échange à  $T = 0$  et  $T \rightarrow \infty$ , mais reste arbitraire pour les températures intermédiaires. Le modèle le plus précis existant à l'heure actuelle est celui de Ichimaru, Iyetomi et Tanaka (IIT) [36], qui retrouve les divers résultats numériques disponibles dans la littérature, aux barres d'erreur près [48–50]. Une description complète des équations de ce modèle sera donnée en annexe A.

### **Le cas des ions : le modèle One Component Plasma - OCP**

Le modèle OCP est le modèle de référence pour décrire les propriétés des plasmas complètement ionisés et dégénérés à très forte densité. Dans ce modèle, seuls les ions sont considérés comme étant en interaction, les électrons constituent un fond uniforme neutralisant considéré comme rigide, car on se place dans le cas où ils sont totalement dégénérés ( $T_e \ll T_F$ ). On fait également l'hypothèse que l'état de charge des ions est fixe quelles que soient les conditions thermodynamiques. Ce n'est bien sûr pas toujours le cas, mais on cherche d'abord à avoir un modèle simple qui se limite aux plasmas très denses : naines blanches, hautes pressions générées par lasers, etc...

Dans le cas d'un plasma d'hydrogène, les propriétés thermodynamiques de ce plasma ne dépendent que du paramètre de couplage  $\Gamma$ . L'énergie potentielle totale du système coulombien formé de  $N$  ions et de  $N$  électrons s'écrit :

$$U_N(V) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N U_{i,j} - \sum_j^N U_j + U_0, \quad (2.106)$$

où

$$U_{i,j} = \frac{e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.107)$$

est l'énergie d'interaction entre deux protons,

$$U_j = -n_0 \sum_i^N \int \frac{e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \quad (2.108)$$

est l'énergie d'interaction entre un proton et un électron,  $n_0$  représentant la densité moyenne d'électrons, et

$$U_0 = \frac{n_0^2}{2} \int \frac{e^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.109)$$

est l'énergie d'interaction entre les électrons.

L'énergie cinétique est donnée par :

$$K_N(V) = \sum_j^N \frac{p_j^2}{2m}, \quad (2.110)$$

et l'hamiltonien total du système est

$$H_N = K_N + U_N. \quad (2.111)$$

En séparant dans l'hamiltonien les parties cinétique et potentielle, la fonction de partition canonique peut s'écrire :

$$Z_N = \frac{\Lambda^{-3N}}{N!} G_N(V, T), \quad (2.112)$$

où  $\Lambda$  est la longueur d'onde de de Broglie définie par

$$\Lambda = (2\pi\hbar^2/m_i k_B T)^{1/2}, \quad (2.113)$$

et

$$G_N(V, T) = \int \exp \left[ -\beta U_N(\mathbf{r}^N) \right] d\mathbf{r}^N \quad (2.114)$$

est appelée intégrale de configuration. On peut réécrire la fonction de partition (2.112) comme le produit de la fonction de partition du gaz parfait et de l'intégrale de configuration :

$$Z_N = Z_N^{GP} \frac{G_N}{V^N}. \quad (2.115)$$

Dans ces conditions, l'énergie libre peut être séparée entre partie idéale et énergie libre dite « d'excès »

$$f = F/Nk_B T = f^{GP} + f^{ex} = f^{GP} - \frac{1}{N} \ln \left( \frac{G_N}{V^N} \right), \quad (2.116)$$

où la partie dite en excès contient toutes les interactions entre les particules.



Dans le modèle OCP, l'énergie libre  $F^{ex} \equiv F_{ii}$  et toutes les quantités thermodynamiques dérivées sont entièrement définies à partir de fonctions dépendant du paramètre de couplage  $\Gamma$ . En effet,  $U_N$  fait intervenir des termes de la forme  $\exp(-\beta(Ze)^2/r)$ , que l'on peut réécrire sous la forme  $\exp(-\beta\Gamma a/r)$ . On montre ainsi que, pour un nombre infini de particules :

$$-\frac{1}{N} \ln \left( \frac{G_N}{V^N} \right) \equiv \frac{F_{ii}(n_i, \beta)}{Nk_B T} = f_{ii}(n_i, \beta) = f_{ii}(\Gamma). \quad (2.117)$$

De nombreux calculs de  $f_{ii}(\Gamma)$  dans le cadre de l'OCP ont été réalisés numériquement par des méthodes Monte-Carlo, les résultats les plus précis entre  $1 \leq \Gamma \leq 190$  étant dus à J.M.Caillol [51]. Dewitt, Slattery et Chabrier [39] ont proposé un fit analytique reproduisant avec précision la plupart des résultats numériques MC entre  $1 \leq \Gamma \leq 160$ , de la forme :

$$u_{ii} = E_{ii}/Nk_B T = a\Gamma + b\Gamma^s + c \quad (2.118)$$

avec  $a = -0.899126$ ,  $b = 0.60712$ ,  $c = -0.27998$  et  $s = 0.321308$ .

A partir de l'expression de l'énergie interne, on peut remonter à l'énergie libre par intégration sur  $\Gamma$  :

$$f_{ii} = F_{ii}/Nk_B T = f(\Gamma_1) + \int_{\Gamma_1}^{\Gamma} d\Gamma' \left[ \frac{u(\Gamma')}{\Gamma'} \right] = a\Gamma + \frac{1}{s}b\Gamma^s + c \ln \Gamma + d, \quad (2.119)$$

où  $d$  est obtenu à partir de la valeur de l'énergie libre pour  $\Gamma = 1$ .

Lorsque la température devient assez basse et/ou la densité plus élevée, la phase cristalline devient plus stable que la phase fluide. Celle-ci a été aussi étudiée dans le cadre de l'OCP, et la formulation la plus précise de son énergie libre a été donnée par Chabrier et Potekhin [8]. Nous ne donnons pas ici le détail de cette formulation car la cristallisation

de l'OCP apparaît à des densités beaucoup plus élevées que celles correspondant à notre domaine d'étude.

En astrophysique, le modèle OCP est le modèle adéquat pour décrire l'intérieur des naines blanches constitué de plasma de carbone ( $\rho \approx 10^6 - 10^7 \text{ g/cm}^3$ ,  $T \approx 10^6 - 10^7 \text{ K}$ ,  $T_F \approx 10^{10} - 10^{11} \text{ K}$ ), dont la courbe de fusion OCP se situe autour de  $\Gamma \approx 180$ . Cela a permis de mettre en évidence un phénomène physique important, la cristallisation du coeur des naines blanches au cours de leur évolution [28, 29].

### 2.3.6 Les densités intermédiaires : de la nécessité des méthodes *ab initio*

Pour résumer l'ensemble des modèles qui ont été présentés précédemment pour la phase fluide, l'énergie libre de l'hydrogène peut s'écrire de manière générale comme la somme des énergies libres idéales de chaque espèce, plus l'énergie libre d'interaction entre chaque espèce. A très faible densité et/ou très haute température, ces interactions peuvent être négligées et on se trouve en présence d'un mélange de gaz idéaux. A très haute densité, et quelle que soit la température, le plasma d'hydrogène est très bien décrit par le modèle de Chabrier et Potekhin [7, 8], qui prend en compte toutes les interactions entre particules. Toute la difficulté consiste à donner une description de l'hydrogène à des densités intermédiaires aux domaines de validité de ces deux modèles limite, c'est à dire de calculer le terme  $F_{conf}$  de l'équation (2.23) quand toutes les espèces chimiques sont présentes et que leurs interactions mutuelles ne sont pas négligeables.

Il est déjà difficile de déterminer quantitativement les limites de validité du gaz parfait et du modèle de plasma ionisé de Chabrier et Potekhin, c'est à dire d'une part la densité au dessus de laquelle la dissociation des molécules et l'ionisation des atomes ne suit plus la loi de Saha, et d'autre part la densité en dessous de laquelle les interactions ions-électrons dans le plasma ne peuvent plus être traitées comme des perturbations de l'Hamiltonien. Seuls des calculs traitant explicitement les interactions à N corps de manière exacte, ou quasi-exacte, de type Monte carlo ou de dynamique moléculaire quantique, permettent de répondre à cette question. Nous verrons dans la partie 7.1 que Kohanoff et

Hansen [40] ont apporté un élément de réponse à ce dernier point.

Dans le chapitre suivant, nous allons ainsi présenter l'ensemble des calculs *ab initio* que nous avons réalisés dans le domaine de la WDM pour faire le lien entre les phases moléculaire et plasma de l'hydrogène, *a priori* bien décrites par les modèles existants. Nous précisons l'étendue de ce domaine, et montrerons que nous pouvons utiliser une forme générique d'énergie libre pour ajuster l'ensemble de ces calculs, ce qui nous permettra de retrouver les limites des modèles physiques présentés dans ce chapitre.

## Bibliographie

- [1] S. Eleize, A. Ghatak, and H. Hora. *Fundamentals of Equations of State*. World Scientific Publishing, 2002.
- [2] A.A. Correa, L.X. Benedict, D.A. Young, E. Schwegler, and S.A. Bonev. *Phys. Rev. B.*, **78** :024101, 2008.
- [3] Jr.H.C. Graboske, D.J. Harwood, and F.J. Rogers. *Physical Review*, **186**(1) :210, 1969.
- [4] G. Fontaine, Jr.H.C. Graboske, and H.M. Van Horn. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, **35** :293, 1977.
- [5] D.G. Hummer and D. Mihalas. *The Astrophysical Journal*, **331** :794, 1988.
- [6] M.N. Saha. *Philos. Mag.*, **40** :72, 1920.
- [7] G. Chabrier and A.Y. Potekhin. *Phys. Rev. E.*, **58** :4941, 1998.
- [8] A.Y. Potekhin and G. Chabrier. *Contrib. Plasmas. Physics*, **50** :82–87, 2010.
- [9] M. Ross, F.H. Ree, and D.A. Young. *Journal of Chemical Physic*, **79**(3) :1487, 1983.
- [10] M. Ross. *Phys. Rev. B*, **58** :669, 1998.
- [11] D. Saumon and G. Chabrier. *Phys. Rev. Lett.*, **62** :2397–4, 1989.
- [12] D. Saumon and G. Chabrier. *Phys. Rev. A.*, **44**(8) :5122, 1991.
- [13] D. Saumon and G. Chabrier. *Phys. Rev. A.*, **46** :2084, 1992.
- [14] D. Saumon, G. Chabrier, and H.M. Van Horn. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, **99** :713, 1995.
- [15] G.I. Kerley. *Tech. Rep. SAND2003-3613*. Sandia national laboratories, 2003.
- [16] H. Juranek and R. Redmer. *J. Chem. Phys.*, **112** :3780, 2000.

- [17] J.T. Su. *An electron force field for simulating large scale excited electron dynamics*. PhD thesis, California Institute of Technology, 2007.
- [18] H. Le Chatelier. *Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques*. Dunod(Paris), 1888.
- [19] W. Ebeling, A. Förster, V.E. Fortov, V.K. Gryaznov, and A.Ya. Polishchuck. *Ter-mophysical Properties of Hot Dense Plasmas*. B.G. teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart, Leipzig, 1991.
- [20] H.M. Van Horn. *Science*, **252(5004)** :384–389, 1991.
- [21] M. Robnik and W. Kundt. *Astron. Astrophys*, **120** :227, 1983.
- [22] M.S. Marley and W.B. Hubbard. *Icarus*, **88** :536, 1988.
- [23] W. Ebeling and W. Richert. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **128** :467, 1985 ;. [Contrib. Plasma Phys], **25**,1 (1985).
- [24] M. Schlanges, M. Bonitz, and A. Tschtschjan. *Contrib. Plasma Phys.*, **35** :109, 1995.
- [25] H. Reinholz, R. Redmer, and S. Nagel. *Phys. Rev. E*, **52** :5368, 1995.
- [26] D. Beule, W. Ebeling, A. Förster, H. Juranek, S. Nagel, R. Redmer, and G. Röpke. *Phys. Rev. B*, **59** :14177, 1999.
- [27] W.R. Magro, D.M. Ceperley, C. Pierleoni, and B. Bernu. *Phys. Rev. Lett.*, **76** :1240, 1996.
- [28] G. Chabrier. *Astrophys. J.*, **414** :695, 1993.
- [29] M.D. Jones and D.M. Ceperley. *Phys. Rev. Lett.*, **76** :4572, 1996.
- [30] P. Debye and E. Hückel. *Physik Z*, **24** :185, 1923.
- [31] P. Debye and E. Hückel. *Physik Z*, **24** :305, 1923.
- [32] G. Chabrier. *J. Phys. (Paris)*, **51** :1607, 1990.
- [33] H.A. DeWitt. *Phys. Rev. A.*, **14** :1290, 1976.
- [34] M. Baus and J.P. Hansen. *Phys. Rep.*, **59** :1, 1980.
- [35] S. Ichimaru. *Rev. Mod. Phys.*, **54** :1017, 1982.
- [36] S. Ichimaru, H.Iyetomi, and S. Tanaka. *Phys. Rep.*, **149** :91, 1987.

- [37] H. Nagara, Y. Nagata, and T. Nakamura. *Phys. Rev. A.*, **36** :1859, 1987.
- [38] H.E. DeWitt and F.J. Rogers. *Phys. Lett. A.*, 1989.
- [39] H.A. DeWitt, W. Slattery, and G. Chabrier. *Physica B*, **228** :158, 1996.
- [40] J. Kohanoff and J.P. Hansen. *Phys. Rev. E*, **54** :768, 1996.
- [41] L.F Thomas. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23** :542, 1927.
- [42] E. Fermi. *Z. Physik*, **48** :73–79, 1928.
- [43] F. Lambert. *Approche sans orbitale des plasmas denses*. PhD thesis, Université Paris XI, 2007.
- [44] P.A.M. Dirac. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **26** :376–385, 1930.
- [45] J.P. Perdew and A. Zunger. *Phys. Rev. B.*, **23**(10) :5048–5079, 1981.
- [46] B. Horovitz and W. Thieberg.R. *Physica.*, **71**(1) :99–105, 1974.
- [47] F. Perrot. *Phys. Rev. A.*, **20**(2) :586–594, 1979.
- [48] M.A. Pokrant. *Phys. Rev. A.*, **16** :413, 1977.
- [49] F. Perrot and C. Dharma-wardana. *Phys. Rev. A.*, **30** :2619, 1984.
- [50] R.D. Dandrea, N.W. Ashcroft, and A.E. Carlsson. *Phys. Rev. B.*, **34** :2097, 1986.
- [51] J.M. Caillol. *J. Chem. Phys.*, **111** :6538, 1999.



# Construction d'une équation d'état multi-phase de l'hydrogène dans la WDM

## Sommaire

---

3.1	Approche générale . . . . .	91
3.2	L'équation d'état en phase solide . . . . .	92
3.3	L'équation d'état en phase liquide . . . . .	112

---

Dans les années passées, grâce à l'utilisation de supers calculateurs, l'équation d'état de nombreux systèmes a pu être calculée avec précision à partir des premiers principes [1–3]. La méthode *ab initio* pourrait donc permettre de construire une équation d'état fiable de l'hydrogène sur un large domaine thermodynamique, au delà de ce que peuvent atteindre les méthodes expérimentales. Les simulations numériques basées sur la DFT ou la méthode Monte-Carlo quantique (QMC) ont déjà été utilisées dans ce cadre [4–12]. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 1, ces deux méthodes sont particulièrement efficaces sur des domaines thermodynamiques complémentaires, permettant de décrire l'ensemble du diagramme de phase de l'hydrogène. Les simulations QMC, précises à hautes températures où l'hydrogène dense est dissocié, ont du mal à converger à basse température, dans le domaine moléculaire. Au contraire, la dynamique moléculaire quantique (QMD), qui est basée sur une approximation plus forte que la méthode QMC à cause de l'approximation de l'échange-corrélation, reste néanmoins plus efficace à basse



température. Elle est cependant limitée à haute température par la forte augmentation du nombre d'états électroniques qui doivent être pris en compte dans le calcul. Les domaines de validité respectifs des méthodes QMD et QMC ont récemment été étudiés dans le cas particulier de l'hydrogène [12, 13]. De ce fait, en utilisant ces deux méthodes complémentaires, une table d'équation d'état de l'hydrogène peut être générée, allant du solide moléculaire au plasma dense.

L'objet de ce chapitre est de construire une équation d'état multi-phase de l'hydrogène, thermodynamiquement cohérente, et ajustée sur une large grille de données *ab initio*. Comme nous allons le développer par la suite, ceci a été obtenu en trois étapes.

En premier lieu, nous avons effectué de nombreux calculs *ab initio* à partir de la DFT pour disposer d'un ensemble de points couvrant le domaine thermodynamique étudié. Ces données figurent en Annexe B. Nous avons apporté une attention particulière sur la convergence de ces calculs et sur les incertitudes numériques. En principe, la seule approximation de la DFT réside dans le choix de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Nous avons choisi l'approximation du gradient généralisé (GGA) car elle donne le meilleur accord possible avec les points expérimentaux de l'équation d'état dans le solide. Dans la partie fluide, de nombreux calculs ont déjà été réalisés et publiés, aussi bien à partir de la DFT que de la méthode QMC. Nous avons utilisé et complété ces résultats avec nos propres simulations, en portant un effort particulier sur le domaine thermodynamique où intervient la dissociation de l'hydrogène. Dans la phase solide, les calculs DFT de la courbe froide et des spectres de phonons ont été effectués sur plusieurs structures.

Dans un deuxième temps, en suivant l'approche chimique, nous avons utilisé les modèles physiques présentés dans le chapitre 2 pour ajuster nos calculs *ab initio*. Dans la phase solide, nous avons adapté le double modèle de Debye utilisé par Correa *et al* [3] pour leur équation d'état du carbone. Dans la phase fluide, nous avons combiné une forme d'énergie libre OCP et la loi d'action de masse pour décrire la dissociation et l'ionisation progressives de l'hydrogène. Des corrections quantiques sont ajoutées pour tenir compte de l'importante énergie de point zéro de l'hydrogène à basse température. Ces paramétrisations basées sur des modèles physiques nous permettent de calculer l'entropie du

matériau. Enfin, l'équation d'état ainsi obtenue est comparée aux données expérimentales disponibles.

### 3.1 Approche générale

L'équation d'état de l'hydrogène est obtenue en calculant l'énergie libre du système pour différents volumes par la méthode *ab initio*, basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité [14], en utilisant le code de calcul ABINIT [15].

Nous supposons par la suite que l'énergie libre, quelle que soit la phase considérée, se décompose comme suit :

$$F(V, T) = F_0(V) + F_e(V, T) + F_i(V, T). \quad (3.1)$$

$F_0(V)$  représente l'énergie du système à  $T = 0$  K pour un volume donné, c'est à dire l'énergie de l'état fondamental pour des positions atomiques fixées.  $F_i(V, T)$  et  $F_e(V, T)$  représentent respectivement les énergies libres ionique et électronique à la température finie. Cette décomposition implique la prise en compte de l'approximation de Born-Oppenheimer : on considère que le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que celui des ions, et que les positions atomiques sont donc fixées quand on calcule la structure électronique du système. On néglige de ce fait toute interaction électron-phonon.

Nous avons comparé les calculs de structure électronique réalisés avec les approximations de la densité locale (LDA) de Ceperley et Alder [16] et du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof [17]. Le potentiel d'interaction des électrons de valence avec le "coeur gelé", qui se réduit dans le cas de l'hydrogène au potentiel d'interaction coulombienne des électrons avec le noyau, est approximé par l'utilisation d'un pseudo-potentiel à norme conservée Trouiller-Martins [18].

## 3.2 L'équation d'état en phase solide

### 3.2.1 La structure cristalline

Comme on peut le voir sur la figure FIG.3.1, à faible température, l'hydrogène moléculaire possède 3 phases cristallines distinctes dans un domaine de pression allant jusqu'à, au moins, 300 GPa [19–21]. La nature cristalline de la phase I présente aux plus fortes températures a été déterminée expérimentalement par des expériences de diffraction de neutrons [22] et de rayons X [23]. Notée m-hcp, elle est constituée d'un réseau hexagonal compact sur les sites duquel sont situés les centres des molécules [24]. L'absence de modes optiquement actifs dans cette phase s'explique par la libre rotation des molécules autour des sites entraînant une distribution sphérique de la densité électronique. L'apparition de bandes d'absorption infra-rouges dans les phases II et III présentes à plus basse température permet de penser que les axes des molécules de H<sub>2</sub> prennent des directions déterminées. La question de la nature de ces structures cristallines reste cependant en suspens [25]. De nombreux travaux théoriques ont été réalisés pour tenter de prédire quelles seraient les structures les plus probables en phase II et III, soit par des méthodes *ab initio* de calcul de structure électronique, soit par la méthode Monte Carlo quantique. Nous ne proposons pas ici de poursuivre dans cette voie pour trouver les structures des phases II et III, mais nous montrerons que l'équation d'état de l'hydrogène est en fait très peu sensible à cette indétermination dans la structure cristalline.

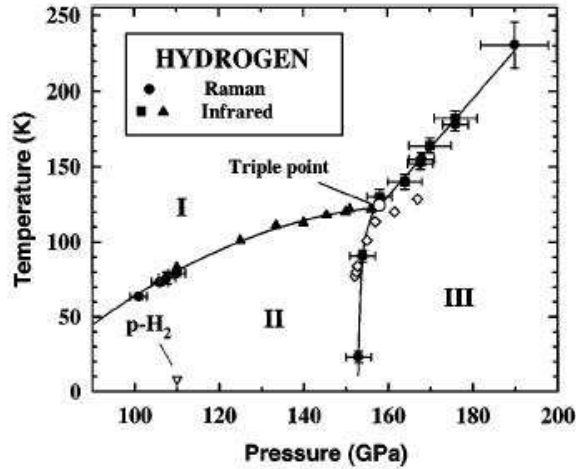


FIG. 3.1: Diagramme de phase de l'hydrogène dans le domaine du mégabar, obtenu par mesures Raman et infrarouge [24, 26, 27]. Les points représentés par des diamants et triangles blancs sont issus de l'article Ref. [28].

Nous avons choisi de comparer les équations d'état obtenues à partir de structures choisies arbitrairement parmi celles proposées dans la littérature (voir figure FIG.3.2) :

1. la structure hexagonale m-hcp à 4 atomes par maille, hexagonale compacte comme la phase I mais avec une orientation des molécules fixe, parallèle à l'axe c ;
2. la structure orthorombique  $Pca2_1$  à 8 atomes par maille, prédite comme la plus probable en phase II [29–33], et la seule qui soit dynamiquement stable [34] ;
3. la structure métastable fcc  $Pa3$  à 8 atomes par maille, observée en phase II dans l'*ortho*-D<sub>2</sub> et le *para*-H<sub>2</sub> purs [35] ;
4. la structure orthorombique  $Cmca$  à 4 atomes par maille en phase III, étudiée d'abord par Johnson et Ashcroft [36] puis plus récemment par Pickard et Needs [4].

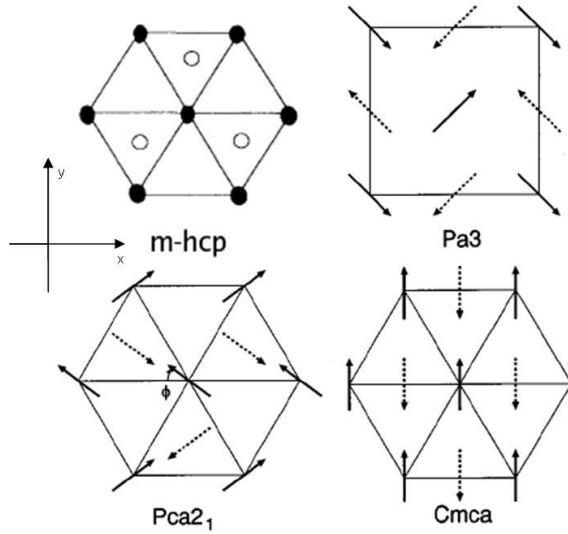


FIG. 3.2: Schémas des structures étudiées. Les flèches indiquent la direction des axes des molécules dont l'angle avec l'axe z est inférieur à  $90^\circ$ . Dans la structure m-hcp, les molécules sont parallèles à l'axe z (l'angle polaire  $\theta = 0^\circ$ ). La structure Pca2<sub>1</sub> est déduite de la m-hcp en imposant  $\theta = 55^\circ$  et l'angle azimuthal  $\phi = 43.5^\circ$ . La structure Cmca est déduite de la m-hcp en imposant  $\theta = 55^\circ$  et en déplaçant une molécule le long de l'axe y. Dans la structure Pa3, les molécules sont orientées selon les diagonales de la cellule.

### 3.2.2 Les courbes froides

Suivant la décomposition de l'équation (3.1), la première étape consiste à calculer, pour chacune des structures citées ci-dessus, sur une large gamme de volumes, la pression à  $T=0$  (dite pression froide) correspondant à la pression électronique dans un cristal d'hydrogène où les atomes sont fixés sur leur position d'équilibre. Pour cela, les calculs de structure électronique sont réalisés en relaxant la géométrie et les positions ioniques à chaque point de volume, pour chaque structure. La pression est directement calculée par l'application du théorème du viriel dans la cellule élémentaire. Ces calculs sont réalisés avec les grilles d'ondes planes et les énergies de coupure indiquées dans le tableau TAB. 3.1. Le rayon de coupure du pseudo-potential Trouiller-Martins a été choisi égal à 0.6 bohr. Ces paramètres nous permettent d'obtenir une convergence de la pression à  $10^{-1}$  GPa.

Structures	ngkpt	ecut(Ry)
Pa3 LDA	6 <sup>3</sup>	460
Pa3 GGA	11 <sup>3</sup>	480
Pca2 <sub>1</sub> GGA	13 <sup>3</sup>	460
m-hcp GGA	7 <sup>3</sup>	420
Cmca GGA	14 <sup>3</sup>	480

TAB. 3.1: Energie de coupure et grille de points  $k$  pour les différentes structures de l'hydrogène.

Les résultats sont enfin interpolés par une équation d'état de Vinet [37] en énergie

$$E_0(X) = E_0(0) + \frac{4V_0K_0}{(K'_0 - 1)^2} \left\{ 1 - \left[ 1 - \frac{3}{2}(K'_0 - 1)(1 - X^{\frac{1}{3}}) \right] \exp \left[ \frac{3}{2}(K'_0 - 1)(1 - X^{\frac{1}{3}}) \right] \right\}, \quad (3.2)$$

ou en pression

$$P(X) = 3K_0X^{-\frac{2}{3}}(1 - X^{\frac{1}{3}}) \exp \left[ \frac{3}{2}(K'_0 - 1)(1 - X^{\frac{1}{3}}) \right], \quad (3.3)$$

avec

$$X = V/V_0, \quad (3.4)$$

$$K_0 = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T, \quad (3.5)$$

$$K'_0 = \left( \frac{\partial K_0}{\partial P} \right)_T. \quad (3.6)$$

Nous calculons ainsi le volume d'équilibre  $V_0$ , le module de compressibilité  $K_0$  et sa dérivée  $K'_0$  pour chaque structure. Les résultats sont reportés dans le tableau TAB.3.2. Cette équation analytique ajuste les points calculés avec une précision moyenne supérieure à 2.2% pour toutes les structures sur une gamme de pression allant de 0 à 500 GPa.

Nous comparons d'abord les paramètres calculés pour les différentes structures sans tenir compte de l'énergie de point zéro. En effet, d'après la décomposition de l'énergie libre (equation (3.1)) que nous avons posé, nous ne devons pas tenir compte de l'énergie

	Sans l'énergie de point zéro					Avec l'énergie de point zéro			
	$E_0(0)$	$V_0$	$K_0$	$K'_0$	Précision	$V_0$	$K_0$	$K'_0$	Précision
Pa3 LDA	-15.534	10.98	2.10	6.04	0.4%	16.71	0.41	6.94	0.3%
Pa3 GGA	-15.884	19.24	0.22	7.29	0.5%	22.95	0.136	7.42	0.5%
Pca2 <sub>1</sub> GGA	-15.878	20.92	0.17	7.34	1.1%	23.29	0.145	7.25	0.6%
m-hcp GGA	-15.882	19.85	0.16	6.81	1.2%	-	-	-	-
Cmca GGA	-15.680	39.59	0.0047	9.60	2.2%	-	-	-	-

TAB. 3.2: Paramètres  $V_0$ ,  $K_0$  et  $K'_0$  pour les différentes structures de l'hydrogène, avec et sans prise en compte de l'énergie de point zéro.  $E_0(0)$  est en eV/atome,  $V_0$  est en cm<sup>3</sup>/mole,  $K_0$  est en GPa.

de point zéro dans le calcul des courbes froides car cette énergie est prise en compte dans la contribution thermique ionique. Les résultats obtenus à partir des structures Pa3, Pca2<sub>1</sub> et m-hcp dans l'approximation GGA sont très comparables. Par contre, nous observons un écart important entre ces trois structures et la structure Pa3 dans l'approximation LDA d'une part, et la structure Cmca dans l'approximation GGA d'autre part. Si l'écart avec la Pa3 en LDA est clairement dû à la fonctionnelle d'échange et de corrélation, l'écart avec la Cmca s'explique par la difficulté de relaxer la cellule autour du volume d'équilibre. En effet la structure Cmca est a priori favorable énergétiquement en phase III, soit au delà de 150 GPa, alors que les autres structures sont favorisées en dessous de cette pression. On se limitera donc par la suite à comparer les structures dans le domaine thermodynamique de la phase II ( $P \leq 150-200$  GPa) et on exclura la Cmca de cette comparaison. Les courbes froides ainsi calculées sont reportées sur la figure FIG.3.3, et montrent une faible dispersion des résultats par rapport à la structure ( $\leq 5\%$ ), et une plus forte dispersion due à la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Au dessous de 200 GPa, pour des structures et densités identiques, la pression calculée avec l'approximation LDA est toujours inférieure à celle calculée avec l'approximation GGA.

Les volumes d'équilibre  $V_0$  calculés sans prise en compte de l'énergie de point zéro sont nettement différents du volume d'équilibre expérimental égal à 23.00 cm<sup>3</sup>/mol [38]. L'importance du ZPM (Zero Point Motion) dans le calcul des énergies et la détermination des structures cristallines de l'hydrogène a en effet été démontrée par le passé [39, 40]. Ainsi, si on tient compte de l'énergie de point zéro, on retrouve un volume d'équilibre calculé qui surestime de 1.3% le volume expérimental pour la structure Pca2<sub>1</sub> et le sures-

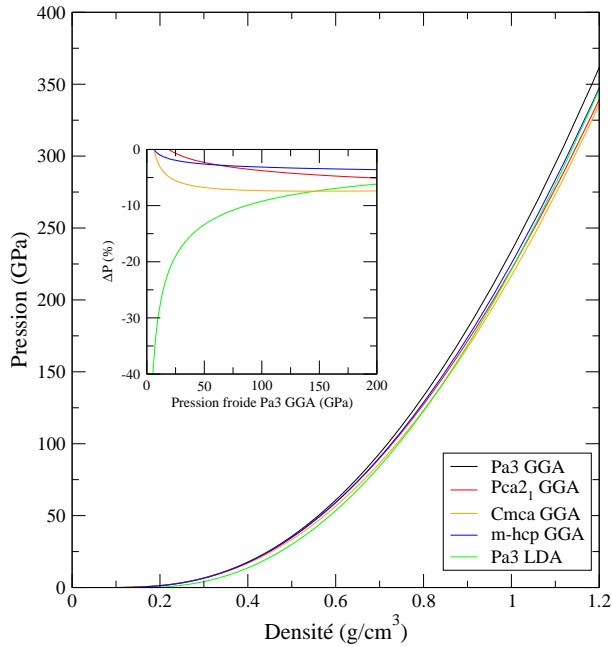


FIG. 3.3: Courbes froides ajustées par l'équation de Vinet dans le domaine thermodynamique de la phase II.

time de 0.2% pour la structure Pa3, dans l'approximation GGA. Même s'il est établi que l'utilisation de la DFT-GGA surestime le  $V_0$ , cette estimation pourrait certainement être améliorée en ajustant les points calculés par l'équation de Vinet uniquement dans un petit domaine autour de la position d'équilibre. Mais notre objectif est d'obtenir une équation d'état fiable jusqu'à 500 GPa, et il est donc plus important d'avoir une bonne précision sur une large gamme de pression. D'autre part, nous n'avons pas calculé le  $V_0$  thermique pour la structure Cmca, puisque cette structure n'est dynamiquement stable qu'au delà de 180 GPa. Enfin, le modèle choisi pour la contribution thermique ionique (que nous expliciterons par la suite) ne permet pas le calcul de cette contribution (et donc de l'énergie de point zéro) pour la structure m-hcp.



### 3.2.3 L'énergie libre à température finie

#### 3.2.3.1 La contribution thermique électronique

La première formulation de la DFT par Hohenberg et Kohn [41] se rapportait à un ensemble de particules à température nulle où seule l'énergie interne de l'état fondamental est accessible. Les travaux de Mermin [42] ont permis d'étendre la DFT aux ensembles canonique et grand canonique à l'équilibre thermique, donnant ainsi accès à l'entropie des électrons. La contribution thermique électronique a donc été calculée en utilisant les fonctions de Mermin à l'aide du code de calcul de structure électronique ABINIT. Ainsi, dans le domaine de température de notre étude (ie  $T \leq 1500$  K),  $P^e(\rho, T) \leq 0.1\%P_c(\rho)$ . Nous avons donc négligé cette contribution par la suite.

#### 3.2.3.2 La contribution thermique ionique

Pour obtenir l'énergie libre ionique, nous nous plaçons dans l'approximation quasi-harmonique en considérant que le solide de  $H_2$  à température finie est correctement décrit par un spectre de phonons qui n'interagissent pas entre eux [43]. L'énergie libre des phonons est donnée par :

$$F_{ph}(V, T) = \int_0^\infty g(\omega) \left[ \frac{1}{2} \hbar \omega + \beta^{-1} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \right] d\omega \quad (3.7)$$

où la fonction  $g(\omega)$  représente la densité d'états de phonons dans la zone de Brillouin, et est dépendante du volume. Ces états sont peuplés à température finie selon la statistique de Bose-Einstein. Nous calculons ainsi dans ABINIT la densité d'états et les fréquences de phonons à plusieurs densités pour les structures décrites précédemment, en utilisant la méthode de la réponse linéaire [44–46]. On résout l'équation aux valeurs propres :

$$M\omega^2 \epsilon = \mathbf{D}(\mathbf{k})\epsilon \quad (3.8)$$

où  $\mathbf{D}(\mathbf{k})$  est la matrice dynamique dans l'espace réciproque, dont les coefficients représentent les dérivées secondes de l'énergie par rapport au déplacement des atomes, et  $\epsilon$  représentent les vecteurs propres de déplacement des atomes (voir équation (1.41)). Dans l'approximation harmonique, les valeurs propres  $\omega$  de la matrice dynamique sont toujours positives.

Si cette matrice possède une valeur propre négative, cela veut dire qu'il existe une autre position d'équilibre de plus basse énergie. Ainsi, l'instabilité dynamique d'une structure est liée à l'apparition d'un mode de phonon de fréquence imaginaire. Contrairement aux approches consistant à proposer des structures cristallines uniquement sur la base des comparaisons des enthalpies, nous avons dans cette étude systématiquement vérifié le domaine de stabilité dynamique des structures étudiées en calculant leur spectre complet de phonons pour différents points de pression entre 0 et 500 GPa. Nous rappelons que notre objectif n'est pas tant de trouver la bonne structure dans chaque phase, que de trouver des structures stables sur l'ensemble du domaine thermodynamique que nous étudions pour construire une équation d'état.

Les tests de convergence des fréquences nous ont amené à choisir les paramètres de calcul suivants :

1. un rayon de coupure égal à 0.6 bohr pour le pseudo-potential Troullier-Martins (LDA et GGA),
2. une énergie de coupure égale à 480 Ryd,
3. des grilles Monkhorst-Pack en points  $\mathbf{k}$  de  $8 \times 8 \times 8$  pour la structure Cmca,  $10 \times 10 \times 10$  pour la structure Pa3,  $8 \times 8 \times 8$  pour la structure Pca2<sub>1</sub> et  $12 \times 12 \times 12$  pour la structure m-hcp.

Avec ces paramètres de calcul, la convergence des fréquences est inférieure à 0.04 THz. Pour le calcul des spectres de phonons, nous avons utilisé des grilles en points  $\mathbf{q}$  de  $4 \times 4 \times 4$  pour les structures Pa3, Pca2<sub>1</sub> et m-hcp, et  $8 \times 8 \times 8$  pour la structure Cmca.

Le calcul des fréquences étant réalisé à température nulle, la structure m-hcp n'est jamais stable dynamiquement sur le domaine de pression correspondant à la phase I. Les spectres complets de phonons n'ont donc été calculés que pour les structures a priori stables en phase II (Pca2<sub>1</sub> et Pa3) et III (Cmca).

Lorsqu'on comprime l'hydrogène en structure Pa3 et Pca2<sub>1</sub>, on constate l'apparition de modes transversaux acoustiques imaginaires (voir figure FIG.3.4), dans la direction  $M \rightarrow \Gamma$  pour la structure Pa3, et dans la direction  $X \rightarrow U$  pour la structure Pca2<sub>1</sub>. Nous avons représenté la variation des fréquences de ces modes en fonction de la pression sur

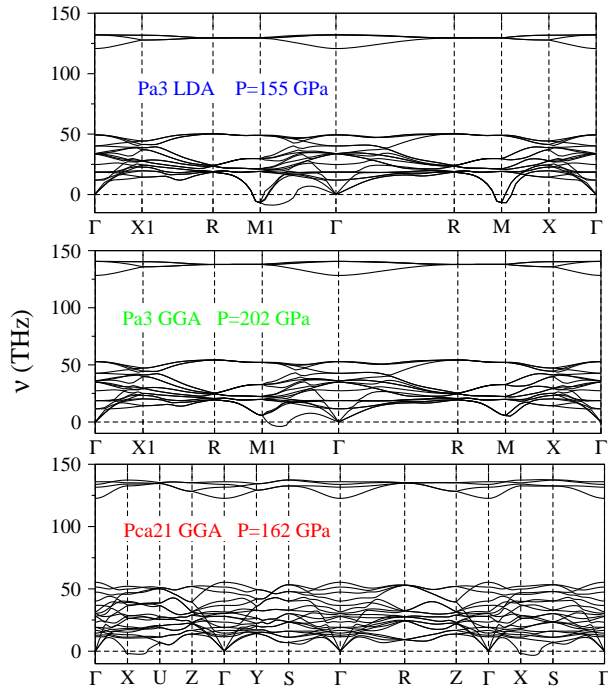


FIG. 3.4: Spectres de phonons de l'hydrogène dans les structures Pa3, Pca2<sub>1</sub> et Cmca. Les pressions indiquées sont calculées à T=0 K en tenant compte de l'énergie de point zéro. Une comparaison entre les fonctionnelles d'échange et de corrélation GGA et LDA est réalisée sur la structure Pa3.

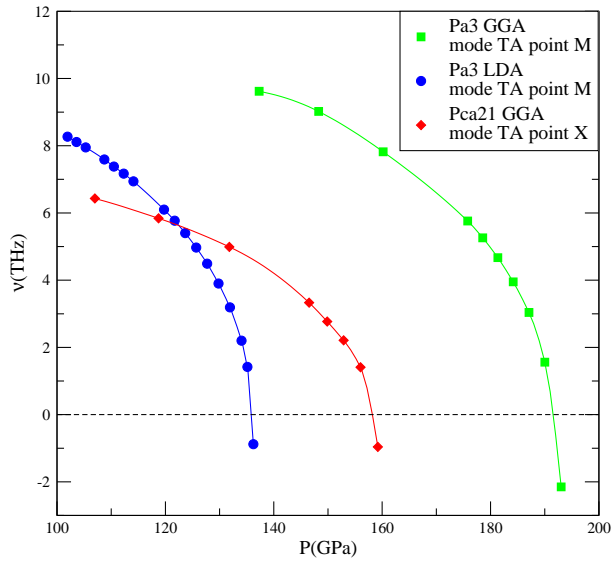


FIG. 3.5: Evolution des modes transverse acoustiques en fonction de la pression pour les structures Pa3 (LDA et GGA) et Pca2<sub>1</sub>. Les points calculés sont interpolés par des splines cubiques.

la figure FIG.3.5. L'estimation des pressions pour l'apparition des instabilités est de 136 GPa pour la structure Pa3 avec l'approximation d'échange-corrélation LDA, 158 GPa pour la structure Pca2<sub>1</sub> avec l'approximation GGA, et 191 GPa pour la structure Pa3 avec l'approximation GGA. Contrairement aux résultats de Zhang *et al.* [34], nous trouvons deux structures dynamiquement stables (Pa3 et Pca2<sub>1</sub>) sur le domaine thermodynamique correspondant à la phase II de l'hydrogène (voir figure FIG.3.6). D'autre part, Zhang *et al.* situent le mode imaginaire de la structure Pca2<sub>1</sub> autour du point Y, sur la base d'un calcul réalisé avec une énergie de coupure de 80 Ryd. Nos calculs ont été réalisés avec un énergie de coupure de 480 Ryd assurant une meilleure convergence des fréquences de phonons, et font apparaître un mode mou autour du point X, et non autour du point Y. Il apparaît ainsi que le domaine de stabilité dynamique, et par conséquent la pression de transition entre les phases cristallines II et III de l'hydrogène dépend fortement de la structure, mais également de la fonctionnelle d'échange et de corrélation choisie, la pression de transition calculée avec l'approximation LDA étant très inférieure à celle calculée avec l'approximation GGA, pour la même raison que celle évoquée sur les courbes froides.

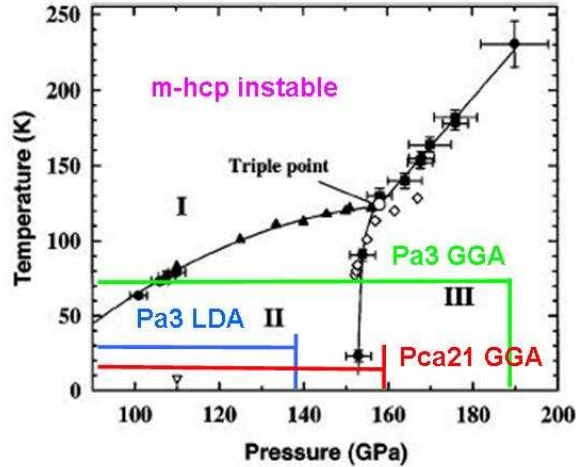


FIG. 3.6: Domaines de stabilité des structures étudiées en phase II à  $T=0$  K, comparés au diagramme de phase expérimental de l'hydrogène.

De même que pour les structures de la phase II, nous calculons les spectres de phonons en densité et dans l'approximation GGA pour la structure Cmca, la seule dont nous disposons dans la phase III. Nous obtenons un domaine de stabilité pour la structure Cmca compris au minimum entre 197 et 533 GPa. Nous disposons donc d'un ensemble de structures stables pour couvrir tout le domaine thermodynamique de la phase solide (voir FIG. 3.7).

Nous cherchons ainsi à construire un modèle physique décrivant l'évolution de l'énergie libre ionique sur un jeu continu de volumes en accord avec les points calculés *ab initio*, et pour cela, nous allons utiliser un double modèle de Debye, comme celui proposé par Correa *et al.* pour l'équation d'état du carbone [3]. En effet, si nous reprenons l'équation de l'énergie libre des phonons (eq.(3.7)), nous avons besoin de connaître  $g(\omega)$  en chaque point de volume. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 2.2, dans un modèle de Debye classique, la fréquence de vibration des atomes ne peut dépasser une valeur maximale  $\omega_D$ , ou fréquence de Debye, déterminée par la condition de normalisation  $\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 1$ . Il est possible de calculer cette fréquence de plusieurs manières [47]. On définit les températures de Debye (ou moments de Debye)  $\theta_0$  et  $\theta_2$  par :

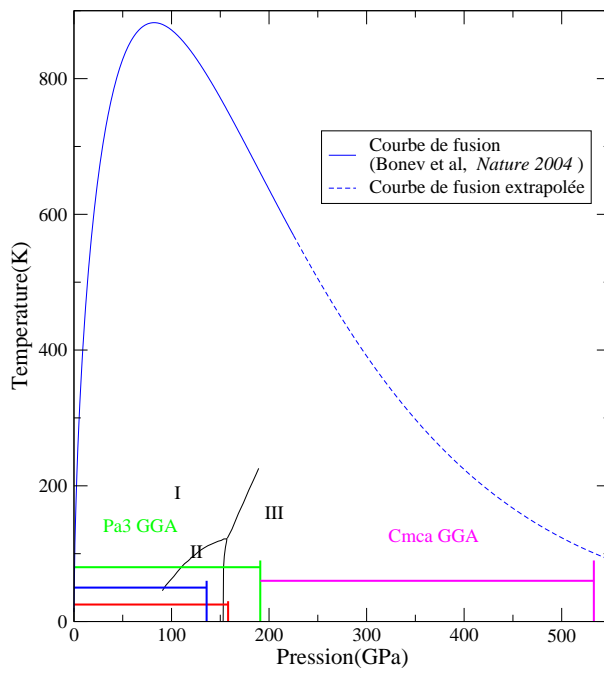


FIG. 3.7: Domaine de stabilité de la structure Cmca comparé aux domaines de stabilité des structures de la phase II.

## 104 Construction d'une équation d'état multi-phase de l'hydrogène dans la WDM

$$k_B\theta_0(V) = \hbar e^{1/3} \exp\left(\int \ln(\omega)g_V(\omega)d\omega\right), \quad (3.9)$$

$$k_B\theta_2(V) = \left(\frac{5}{3} \int (\hbar\omega)^2 g_V(\omega)d\omega\right)^{1/2}, \quad (3.10)$$

et on montre que, dans la limite où  $T \gg \theta_0, \theta_2$ , l'énergie libre par atome est donnée par :

$$F_{ph}(V, T) = -3k_B T \left[ \ln\left(\frac{e^{1/3}T}{\theta_0(V)}\right) - \frac{1}{40} \left(\frac{\theta_2(V)}{T}\right)^2 + \dots \right]. \quad (3.11)$$

Le premier terme correspond à une description classique du mouvement des ions, et le second terme à une correction quantique au 1<sup>er</sup> ordre.

*A contrario*, dans la limite où  $T \rightarrow 0$ , on retrouve l'expression de l'énergie libre de point 0 :

$$F_{ph}(V, T) = \frac{9}{8}k_B\theta_1, \quad (3.12)$$

où le moment  $\theta_1$  est défini par :

$$k_B\theta_1(V) = \frac{4}{3} \int \hbar\omega g_V(\omega)d\omega. \quad (3.13)$$

Dans le modèle de Debye classique, la fonction  $g_V(\omega)$  est une fonction en  $\omega^2$  telle que :

$$g_V(\omega) = 3\omega^2/\omega_D^3 \quad \text{pour } \omega \leq \omega_D, \quad (3.14)$$

$$g_V(\omega) = 0 \quad \text{pour } \omega > \omega_D. \quad (3.15)$$

Dans ce cas,  $\theta_0 = \theta_1 = \theta_2$ . Aussi nous avons calculé les moments  $\theta_0$  et  $\theta_1$  sur différents points de volumes pour les structures étudiées afin de vérifier l'adéquation du modèle de Debye classique à notre système.

On constate sur la figure FIG.3.9 un écart entre les moments  $\theta_0$  et  $\theta_1$  de l'ordre de 20% quelque soit la structure cristalline. En effet, les densités d'états de phonons de l'hydrogène sont très différentes de la loi de densité donnée par l'équation (3.14). Comme on le voit sur la figure FIG.3.8, les DOS de phonons de l'hydrogène ne sont pas continues mais présentent deux (voire trois) pics en intensité selon la structure utilisée et la pression, avec un écart très net pour les structures de la phase II (Pa3 et Pca2<sub>1</sub>) entre les modes de plus basses fréquences (modes transverses acoustiques, librons et phonons), de fréquence  $\leq 2000 \text{ cm}^{-1}$  et les vibrons (modes de vibration intramoléculaires) de fréquence de l'ordre de  $4500 \text{ cm}^{-1}$ . Nous avons ainsi choisi de représenter l'évolution de ces DOS à l'aide d'un double modèle de Debye. La densité d'états totale est une combinaison linéaires de deux densités d'états de Debye données par l'équation (3.14) :

$$g_V(\omega) = \xi_V^A g_V^A(\omega) + \xi_V^B g_V^B(\omega). \quad (3.16)$$

Les coefficients  $\xi_V^A$  et  $\xi_V^B$  doivent être calculés pour chaque point de volume. Ils sont déterminés par la condition de normalisation des DOS :

$$1 = \xi_V^A + \xi_V^B, \quad (3.17)$$

et par les contraintes sur les moments de phonons :

$$\ln(\theta_0) = \xi_V^A \ln(\theta_A) + \xi_V^B \ln(\theta_B), \quad (3.18)$$

$$\theta_1 = \xi_V^A \theta_A + \xi_V^B \theta_B, \quad (3.19)$$

$$\theta_2^2 = \xi_V^A \theta_A^2 + \xi_V^B \theta_B^2, \quad (3.20)$$

où  $\theta_A$  et  $\theta_B$  sont les températures de Debye associées aux densités de Debye  $g_V^A(\omega)$  et  $g_V^B(\omega)$ . Ce système de quatre équations non linéaires se réduit à deux en imposant la condition arbitraire sur les deux inconnues restant à calculer,  $\theta_A \leq \theta_B$  et en exprimant  $\xi_V^A$  et  $\xi_V^B$  en fonction de  $\theta_A$ ,  $\theta_B$  et  $\theta_0$  :

$$\xi_V^A = \frac{\ln(\theta_B/\theta_0)}{\ln(\theta_B/\theta_A)} \quad \xi_V^B = \frac{\ln(\theta_0/\theta_A)}{\ln(\theta_B/\theta_A)}. \quad (3.21)$$



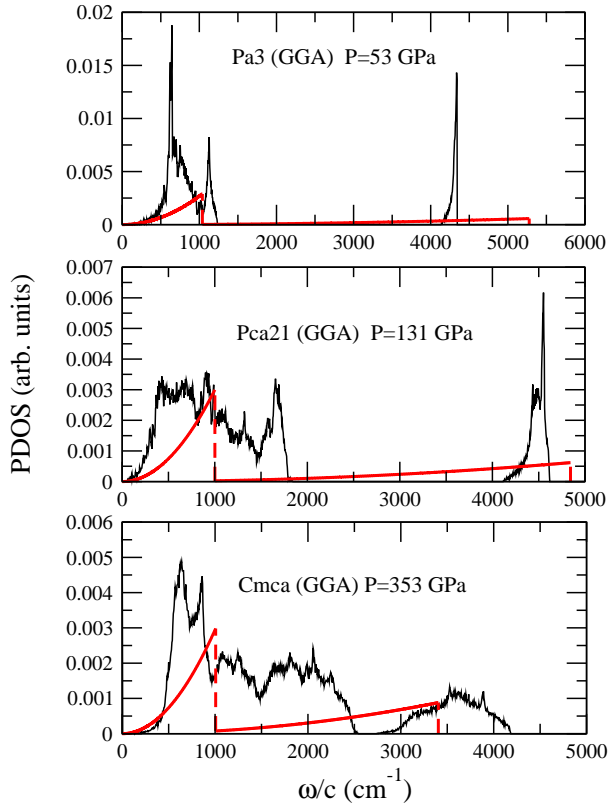


FIG. 3.8: Densités d'états de phonons pour les structures Pa3, Pca2<sub>1</sub> et Cmca à différents volumes (traits noirs), ajustées par le double modèle de Debye (traits rouges).

Sur la figure FIG.3.8, les densités d'états de phonons pour les différentes structures sont ajustées par le double modèle de Debye à plusieurs points de volume.

Pour pouvoir calculer les 2 variables  $\theta_A$  et  $\theta_B$  sur un ensemble continu de points de densité, nous avons émis l'hypothèse que la variation de leur paramètre de Grüneisen était linéaire en fonction du volume :

$$-\frac{d \ln(\theta_{\{0,A,B\}})}{d \ln(V)} = \gamma_{\{0,A,B\}}(V) = \alpha_{\{0,A,B\}} + \beta_{\{0,A,B\}} \ln(V). \quad (3.22)$$

On ajuste les valeurs calculées de  $\theta_A$  et  $\theta_B$  par cette expression (voir tableau TAB.3.3).

	$\theta_{\{0\}}^{(0)}$ (K)	$\alpha_{\{0\}}$	$\beta_{\{0\}}$	$\theta_{\{A\}}^{(0)}$ (K)	$\alpha_{\{A\}}$	$\beta_{\{A\}}$
Pa3 LDA	2810.45	0.089	0.454	1757.24	-0.128	0.661
Pa3 GGA	3147.61	0.162	0.308	2078.50	-0.079	0.543
Pca2 <sub>1</sub> GGA	3141.01	0.286	0.310	1874.32	0.094	0.481
Cmca GGA	3973.49	1.108	-1.266	4367.74	4.436	-8.871

	$\theta_{\{B\}}^{(0)}$ (K)	$\alpha_{\{B\}}$	$\beta_{\{B\}}$	Stabilité
Pa3 LDA	6792.67	-0.046	0.018	$0 \leq P \leq 136$ GPa
Pa3 GGA	7151.6	-0.099	0.082	$0 \leq P \leq 191$ GPa
Pca2 <sub>1</sub> GGA	6188.82	-0.185	0.083	$0 \leq P \leq 158$ GPa
Cmca GGA	7318.06	1.809	-3.997	$180 \leq P \leq 533$ GPa

TAB. 3.3: Paramètres permettant d'ajuster les densités d'états de phonons par le double modèle de Debye, pour plusieurs structures, Pa3, Pca21, Cmca, et deux fonctionnelles d'échange et de corrélation, LDA and GGA. Le domaine de validité de l'ajustement est indiqué en fin de tableau.

On constate sur la figure FIG.3.9 que les moments  $\theta_0$  et  $\theta_1$  calculés sur un continuum de densités à partir de  $\theta_A$  et  $\theta_B$  interpolent avec une très bonne précision les moments  $\theta_0$  et  $\theta_1$  calculés directement à partir des DOS.

L'énergie libre harmonique par atome est finalement donnée par l'expression :

$$F_h(V, T) = \xi_V^A f_h^A(V, T) + \xi_V^B f_h^B(V, T), \quad (3.23)$$

où  $f_h^B(V, T)$  est l'énergie libre dans le modèle de Debye classique, donnée par :

$$f_h^{A,B} = k_B T \left\{ \frac{9}{8} \frac{\theta_{A,B}}{T} + 3 \ln[1 - e^{-\theta_{A,B}/T}] - \mathcal{D}\left(\frac{\theta_{A,B}}{T}\right) \right\}, \quad (3.24)$$

avec

$$\mathcal{D}(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx. \quad (3.25)$$

Comme on le constate sur la figure FIG.3.9, cette expression donne une très bonne interpolation de l'énergie libre calculée *ab initio*.

La pression à température finie est obtenue en dérivant l'énergie libre par rapport au volume ( $P = -(\frac{\partial F}{\partial V})_T$ ) et nous avons ainsi comparé notre équation d'état à T=300 K avec des données expérimentales obtenues par Loubeyre *et al.* [48](voir figure FIG.3.10). De

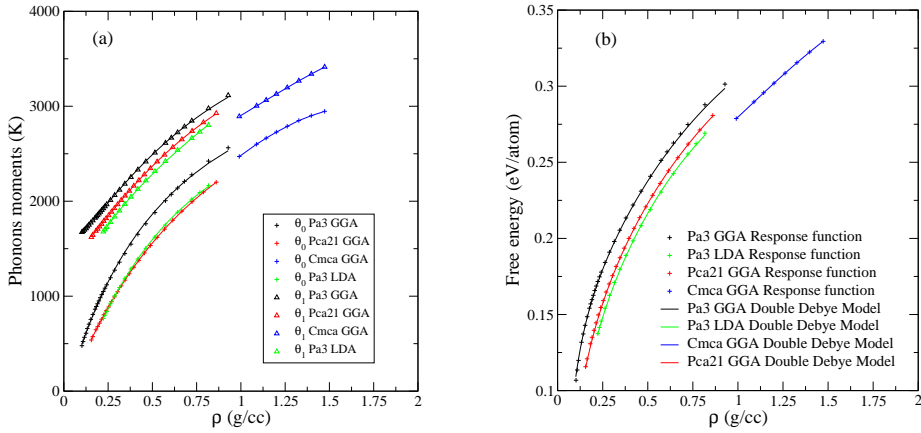


FIG. 3.9: (a) : moments de phonons  $\theta_0$  et  $\theta_1$  pour les phases cristallines Pa3 (GGA et LDA), Pca2<sub>1</sub> (GGA) et Cmca (GGA), calculés directement à partir des PDOS (points) et ajustés à partir du double modèle de Debye.- (b) : énergie libre à T=300 K en fonction de la densité pour les structures Pa3 (GGA et LDA), Pca2<sub>1</sub> (GGA) et Cmca (GGA), calculée *ab initio* (points) et ajustée à partir du double modèle de Debye (courbes).

même qu'à température nulle, on constate toujours une plus forte sensibilité à la fonctionnelle d'échange et de corrélation qu'à la structure. S'il nous est ainsi possible de conclure que la GGA décrit mieux le comportement thermodynamique de l'hydrogène que la LDA, nous ne pouvons pas déterminer quelle est la structure cristalline la plus pertinente en phase II entre la Pa3 et la Pca2<sub>1</sub>.

### 3.2.3.3 Les limites de l'approximation harmonique dans le cas de l'hydrogène

Les limites de la méthode de la réponse linéaire pour le calcul de l'énergie libre à température finie sont de deux ordres :

- une limite inhérente à la méthode elle-même, qui ne prend pas en compte l'anharmonicité (ie les termes non linéaires) importante à haute température, et notamment à proximité de la fusion solide-liquide ;
- une limite propre à l'hydrogène, dont les mouvements de rotations sont libres au-dessus de 150 K, avec une température caractéristique de rotation  $\Theta_r \approx 85.4$  K ; le calcul de réponse linéaire ne peut reproduire cette propriété, car il est réalisé sur une cellule primitive dont les orientations des molécules sont figées ; les mouve-

ments de rotation autour de l'axe de la molécule sont donc traités comme des phonons qui, du fait de cette contrainte, ont une température caractéristique élevée ; ainsi, la structure Pca2<sub>1</sub> en GGA, 600 K  $\lesssim \Theta_r \lesssim$  3100 K pour  $0.2\text{g/cm}^3 \leq \rho \leq 1\text{g/cm}^3$ ).

Ces deux approximations, dont l'impact est négligeable sur l'équation d'état à 300 K (voir la figure FIG.3.10), peuvent avoir plus d'incidence sur l'équation d'état et la courbe de fusion du solide à plus haute température.

### 3.2.4 Paramètres pour une EOS indépendante de la structure

Comme nous l'avons montré précédemment, en choisissant de construire une équation d'état *ab initio* de l'hydrogène avec l'approximation GGA, nous obtenons un très bon accord avec l'équation d'état expérimentale à 300K, quelque soit la structure choisie. Nous disposons ainsi de deux équations d'état comparables en phase II jusqu'à environ 200 GPa (avec les structures Pa3 et Pca2<sub>1</sub>) et d'une équation d'état en phase III (avec la structure Cmca) entre 200 et 533 GPa. Nous avons donc déterminé les paramètres de courbe froide ( $E_0(0)$ ,  $V_0$ ,  $K_0$  et  $K'_0$ ) et d'énergie libre ionique ( $\theta_{\{0,A,B\}}^{(0)}$ ,  $\alpha_{\{0,A,B\}}$  et  $\beta_{\{0,A,B\}}$ ) permettant d'ajuster au mieux ces trois équations pour obtenir une équation d'état indépendante de la structure. Pour les paramètres de la courbe froide, nous avons ajusté l'équation de Vinet sur l'ensemble des points  $E(\rho)$  et  $P(\rho)$  toutes structures confondues. De même, pour la contribution thermique ionique, nous avons d'abord ajusté  $\theta_0$ ,  $\theta_1$  et  $\theta_2$  toutes structures confondues, puis calculé ensuite  $\theta_A$  et  $\theta_B$  en résolvant les équations (3.18), (3.19) et (3.20). Ces paramètres figurent dans le tableau TAB. 3.4.

Courbe Froide			
$E_0(0)$	$V_0$	$K_0$	$K'_0$
-15.878	20.58	0.16	7.42

Contribution thermique ionique								
$\theta_{\{0\}}^{(0)}$	$\alpha_{\{0\}}$	$\beta_{\{0\}}$	$\theta_{\{A\}}^{(0)}$	$\alpha_{\{A\}}$	$\beta_{\{A\}}$	$\theta_{\{B\}}^{(0)}$	$\alpha_{\{B\}}$	$\beta_{\{B\}}$
3609.41	0.457	0.146	1434.97	-0.253	0.599	4348.99	-0.622	0.336

TAB. 3.4: Paramètres pour l'équation d'état de l'hydrogène indépendante de la structure.  $E_0(0)$  est en eV/atome,  $V_0$  en cm<sup>3</sup>/mole,  $K_0$  en GPa,  $\theta_{\{0,A,B\}}^{(0)}$  en K.

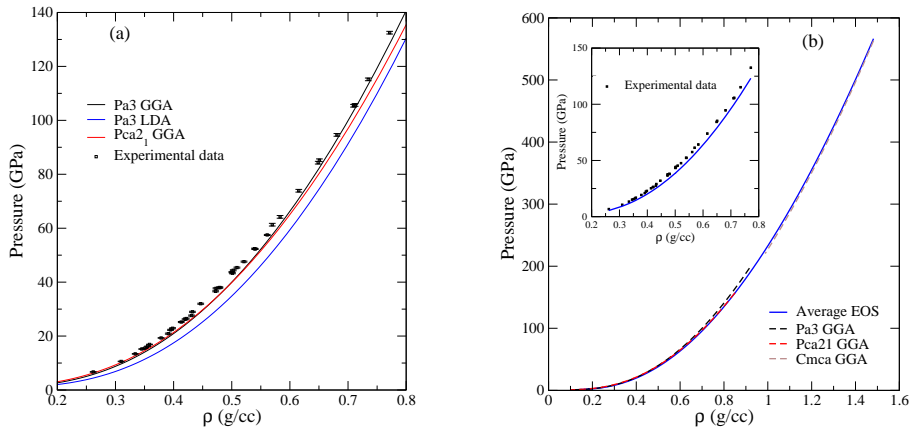


FIG. 3.10: (a) : équation d'état  $P(\rho)$  à 300 K pour les structures Pa3 (GGA et LDA) et Pca21 (GGA) comparée avec des points expérimentaux jusqu'à 130 GPa [48].- (b) : équation d'état

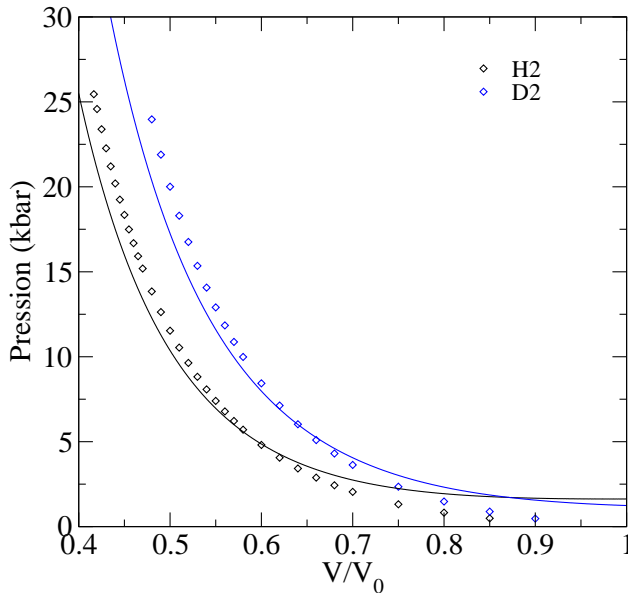


FIG. 3.11: Equation d'états  $P(V/V_0)$  à 4 K calculées à partir des paramètres du tableau TAB.3.4 pour H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub>, comparée aux points expérimentaux (losanges) d'Anderson et Swenson [49].  $V_0 = 23.00 \text{ cm}^3/\text{mol}$  pour H<sub>2</sub> et  $19.94 \text{ cm}^3/\text{mol}$  pour D<sub>2</sub>.

Nous constatons sur les figure FIG.3.10(b) et 3.11 que cette EoS globale retrouve avec une précision correcte les mesures expérimentales à 300 K et à 4 K. L'écart le plus important entre les prédictions de l'EoS globale et les mesures se situe à proximité du volume d'équilibre, ce qui s'explique par le fait que cette EoS est moyennée sur l'ensemble des structures étudiées et que la structure Cmca a un volume d'équilibre très éloigné du volume d'équilibre réel (voir tableau TAB.3.2).

### 3.3 L'équation d'état en phase liquide

Depuis de nombreuses années, un effort théorique important a été réalisé pour proposer une équation d'état fiable de l'hydrogène (et du deuterium) liquide dense et tiède, afin d'interpréter les données expérimentales de compression par choc [50–53]. Ces expériences donnent des résultats divergents sur le taux de compressibilité maximum pour l'hydrogène.

La principale difficulté dans la construction de cette équation d'état est de modéliser correctement le passage de la phase moléculaire isolante à la phase atomique métallique. En effet, si des expériences sur l'hydrogène solide ont montré que l'hydrogène reste isolant jusqu'à 316 GPa pour une densité égale à treize fois la densité initiale [54], dans la phase liquide la métallisation apparaît à des densités beaucoup plus basses. L'hydrogène devient conducteur à des températures de quelques milliers de degrés [55, 56], indiquant par cela une dissociation importante et ce même à des densités de l'ordre de quatre fois la densité initiale [56]. Le comportement de l'hydrogène près de la transition isolant-métal est un sujet d'investigation théorique depuis de nombreuses années [57–62], qui a des implications importantes pour la compréhension des phénomènes ayant lieu dans le coeur des planètes géantes [63] et, plus généralement, de la formation des planètes [64]. On trouve ainsi dans la littérature de nombreuses prédictions, basées sur une modélisation semi-empirique, d'une transition de phase plasma du premier ordre dans l'hydrogène liquide dense [60], et notamment sur l'Hugoniot principale [65].

Plusieurs modèles chimiques, appliquant la théorie des perturbations à un fluide dense partiellement dissocié, ont prédit une compression maximale du deuterium à 100 GPa entre 4 à 6 fois la densité initiale. Le premier modèle le plus utilisé fut celui de Kerley (SESAME 72) [66]. Cette équation d'état multi-phase inclue la dissociation et l'ionisation, ainsi qu'un mélange de fluides moléculaire et atomique, d'après l'approximation linéaire de mélange. Ce modèle prédit un taux de compression de 4 à 100 GPa, qui croît sensiblement à plus grande pression. Plus récemment, le modèle de Ross [67] applique une loi linéaire de mélange pour faire la jonction entre un modèle de sphère moléculaire à basse pression et un modèle OCP à haute pression. En ajustant une correction à l'énergie libre pour retrouver à basse pression les mesures de température de choc réfléchi [68],

ce modèle donne un maximum de compression de 6 à 90 GPa. Ces deux modèles sont généralement considérés comme étant les limites du domaine de validité des calculs de l'Hugoniot. En effet, la plupart des autres modèles prédisent des taux de compressibilité compris entre ceux de Kerley et de Ross.

Du côté des méthodes de calcul de structure électronique, les approches Tight-binding [69] donnent un taux de compression de 4 autour de 50 GPa ; les calculs QMD [5, 8, 9, 62, 70, 71] donnent un taux de compression de 4.3-4.5 autour de 50 GPa. D'un autre côté, des méthodes d'intégrales de chemin Monte carlo (PIMC) ont été utilisées pour calculer l'Hugoniot au dessus de 100 GPa. L'approche directe PIMC [72, 73] a donné un taux de compression de 5 autour de 100 GPa. Enfin l'approche electron Force Field [74] prédit également un taux de compression de 5 entre 100 et 200 GPa.

Ces différentes méthodes montrent toute la difficulté de modéliser l'hydrogène liquide près de la transition isolant-métal. Notre modélisation de l'EoS liquide est en quelque sorte une synthèse des approches chimiques et DFT : nous utilisons une forme d'énergie libre pour décrire la dissociation et l'ionisation, mais plutôt que de présupposer les interactions entre les différentes espèces présentes, nous allons ajuster les paramètres de notre modèle sur des calculs *ab initio* DFT. Nous pouvons ainsi obtenir une énergie libre du fluide moléculaire isolant à 0.2 g/cm<sup>3</sup> au plasma dissocié à 5 g/cm<sup>3</sup> permettant d'accéder à toutes les grandeurs thermodynamiques du système avec la précision des calculs *ab initio*.

### **3.3.1 Le modèle théorique**

Comme nous l'avons montré dans le chapitre 2.3, il n'existe pas de modèle chimique satisfaisant permettant de décrire la phase fluide de l'hydrogène dans le domaine thermodynamique que nous étudions, ce qui nécessite l'utilisation de méthodes de calcul *ab initio*, notamment la dynamique moléculaire quantique. Cependant, avec cette méthode, nous n'avons accès, en terme de grandeurs thermodynamiques, qu'à l'énergie interne et à la pression du système. La méthode ne permet pas d'explorer l'ensemble de l'espace des phases du système pour les noyaux, et donc l'entropie du système n'est pas directe-



## 114 Construction d'une équation d'état multi-phase de l'hydrogène dans la WDM

ment accessible. Nous allons donc construire une forme d'énergie libre dont les grandeurs dérivées ( $E_{int}$  et  $P$ ) seront ajustées sur les calculs *ab initio*. Nous montrerons que cette forme fonctionnelle donne une expression univoque de l'énergie libre si  $E_{int}$  et  $P$  sont connues exactement.

La forme générale de cette énergie libre est :

$$F \equiv F_{mol} + F_{atom} + F_{int}, \quad (3.26)$$

où  $F_{mol}$  représente l'énergie libre du fluide moléculaire,  $F_{atom}$  représente l'énergie libre du fluide dissocié, et  $F_{int}$  représente l'énergie libre d'interaction entre les deux fluides.

A température et/ou densité suffisamment élevées, le fluide atomique est un plasma dont l'énergie libre est très bien décrite par le modèle de Chabrier et Potekhin dans le domaine où l'approximation linéaire de l'écrantage électronique est valable. Bien que l'approximation linéaire de l'écrantage ne soit pas valable dans tout le domaine thermodynamique que nous étudions, nous utiliserons cette forme pour la phase dissociée (plasma plus éventuellement formation d'atomes neutres) et ajusterons ses paramètres sur nos calculs *ab initio*.

L'énergie libre de la phase moléculaire est beaucoup plus difficile à formaliser. Pour contourner ce problème, nous allons utiliser la loi de Saha qui donne une relation entre les fonctions de partitions moléculaires et atomiques à l'équilibre chimique, via un paramètre de dissociation effectif  $\alpha$ . Ceci implique *a priori* que les deux fluides ne sont pas en interaction, ce qui ne correspond pas à la réalité. Nous ajusterons donc également le paramètre  $\alpha$  sur nos calculs *ab initio* pour que l'énergie d'interaction entre les deux fluides  $F_{int}$  soit implicitement prise en compte. Nous allons expliciter maintenant les détails de ce formalisme.

### 3.3.1.1 Relation entre fluide moléculaire et fluide dissocié

On considère un système initial de  $N$  atomes, dont une partie se trouve sous la forme de molécules, le reste étant dissocié. Le coefficient de dissociation  $\alpha = \frac{N_a}{N}$ ,  $N_a$

étant le nombre d'atomes dissociés. Le système comporte donc  $N\alpha$  atomes et  $\frac{N}{2}(1 - \alpha)$  molécules.

Soit  $E_j$  l'énergie totale du système,  $j$  indiquant tous les états possibles du système pour une distribution donnée de  $N\alpha$  atomes et  $\frac{N}{2}(1 - \alpha)$  molécules. L'énergie d'un atome dans l'état  $a_i$  est noté  $\varepsilon_{i,a_i}$ , l'énergie d'une molécule dans l'état  $m_i$  est noté  $\varepsilon_{i,m_i}$ .

$$\begin{aligned} E_j &= \varepsilon_{1,a_1} + \dots + \varepsilon_{N\alpha,a_{N\alpha}} + \varepsilon_{1,m_1} + \dots + \varepsilon_{\frac{N}{2}(1-\alpha),m_{\frac{N}{2}(1-\alpha)}} \\ &= \varepsilon_{a_1} + \dots + \varepsilon_{a_{N\alpha}} + \varepsilon_{m_1} + \dots + \varepsilon_{m_{\frac{N}{2}(1-\alpha)}}, \end{aligned} \quad (3.27)$$

ceci en considérant que les atomes et les molécules sont identiques entre eux, et donc les niveaux d'énergie accessibles à chaque atome et molécule sont les mêmes.

Ainsi, la fonction de partition du système est donnée par :

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{a_1} \dots \sum_{a_{N\alpha}} \sum_{m_1} \dots \sum_{m_{\frac{N}{2}(1-\alpha)}} \exp \left[ - (\varepsilon_{a_1} + \dots + \varepsilon_{a_{N\alpha}} + \varepsilon_{m_1} + \dots + \varepsilon_{m_{\frac{N}{2}(1-\alpha)}}) / k_B T \right] \\ &= \left[ \sum_a \exp(-\varepsilon_a / k_B T) \right]^{N\alpha} \left[ \sum_m \exp(-\varepsilon_m / k_B T) \right]^{\frac{N}{2}(1-\alpha)} \\ &= [q_a]^{N\alpha} [q_m]^{\frac{N}{2}(1-\alpha)}, \end{aligned} \quad (3.28)$$

où  $q_a$  et  $q_m$  sont respectivement les fonctions de partition à un atome et à une molécule. Cette expression de la fonction de partition sous-entend que nous avons un mélange idéal d'atomes (ionisés ou non) et de molécules, et ne tient pas compte de leurs interactions. Cependant, comme ces fonctions de partitions vont être ajustées sur des calculs *ab initio* contenant toutes les interactions entre les espèces, nous allons montrer que cette formulation d'un mélange idéal n'est qu'apparente, et que les paramètres ajustables de cette énergie libre permettent d'ajuster correctement l'énergie libre « réelle ».

Comme les atomes et les molécules sont indiscernables, la fonction de partition est

## 116 Construction d'une équation d'état multi-phase de l'hydrogène dans la WDM

donnée par :

$$Z = \frac{[q_a]^{N\alpha} [q_m]^{\frac{N}{2}(1-\alpha)}}{N\alpha! \frac{N}{2}!(1-\alpha)!}. \quad (3.29)$$

Le degré de dissociation du liquide est uniquement fonction de la température et de la densité. La relation entre la fraction de dissociation et la température et la densité s'obtient en minimisant l'expression générale de l'énergie libre d'un liquide composé d'atomes et de molécules. Soit  $q_a$  (resp.  $q_m$ ) la fonction de partition atomique (resp. moléculaire). L'énergie libre d'un liquide comportant  $N_a$  atomes et  $N_m$  molécules est donnée par :

$$F = -N_m k_B T \ln \frac{q_m e}{N_m} - N_a k_B T \ln \frac{q_a e}{N_a}. \quad (3.30)$$

La variation  $\delta F$  est donnée par :

$$\delta F = -\delta N_m \left( k_B T \ln \frac{q_m e}{N_m} - k_B T \right) - \delta N_a \left( k_B T \ln \frac{q_a e}{N_a} - k_B T \right). \quad (3.31)$$

Les variations  $\delta N_m$  et  $\delta N_a$  sont liées par la condition de conservation du nombre total d'atomes :

$$\delta N_m = -\frac{1}{2} \delta N_a. \quad (3.32)$$

Avec la minimisation de l'énergie libre ( $\delta F = 0$ ) et la condition de conservation du nombre d'atome, on obtient la loi d'action de masse :

$$\frac{q_a^2}{q_m} = \frac{N_a^2}{N_m} = \frac{2N\alpha^2}{1-\alpha}. \quad (3.33)$$

En utilisant les équations (3.29) et (3.33), on obtient l'expression de l'énergie libre suivante :

$$F(\rho, T) = -k_B T \ln Z = -N k_B T \left\{ \ln \left( \frac{e q_a}{N \alpha} \right) - \frac{1-\alpha}{2} \right\}. \quad (3.34)$$

Dans la limite  $\alpha = 1$  (liquide monoatomique), l'équation (3.34) donne :

$$F(\rho, T) = -Nk_B T \left\{ \ln\left(\frac{eq_a}{N}\right) \right\}. \quad (3.35)$$

Ainsi, nous avons accès à l'énergie libre d'un fluide partiellement dissocié si nous connaissons la fonction de partition atomique (ou l'énergie libre) pour le fluide complètement dissocié, ainsi que la fraction de dissociation  $\alpha(\rho, T)$ . Ce sont ces deux grandeurs que nous allons tenter d'extraire des simulations réalisées en QMD.

### 3.3.1.2 L'énergie libre du fluide dissocié

Pour décrire l'énergie libre du fluide dissocié, nous nous appuyons sur l'énergie libre totale du plasma qui peut s'écrire comme la somme de trois termes,

$$F = F_{id}^{(i)} + F_{id}^{(e)} + F_{ex}. \quad (3.36)$$

Les deux premiers termes représentent les parties idéales des gaz d'ions et d'électrons sans interaction, le dernier terme représente l'énergie libre dite d'excès provenant des interactions ions-ions, ions-électrons, et électrons-électrons.

Nous avons déjà explicité l'énergie libre d'un gaz parfait de noyaux non relativistes dans le chapitre 2.3. Nous en donnons ici une nouvelle formulation en fonction des paramètres  $\Gamma$  et  $\eta = T_P/T$ , où  $T_P = (\hbar\omega_P/k_B)$  avec la fréquence plasma  $\omega_P$  définie par  $\omega_P = (4\pi e^2 n_i/m_i)^{1/2}$  :

$$\begin{aligned} F_{id}^{(i)} &= k_B T \{ \ln(n_i \lambda_i^3) - \ln(2S + 1) - 1 \} \\ &= k_B T \{ 3 \ln \eta - 1.5 \ln \Gamma - 0.5 \ln(6/\pi) - \ln(2S + 1) - 1 \} \end{aligned} \quad (3.37)$$

où  $S$  est le spin du noyau pour l'isotope considéré (1/2 pour le proton fermionique, 1 pour le noyau de deutérium bosonique).

L'énergie libre d'un gaz d'électrons dégénéré par particules a été également explicité

dans le chapitre 2.3.

### 3.3.1.3 L'énergie libre d'excès à haute densité : le modèle OCP

Dans la mesure où l'énergie d'interaction ion-électron est faible devant l'énergie cinétique des électrons,  $Ze^2/a_e \ll k_B T_F$ , Galam et Hansen [75] ont montré que cette interaction peut être traitée comme une perturbation de  $F_{ex}$ , et on en retient que la contribution au premier ordre. En effet, l'approximation linéaire de l'écrantage ions-électrons se justifie à très haute densité ( $r_s \ll 1$ ), car les électrons sont très faiblement polarisés par la distribution de charge ionique, et le plasma peut être décrit par le mélange de deux systèmes découplés : un plasma à une composante ionique (one-component plasma ou OCP), et un « jellium » rigide et dégénéré d'électrons. Dans ce cadre,  $F_{ex}$  peut se décomposer comme

$$F_{ex} = F_{ii} + F_{ie} + F_{ee}, \quad (3.38)$$

ou, dans sa forme sans dimension ( $f_{ee} = \beta F_{ee}/N_e$ ,  $f_{ii,ie} = \beta F_{ii,ie}/N_{ii,ie}$ )

$$f_{ex} = x_i(f_{ii} + f_{ie}) + x_e f_{ee}, \quad (3.39)$$

avec  $x_{i,e} = N_{i,e}/N$ . Dans ce modèle, l'énergie libre d'excès ne dépend que du paramètre de couplage  $\Gamma$  et du paramètre de densité  $r_s$ , et peut être obtenue par intégration directe de l'énergie interne d'excès :

$$f_{ex}(\Gamma, r_s) = \int_0^\Gamma \frac{u_{ex}(\Gamma', r_s)}{\Gamma'} d\Gamma'. \quad (3.40)$$

Il est important de noter que par ce mode d'intégration, nous avons accès de manière univoque à l'énergie libre du système si nous connaissons précisément l'expression de son énergie interne d'excès, quelque soit la nature des paramètres qui la décrivent.

Pour  $f_{ee}$ , Chabrier et Potekhin [76, 77] ont adopté la formule d'interpolation d'Ichimarū, Iyetomi et Tanaka [78], valable à toutes densités et températures, et cohérente avec les résultats numériques disponibles dans la littérature. C'est à ce jour le modèle de gaz d'électrons en interaction à température finie le plus précis qui puisse être trouvé dans la

littérature. Chabrier et Potekhin donnent également une formule analytique de  $f_{ie}$  dont l'erreur quadratique moyenne est de l'ordre de 1.5% par rapport aux calculs HNC [75]. Pour l'énergie libre OCP  $f_{ii}$ , DeWitt, Slattery et Chabrier [79] ont proposé une forme d'énergie libre s'appuyant sur les calculs Monte Carlo les plus précis de la forme

$$f_{ii}(\rho, T) = a\Gamma + \frac{b}{s}\Gamma^s + c \ln(\Gamma) + d \quad (3.41)$$

pour  $1 \leq \Gamma \leq 160$ , avec  $a = -0.899126$ ,  $b = 0.60712$ ,  $c = -0.27998$ , et  $s = 0.321308$ . Cette forme n'étant plus valable dans le domaine de couplage faible ( $\Gamma \leq 1$ ), Chabrier et Potekhin ont proposé une forme analytique valable pour toute valeur de  $\Gamma$  à partir d'une forme similaire proposée précédemment par Hansen [80, 81], qui a l'avantage d'atteindre la limite de Debye-Hückel pour des  $\Gamma$  très faibles, tout en préservant la précision de l'équation (3.41).

### 3.3.1.4 L'énergie libre d'excès à basse densité : au delà de l'approximation linéaire

Si l'approximation linéaire se justifie à très forte densité, au fur et à mesure que celle-ci diminue (i.e que  $r_s$  augmente), la partie non écrantée de l'interaction coulombienne ion-électron devient de plus en plus importante. Kohanoff et Hansen [82] ont ainsi estimé qu'à  $r_s = 0.5$ , soit  $\rho \approx 20 \text{ g/cm}^3$  pour l'hydrogène, l'approximation linéaire de l'écrantage n'était plus valable, particulièrement aux températures où la dégénérescence est forte ( $T \ll T_F$ ). D'autre part, à basse densité et température, l'énergie des électrons ne peut être correctement décrite par le modèle du gaz d'électrons en interaction dû à la formation d'états électroniques liés, et *a fortiori* de molécules. Cependant, lorsque la température augmente, la polarisabilité du gaz d'électrons diminue et le potentiel effectif inter-ionique se confond avec un potentiel de Yukawa pour  $T \sim T_F$  [83]. Pour la densité la plus basse de notre domaine d'étude ( $0.2 \text{ g/cm}^3$ ),  $T_F \sim 100\,000 \text{ K}$ . Ainsi, tant que  $T \geq 100\,000 \text{ K}$ , nous montrerons que le modèle de Chabrier et Potekhin décrit correctement le fluide. Par contre, pour des températures inférieures, nous ne pouvons pas utiliser directement la forme de  $f_{ex}$  donnée par ce modèle. Cette énergie libre d'excès doit être calculée de manière *ab initio*. Cependant, quelque soit la forme réelle de  $F_{ii}$ ,  $F_{ie}$ , et  $F_{ee}$ , nous pouvons les décomposer comme étant la somme d'une partie froide et d'une partie

## 120 Construction d'une équation d'état multi-phase de l'hydrogène dans la WDM

à température finie :

$$F_{ii,ie,ee}(\rho, T) = F_{ii,ie,ee}(\rho, 0) + \delta F_{ii,ie,ee}(\rho, T). \quad (3.42)$$

Ainsi,  $F_{ex}$  peut s'exprimer comme :

$$F_{ex}(\rho, T) = F_{ex}(\rho, 0) + \delta F_{ex}(\rho, T), \quad (3.43)$$

avec

$$\begin{aligned} F_{ex}(\rho, 0) &= F_{ii}(\rho, 0) + F_{ie}(\rho, 0) + F_{ee}(\rho, 0), \\ \delta F_{ex}(\rho, T) &= \delta F_{ii}(\rho, T) + \delta F_{ie}(\rho, T) + \delta F_{ee}(\rho, T). \end{aligned} \quad (3.44)$$

Le modèle d'énergie libre de la phase dissociée que nous proposons pour  $0.2g/cm^3 \leq \rho \leq 5g/cm^3$  provient d'un double constat issu de la comparaison des calculs QMD et PIMC réalisés jusqu' alors avec le modèle de Charbrier et Potekhin :

- ce modèle donne des résultats proches des calculs QMD et PIMC dans ce domaine de densité pour des valeurs de  $\Gamma \lesssim 3$ , avec une contribution de  $\delta F_{ie}(\rho, T)$  faible par rapport à l'énergie libre totale,
- à plus basse température, le terme prépondérant est  $F_{ex}(\rho, 0)$ .

Nous allons modéliser l'énergie libre d'excès de la façon suivante :

$$F_{ex}(\rho, T) = k_B T \left\{ a(\rho)\Gamma + \frac{b(\rho)}{s}\Gamma^s + c(\rho)\ln(\Gamma) + d(\rho) \right\} + \delta F_{ee}(\rho, T), \quad (3.45)$$

où

$$F_{ex}(\rho, 0) = k_B T a(\rho)\Gamma = F_{ii}(\rho, 0) + F_{ie}(\rho, 0) + F_{ee}(\rho, 0).$$

Toutes les contributions froides des interactions sont contenues dans le terme  $k_B T a(\rho) \Gamma$  qui dépend uniquement de la densité.  $\delta F_{ee}(\rho, T)$  est la contribution à température finie dans le modèle d'Ichimaru, Iyetomi et Tanaka, et la contribution  $\delta F_{ie}(\rho, T)$  est contenue implicitement dans l'énergie libre OCP. Les différents paramètres  $a(\rho)$ ,  $b(\rho)$ ,  $c(\rho)$  et  $d(\rho)$  sont supposés dépendants de la densité, et vont être ajustés sur les calculs de QMD et PIMC. A haute température et densité, ce formalisme doit rejoindre celui de Chabrier et Potekhin.

Par la suite, nous exprimerons toutes les énergies par atome. Dans le formalisme d'écrit par l'équation (3.45), l'énergie libre totale par atome pour le plasma dissocié est donc finalement :

$$F(\rho, T) = F_{id}^{(i)} + F_{id}^{(e)} + k_B T \left\{ a(\rho) \Gamma + \frac{b(\rho)}{s} \Gamma^s + c(\rho) \ln(\Gamma) + d(\rho) \right\} + \delta F_{ee}(\rho, T). \quad (3.46)$$

### 3.3.1.5 L'énergie libre du mélange fluide moléculaire-fluide dissocié

Si on identifie l'équation (3.35) avec l'équation (3.46), alors l'énergie libre totale par atome pour un liquide partiellement dissocié est donc finalement :

$$F(\rho, T) = F_{id}^{(i)} + F_{id}^{(e)} + k_B T \left\{ a(\rho) \Gamma + \frac{b(\rho)}{s} \Gamma^s + c(\rho) \ln(\Gamma) + d(\rho) \right\} + \delta F_{ee}(\rho, T) \\ + k_B T \left\{ \ln \alpha + \frac{1 - \alpha}{2} \right\}. \quad (3.47)$$

L'entropie donnée par la relation  $S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_\rho$  s'écrit :



$$\begin{aligned}
 S(\rho, T) &= S_{id}^{(i)} + S_{id}^{(e)} + k_B \left\{ b(\rho) \left( 1 - \frac{1}{s} \Gamma^s + c(\rho) (1 - \ln(\Gamma)) - d(\rho) \right) \right\} + \delta S_{ee} \\
 &- k_B \left\{ \ln \alpha + \frac{1 - \alpha}{2} \right\} + k_B T \left\{ \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{\alpha} \right) \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_\rho \right\}. \quad (3.48)
 \end{aligned}$$

L'énergie interne donnée par la relation  $E = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_\rho$  s'écrit :

$$\begin{aligned}
 E(\rho, T) &= E_{id}^{(i)} + E_{id}^{(e)} + k_B T \left\{ a(\rho) \Gamma + b(\rho) \Gamma^s + c(\rho) \right\} + \delta E_{ee}(\rho, T) \\
 &+ k_B T^2 \left\{ \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{\alpha} \right) \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_\rho \right\}, \quad (3.49)
 \end{aligned}$$

et la pression donnée par la relation  $P = \rho^2 \left( \frac{\partial F}{\partial \rho} \right)_T$  s'écrit :

$$\begin{aligned}
 P(\rho, T) &= P_{id}^{(i)} + P_{id}^{(e)} + \rho \frac{k_B T}{3} \left\{ a(\rho) \Gamma + b(\rho) \Gamma^s + c(\rho) \right\} + \delta P_{ee} \\
 &+ \rho^2 k_B T \left\{ \frac{\partial a(\rho)}{\partial \rho} \Gamma + \frac{1}{s} \frac{\partial b(\rho)}{\partial \rho} \Gamma^s + \frac{\partial c(\rho)}{\partial \rho} \ln(\Gamma) + \frac{\partial d(\rho)}{\partial \rho} \right\} \\
 &+ \rho^2 k_B T \left\{ \left( -\frac{1}{2} + \frac{1}{\alpha} \right) \left( \frac{\partial \alpha}{\partial \rho} \right)_T \right\}. \quad (3.50)
 \end{aligned}$$

### 3.3.2 Les simulations numériques

Nous avons calculé l'équation d'état dans le liquide (ie  $E(\rho, T)$  et  $P(\rho, T)$ ) par la méthode de la dynamique moléculaire quantique (QMD), à volume et température constants pour plusieurs densités comprises entre 0.2 g/cm<sup>3</sup> et 5 g/cm<sup>3</sup>, et à des températures comprises entre 300 K et 10000 K. Les résultats de ces calculs figurent en annexe B. Ces calculs ont été complétés et comparés avec des calculs similaires réalisés par Holst *et al* [11] et Morales *et al* [12] en QMD au dessous de 20000 K, puis à plus haute température

avec les calculs PIMC (Path Integral Monte Carlo) réalisés par Militzer [7] et le modèle de Chabrier et Potekhin [76, 77], permettant au final de couvrir un domaine de densité allant de  $0.2 \text{ g/cm}^3$  à  $5 \text{ g/cm}^3$ , et jusqu'à  $125000 \text{ K}$ .

Dans la méthode QMD, les atomes se déplacent selon les lois de la mécanique classique Newtonienne, mais le potentiel d'interaction entre les atomes est calculé à chaque pas de temps à partir des équations de la DFT à température finie. Les simulations se déroulent jusqu'à ce que le nombre de pas de temps de calcul permette d'atteindre la convergence souhaitée pour les grandeurs calculées et l'équilibre thermodynamique. Les grandeurs thermodynamiques  $E(\rho, T)$  et  $P(\rho, T)$  (voir FIG.3.13), ainsi que la fonction de corrélation de paire  $g(r)$  sont moyennées sur toutes les particules et les pas de temps à l'équilibre. Ces calculs sont réalisés sur des boîtes de simulation de 144 atomes, avec les grilles de points  $k$  de  $2 \times 2 \times 2$  et une énergie de coupure égale à  $480 \text{ Ryd}$ . Le rayon de coupure du pseudo-potential Troullier-Martins est identique à celui choisi en phase solide, soit  $r_{\text{cut}} = 0.6 \text{ bohr}$ . Ces paramètres nous permettent d'obtenir une convergence de la pression et de l'énergie inférieure à 1%.

L'objectif est d'ajuster les six paramètres de l'équation (3.47) ( $a(\rho)$ ,  $b(\rho)$ ,  $c(\rho)$ ,  $d(\rho)$ ,  $s$  et  $\alpha(\rho, T)$ ) sur les points de dynamique moléculaire calculés. Pour cela nous allons supposer que  $\alpha(\rho, T)$  peut être approché par une fonction semblable à une forme de Fermi, donnée par :

$$\alpha(\rho, T) = \frac{1}{e^{(B(\rho)/T - C(\rho)T)} + 1}. \quad (3.51)$$

Cette fonction de Fermi a une limite finie à  $T = 0 \text{ K}$  (température pour laquelle le fluide est complètement moléculaire dans notre modèle),

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( k_B T \left\{ \ln \alpha + \frac{1 - \alpha}{2} \right\} \right) = -k_B B(\rho), \quad (3.52)$$

et corrige donc l'énergie libre du fluide atomique pour donner une énergie libre moléculaire même à température nulle. Nous montrerons par la suite que cette forme d'énergie libre donne une description très satisfaisante de l'énergie libre d'un fluide moléculaire.

Comme le mouvement des atomes est traité de façon classique, l'énergie interne *ab initio* ne tient pas compte de l'énergie quantique dont la contribution est importante à basse température, à cause de la faible masse de l'hydrogène ( $\Theta_D \sim \frac{1}{\sqrt{m}}$ ). Nous montrerons par la suite que sa contribution est essentielle pour d'une part, expliquer les différences dans les courbes d'Hugoniot de l'hydrogène et du deutérium, et d'autre part pour calculer correctement la courbe de fusion de ces deux isotopes. Donc dans un premier temps, nous n'avons pas apporté de correction quantique à l'énergie libre classique calculée, pour pouvoir comparer nos calculs avec d'autres calculs traitant les protons de façon classique, à savoir :

1. l'équation d'état *ab initio*  $E(\rho, T)$  et  $P(\rho, T)$  donnée par Holst *et al.* [11], et les calculs PIMC de Militzer [7], qui couvrent un domaine thermodynamique plus grand que le nôtre, allant de 0.2 g/cm<sup>3</sup> à 5 g/cm<sup>3</sup>, et de 500 K à 125 000 K, mais sans expression de l'énergie libre,
2. l'équation d'état de Morales *et al.* [12], qui donne une expression de l'énergie libre mais uniquement dans le liquide complètement dissocié (i.e de 0.7 g/cm<sup>3</sup> à 2.4 g/cm<sup>3</sup> et de 2000 K à 10 000 K).

Nous avons ajusté nos différents paramètres de la façon suivante :

1.  $a(\rho), b(\rho), c(\rho), d(\rho)$  et  $s$  sont ajustés à haute température (i.e entre 12 000 et 125 000 K), dans un liquide complètement dissocié ;
2. ceci nous permet de déduire l'écart en  $P$  et  $E$  pour  $T \leq 12 000$  K entre un liquide complètement dissocié et un liquide partiellement moléculaire ;
3. cet écart nous permet ensuite d'ajuster la fraction de dissociation via les paramètres  $B(\rho)$  et  $C(\rho)$  ; ainsi, contrairement à Holst, la fraction de dissociation n'est pas mesurée mais ajustée ; nous contournerons ainsi la difficulté de devoir identifier une molécule dans une simulation QMD sur des critères nécessairement subjectifs (distance intramoléculaire, durée de vie).

Les différents paramètres sont donnés par les expressions suivantes :

$$a(\rho) = -0.731807 + (-3.084e - 3)\rho + 0.35277 \ln(\rho) + (8.8546e - 3)(\ln(\rho))^2 + 0.014805267(\ln(\rho))^3, \quad (3.53)$$

$$b = 0.275457265, \quad (3.54)$$

$$c = -0.32095, \quad (3.55)$$

$$s = 0.321308, \quad (3.56)$$

$$d(\rho) = d_0 + \frac{32.1514}{16.3339} \exp(-16.3339\rho) + d_c(\rho), \quad (3.57)$$

$$d_0 = -0.2743876. \quad (3.58)$$

Pour  $\rho \leq 0.337 \text{ g/cm}^3$ ,

$$d_c(\rho) = -0.16369929\rho. \quad (3.59)$$

Pour  $0.337 \text{ g/cm}^3 \leq \rho \leq 0.419 \text{ g/cm}^3$ ,

$$d_c(\rho) = -0.16369929\rho + 2.394940122\rho\left(\frac{\rho}{2} - 0.337\right). \quad (3.60)$$

Pour  $0.419 \text{ g/cm}^3 \leq \rho$ ,

$$d_c(\rho) = 0.0326858\rho. \quad (3.61)$$

$$B(\rho) = \exp(9.14895 - 2.06913\rho), \quad (3.62)$$

$$C(\rho) = \exp(-8.6253 + 2.8804\rho). \quad (3.63)$$

$\rho$  est la densité équivalente de l'hydrogène pour une densité de l'isotope donnée (i.e  $\rho = \frac{m_H}{m_{isotp}} \rho_{isotp}$ ). La constante  $d_0$  est calculée afin d'obtenir la même énergie libre pour le fluide dissocié que celle calculée par Morales *et al.* [12] pour leur référence.

Nous avons donc une énergie libre dont la courbe froide, dépendante du paramètre  $a(\rho)$ , sature à haute densité et nous nous attendons à ce qu'elle tende vers la courbe froide de la structure bcc prédite pour le solide à très haute densité [24, 57, 84]. Tous ces paramètres sont ajustés sur des simulations numériques (QMD à basse température et PIMC à haute température) où les effets quantiques des noyaux sont absents ou négligeables.

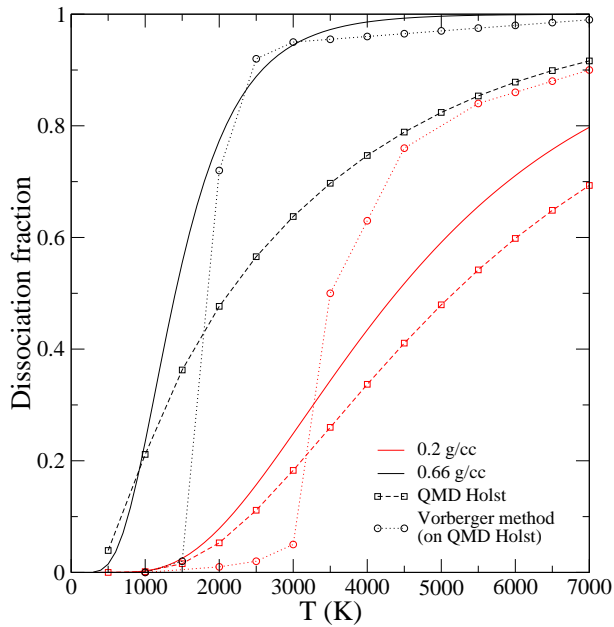


FIG. 3.12: Fraction de dissociation des molécules en fonction de la température pour deux densités. Nous comparons notre dissociation ajustée (trait plein) avec celle de Holst (pointillés) [11] et celle calculée par la méthode de Vorberger [85] appliquée aux simulations de Holst.

Sur la figure FIG.3.12, nous comparons la fraction de dissociation ajustée de notre modèle avec la fraction de dissociation calculée à partir des simulations de Holst selon deux méthodes différentes :

1. la méthode de Vorberger *et al.* [85], qui consiste à compter le nombre de paires d'atomes situées dans un rayon  $r_{bond}$  tel que  $\int_0^{r_{bond}} 4\pi r'^2 g(r') dr' = 1$ , en ne comptant que les paires ayant une durée de vie supérieure à dix périodes de vibration,
2. la méthode de Holst *et al.* [11] faisant intervenir le nombre de coordination  $K(r)$  défini par :

$$K(r) = \frac{N-1}{V} \int_0^r 4\pi r'^2 g(r') dr'. \quad (3.64)$$

Les fractions de dissociation évoluent de manière similaire par les trois méthodes en densité et en température. De même, notre modèle met en évidence une transition entre le fluide moléculaire et le fluide complètement dissocié que l'on retrouve de manière microscopique dans les simulations numériques. On constate en particulier que cette transition est de plus en plus abrupte quand la densité augmente. Mais nous devons quand même rappeler que, bien que cette fraction de dissociation a un sens physique, elle est issue d'un paramètre ajustable qui compense les approximations drastiques de notre modèle d'énergie libre, telles que la loi linéaire de mélange et l'évolution purement chimique du fluide d'hydrogène.

Nous avons finalement comparé les grandeurs  $E(\rho, T)$  et  $P(\rho, T)$  données par notre modèle avec les modèles de Holst *et al.* et de Morales *et al.* sur l'ensemble du domaine thermodynamique allant de 0.2 g/cm<sup>3</sup> à 5 g/cm<sup>3</sup>, et de 300 K à 20 000 K, puis avec les calculs PIMC de Militzer et le modèle de Chabrier et Potekhin au dessus de 20 000 K. Nous avons limité la comparaison avec le modèle de Holst *et al.* au liquide entièrement dissocié, soit aux températures supérieures à 12 000 K car Holst a rajouté dans son modèle une correction quantique prenant en compte l'énergie de vibration des molécules.

Les équations  $E(\rho, T)$  et  $P(\rho, T)$  en dessous de 10 000 K sont représentées sur le graphique FIG.3.13. Nous avons un accord en énergie avec les modèles de Holst *et al.* et Morales *et al.* meilleur que 4% et un accord en pression meilleur de 2% entre 0.2 et 5 g/cc. Notre estimation de la fraction de dissociation nous semble également très correcte, car en régime purement classique, nous avons un très bon accord avec les calculs de Mo-

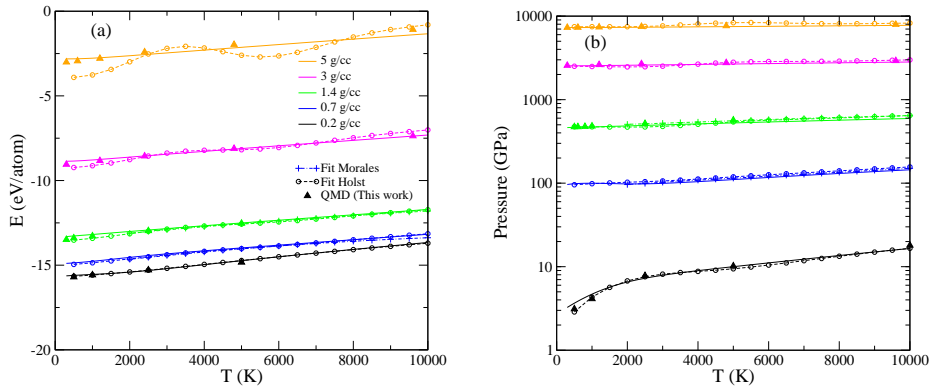


FIG. 3.13: (a) Énergie interne en fonction de la température pour plusieurs densités, obtenue par différents calculs QMD : nos calculs sont symbolisés par des triangles et ajustés par notre fit en traits pleins, le fit des calculs QMD de Holst *et al.* [11] par des ronds et pointillés, le fit des calculs CEIMC de Morales *et al.* [12] par des croix et pointillés.- (b) Même graphique pour la pression.

rales *et al.* où le liquide est entièrement dissocié au dessus de 2000 K quelle que soit la densité.

Sur le graphique FIG. 3.14 nous comparons l'énergie libre donnée par le fit de Morales *et al.* et l'énergie libre donnée par notre modèle. Nous avons ajusté notre constante d'entropie  $d_0$  de manière à obtenir la même valeur d'énergie libre que Morales à la densité et la température lui servant de référence ( $\rho \approx 1.38 \text{ g/cm}^3$  et  $T = 6000 \text{ K}$ ). Ainsi, nous avons un accord global sur l'énergie libre avec le modèle de Morales *et al.* qui est inférieure à 2%, et un écart maximal sur l'entropie de 8% à la densité et température maximales de leurs simulations ( $\rho \approx 2.4 \text{ g/cm}^3$  et  $T = 10\,000 \text{ K}$ ).

La bonne concordance de  $F(\rho, T)$ ,  $E(\rho, T)$  et  $P(\rho, T)$  entre ces trois modèles utilisant la QMD (Holst, Morales et nous mêmes) nous indique que notre modèle est pertinent pour  $0.2 \text{ g/cm}^3 \leq \rho \leq 5 \text{ g/cm}^3$ .

Sur le graphique FIG. 3.15, nous montrons que l'extension de notre modèle jusqu'à 125 000 K (soit  $\Gamma \approx 1$  pour la plupart des densités) est en bon accord avec les calculs PIMC de Militzer [7] ainsi que le modèle de plasma complètement ionisé de Chabrier et Potekhin [76, 77]. La partie où le modèle est le moins précis ( $\approx 5\%$ ) se situe aux

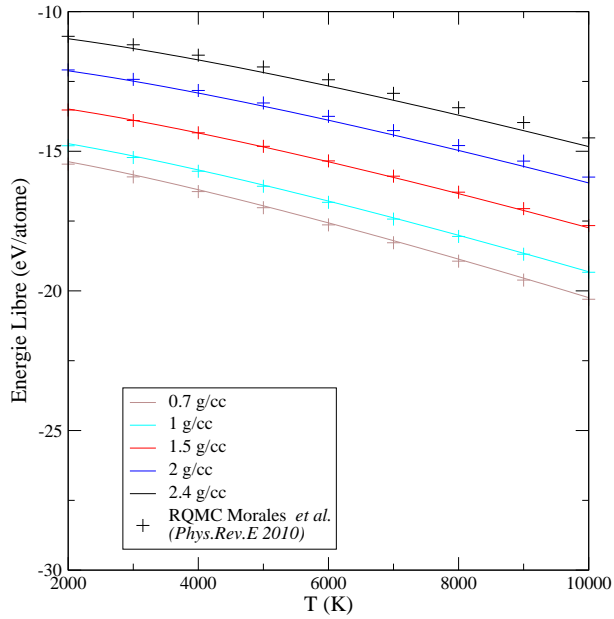


FIG. 3.14: Energie libre classique en fonction de la température obtenue par QMD à  $T$  et  $\rho$  constants. Chaque courbe correspond à un isochore.



## 130 Construction d'une équation d'état multi-phase de l'hydrogène dans la WDM

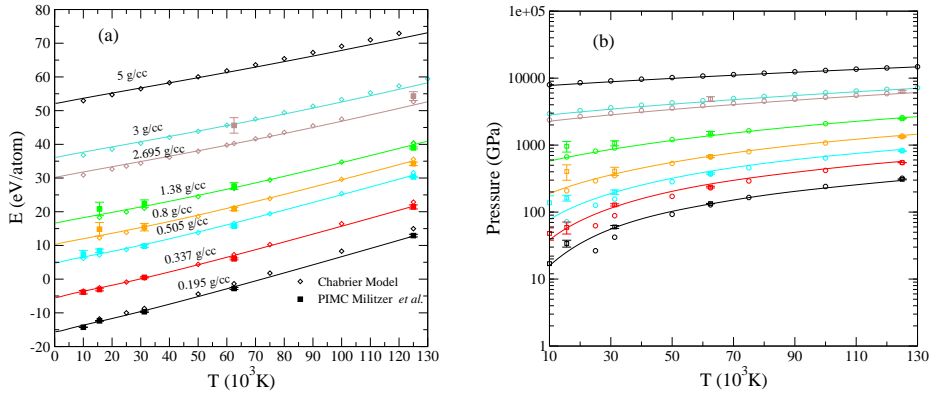


FIG. 3.15: (a) Energie interne en fonction de la température au dessus de 10 000 K pour plusieurs densités, obtenue par calculs PIMC [7], le modèle de Chabrier et Potekhin [76] et notre EoS. Chaque courbe correspond à un isochoire, et a été décalée de 10 eV par rapport à la précédente pour plus de clarté.- (b) Même graphique pour la pression.

températures où nous faisons la jonction entre les calculs QMD et PIMC, soit entre 5 et 7 eV.

Nous avons donc construit finalement un modèle d'énergie libre, thermodynamiquement consistant, et reproduisant correctement l'évolution de l'hydrogène dense entre  $0.2 \text{ g/cm}^3$  et  $5 \text{ g/cm}^3$  aussi bien en partie froide moléculaire et plasma fortement couplé, jusqu'à la partie plasma dissociée et faiblement couplée.

### 3.3.3 La correction quantique aux simulations classiques

Comme nous l'avons dit précédemment, l'expression de l'énergie libre donnée par l'équation (3.47) ne tient pas compte de l'énergie quantique des atomes et molécules à basse température, qui est importante de part la faible masse de l'atome d'hydrogène (et du deutérium, dans une moindre mesure). Typiquement, les effets quantiques deviennent important lorsque la longueur d'onde de De Broglie du noyau ( $\lambda_i = (2\pi\hbar^2/m_i k_B T)^{1/2}$ ) est supérieure au rayon de la sphère ionique ( $a_i = (\frac{4}{3}\pi n_i)^{-1/3}$  où  $n_i$  est la densité ionique), ce qui se traduit par la condition :

$$T \leq 558.02\rho^{2/3}, \quad (3.65)$$

avec  $\rho$  en  $\text{g/cm}^3$  et  $T$  en  $K$ . Nous verrons par la suite que dans le cadre du calcul de la courbe de fusion du solide moléculaire, et dans le calcul d'un chemin de compression isentropique, le domaine de température exploré fait que cette condition est souvent vérifiée. Cependant, c'est un critère approximatif, qui ne tient pas compte de la non uniformité de la densité ionique dans le matériau. Ainsi, même dans de l'hydrogène dilué, une forte énergie quantique est présente, due aux vibrations intramoléculaires (la température de Debye caractéristique du vibron à pression et température ambiante est de l'ordre de 6000 K).

#### 3.3.3.1 Estimer la correction quantique dans une simulation de QMD

Une manière d'estimer la correction quantique à l'énergie libre dans un liquide est de développer la fonction de partition classique en puissances de la constante de Plank  $\hbar$  selon la méthode de Wigner [86] et Kirkwood [87]. Pour un système de  $N$  atomes identiques de masse  $m$ , dans une description classique, l'hamiltonien se décompose comme la somme d'un terme cinétique dépendant des coordonnées généralisées d'impulsion  $\mathbf{p} = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ , et d'un terme potentiel classique dépendant des coordonnées généralisées de position  $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  :

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = K(\mathbf{p}) + V(\mathbf{r}).$$

## 132 Construction d'une équation d'état multi-phase de l'hydrogène dans la WDM

La fonction de partition de ce système classique dans l'ensemble canonique NVT s'écrit donc :

$$\begin{aligned}
 Z_{NVT}^{cl} &= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \exp(-H(\mathbf{r}, \mathbf{p})/k_B T) \\
 &= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\mathbf{p} \exp(-K(\mathbf{p})/k_B T) \int d\mathbf{r} \exp(-V(\mathbf{r})/k_B T) \\
 &= \frac{1}{\lambda_i^{3N} N!} \int d\mathbf{r} \exp(-V(\mathbf{r})/k_B T). \tag{3.66}
 \end{aligned}$$

Le développement en puissances de  $\hbar$  de l'équation (3.66) donne :

$$\begin{aligned}
 Z_{NVT} &= \frac{1}{\lambda_i^{3N} N!} \int d\mathbf{r} \left( 1 - \frac{\beta \hbar^2}{24m} \sum_{i=1}^N (\nabla_{\mathbf{r}_i} \beta V(\mathbf{r}))^2 \right) \exp(-\beta V(\mathbf{r})) \\
 &= Z_{NVT}^{cl} - \frac{(\beta \hbar)^2}{24m} \langle (\nabla_{\mathbf{r}_i} V(\mathbf{r}))^2 \rangle. \tag{3.67}
 \end{aligned}$$

Soit  $f_i$  la force qui s'exerce sur l'atome  $i$  au temps  $t$ . Alors  $f_i = \nabla_{\mathbf{r}_i} V(\mathbf{r})$ . La fonction de partition s'écrit donc :

$$Z_{NVT} = Z_{NVT}^{cl} - \frac{(\beta)^3 (\hbar)^2}{24m} \langle f_i^2 \rangle. \tag{3.68}$$

En supposant que  $\frac{(\beta)^3 (\hbar)^2}{24m} \langle f_i^2 \rangle \ll Z_{NVT}^{cl}$ , l'expression de la fonction de partition conduit à la correction de l'énergie libre :

$$\Delta F = \frac{1}{24} N \hbar^2 \beta^2 \langle f_i^2 \rangle / m. \tag{3.69}$$

Nous pouvons donc utiliser cette expression pour calculer la correction quantique aux diverses densités et températures de nos simulations, mais pour l'injecter ensuite dans notre modèle, nous devons donner une expression analytique  $\Delta F(\rho, T)$  qui ajuste ces calculs. Une façon simple de trouver cette expression analytique est de modéliser séparément les mouvements quantiques atomique et moléculaire par des oscillateurs harmoniques, selon le modèle d'Einstein. En effet, une autre manière, plus précise, d'esti-

mer les corrections quantiques est d'appliquer la méthode proposée par Berens, Mackay, White et Wilson [88], qui consiste à calculer la fonction d'autocorrélation des vitesses et sa transformée de Fourier pour obtenir une densité d'états,

$$\hat{c}_{vv}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle / \langle v_i^2 \rangle. \quad (3.70)$$

Ainsi, en supposant que le système se comporte comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques, dont la distribution des fréquences est donnée par l'expression précédente, la correction quantique à l'énergie libre s'exprime comme :

$$\Delta F = 3Nk_B T \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \hat{c}_{vv}(\omega) \ln \left( \frac{\exp(\frac{1}{2}\hbar\omega/k_B T) - \exp(-\frac{1}{2}\hbar\omega/k_B T)}{\hbar\omega/k_B T} \right), \quad (3.71)$$

qui correspond à l'équation (3.69) à  $o(\hbar^2)$  près. Si on suppose, comme dans le modèle d'Einstein, que les fréquences sont toutes identiques et ne dépendent que de la densité, alors la fonction d'autocorrélation des vitesses peut s'écrire, au deuxième ordre en  $t$ , comme :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle &= \langle v_i^2 \rangle - \frac{1}{2} \langle \dot{v}_i^2 \rangle t^2 \\ &= \langle v_i^2 \rangle \left( 1 - \frac{1}{2} \omega_E^2 t^2 + \dots \right), \end{aligned} \quad (3.72)$$

où  $\omega_E$  est la fréquence d'Einstein d'un atome qui vibre dans le champ de force moyen créé par ses voisins. Elle est directement donnée par l'expression

$$\omega_E^2 = \frac{\langle f_i^2 \rangle}{m^2 \langle v_i^2 \rangle}. \quad (3.73)$$

Le calcul de  $\Delta F$  nous donnant une fréquence moyennée sur les atomes et les molécules (dans le cas d'un fluide partiellement dissocié), nous avons calculé séparément  $\omega_E$  pour les atomes et les molécules comme suit.

**3.3.3.2 La correction quantique atomique**

Pour estimer la correction quantique atomique, nous avons calculé  $\omega_E$  suivant l'expression (3.73) à divers points de densité et de température pour lesquels le liquide est entièrement dissocié selon notre modèle. Nous obtenons ainsi une température d'Einstein  $\Theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}$  de l'atome dissocié qui varie en fonction de la densité selon l'expression :

$$\Theta_E(\rho) = 452.79 + 390.49\rho. \quad (3.74)$$

La fonction de partition de cette vibration est cette fois celle d'un oscillateur harmonique à trois dimensions, à laquelle nous retirons la limite haute température déjà incluse dans les simulations :

$$q_a^{cq} = \left( \frac{\exp(-\Theta_E/2T) \Theta_E}{1 - \exp(-\Theta_E/T) T} \right)^3. \quad (3.75)$$

**3.3.3.3 La correction quantique moléculaire**

Pour estimer la correction quantique moléculaire vibrationnelle, nous avons négligé en première approximation les variations en densité et température du vibron :

$$\begin{aligned} \nu_{H_2} &= 4155.2 \text{ cm}^{-1}, \\ \nu_{D_2} &\simeq \frac{1}{\sqrt{2}}\nu_{H_2}. \end{aligned} \quad (3.76)$$

A cette vibration correspond une température caractéristique donnée par  $k_B\Theta_{vib} = h\nu$ , et la fonction de partition de vibration s'écrit :

$$q_{vib} = \frac{\exp(-\Theta_{vib}/2T)}{1 - \exp(-\Theta_{vib}/T)}. \quad (3.77)$$

A cette fonction de partition, nous retirons également la limite à haute température, correspondant aux vibrations classiques des atomes déjà comprises dans nos simulations,

et la fonction de partition correspondant à la correction quantique moléculaire devient donc :

$$q_m^{cq} = \frac{\exp(-\Theta_{vib}/2T)}{1 - \exp(-\Theta_{vib}/T)} \frac{\Theta_{vib}}{T}. \quad (3.78)$$

Comme précisé plus haut, nous supposons que cette vibration varie peu avec la température ( $\frac{\partial \nu}{\partial T} \leq 0.4 \text{ cm}^{-1} \text{K}^{-1}$  entre 0 et 150 GPa [89]).

### 3.3.3.4 L'effet des corrections quantiques sur la fraction de dissociation

Si la prise en compte de ces corrections se traduit par un surplus d'énergie libre, elle implique également une modification de la fraction de dissociation. En effet, si on reprend l'équation (3.29) en introduisant  $q^c$  la fonction de partition classique (atomique et moléculaire),  $q^{cq}$  la correction quantique à la fonction de partition (atomique et moléculaire), alors la fonction de partition totale s'écrit :

$$Z = \frac{[q_a^c q_a^{cq}]^{N\alpha} [q_m^c q_m^{cq}]^{\frac{N}{2}(1-\alpha)}}{N\alpha! \frac{N}{2}(1-\alpha)!}. \quad (3.79)$$

Les corrections quantiques à l'énergie libre d'un atome et d'une molécule s'écrivent donc :

$$F_a^{cq} = -k_B T \ln q_a^{cq}, \quad (3.80)$$

$$F_m^{cq} = -k_B T \ln q_m^{cq}. \quad (3.81)$$

De plus, si on note  $\alpha^c$  la fraction de dissociation classique et  $\alpha^q$  la fraction de dissociation avec correction quantique, ces deux fractions de dissociation sont liées par la relation :

$$\frac{(\alpha^q)^2}{1 - \alpha^q} = \frac{(\alpha^c)^2}{1 - \alpha^c} \frac{(q_a^{cq})^2}{q_m^{cq}}. \quad (3.82)$$

### 136 Construction d'une équation d'état multi-phase de l'hydrogène dans la WDM

Sur la figure FIG.3.16, nous avons tracé l'évolution de la fraction de dissociation  $\alpha^q$  en fonction de la température pour trois densités différentes, et nous l'avons comparé avec son estimation classique. Nous pouvons ainsi constater que l'incorporation des corrections quantiques favorise la dissociation des molécules de H<sub>2</sub>, et que cet effet est d'autant plus fort que la densité augmente. Ceci peut être expliqué intuitivement par la perte d'énergie quantique de vibration lorsqu'une molécule se dissocie.

L'expression de l'énergie libre classique donnée par l'expression (3.47), que nous notons  $F^c$ , devient, avec les corrections quantiques apportées par les équations (3.79) et (3.82) :

$$\begin{aligned}
 F(\rho, T) &= F^c(\rho, T) + F^{cq}(\rho, T), \\
 F^{cq}(\rho, T) &= \alpha^c F_a^{cq} + \frac{1 - \alpha^c}{2} F_m^{cq} \\
 &\quad - k_B T \left\{ \frac{\alpha^q - \alpha^c}{2} - \alpha^c \ln \left( \frac{\alpha^q}{\alpha^c} \right) - \frac{1 - \alpha^c}{2} \ln \left( \frac{1 - \alpha^q}{1 - \alpha^c} \right) \right\} \\
 &= F_a^{cq} - k_B T \left\{ \frac{\alpha^q - \alpha^c}{2} - \ln \left( \frac{\alpha^q}{\alpha^c} \right) \right\}. \tag{3.83}
 \end{aligned}$$

	300K		500K		1000K	
	$\Delta F_{calc}$	$\Delta F_{model}$	$\Delta F_{calc}$	$\Delta F_{model}$	$\Delta F_{calc}$	$\Delta F_{model}$
1 g/cm <sup>3</sup>	0.040	0.058	0.032	0.043	0.013	0.011
$\alpha_c$	13-40%	5%	24-57%	32%	32-58%	89%
1.21 g/cm <sup>3</sup>	0.038	0.047	0.017	0.022	0.010	0.009
$\alpha_c$	25-51%	32%	33-54%	80%	97-100%	99%
1.4 g/cm <sup>3</sup>	0.041	0.032	0.021	0.021	0.011	0.011
$\alpha_c$	33-52%	79%	86-100%	100%	90-100%	100%
1.56 g/cm <sup>3</sup>	0.038	0.036	0.024	0.023	0.012	0.012
$\alpha_c$	29-100%	97%	79-100%	98%	90-100%	100%
1.74 g/cm <sup>3</sup>	0.030	0.026	0.040	0.042	0.014	0.014
$\alpha_c$	82-100%	100%	89-100%	100%	~	~

Dans le tableau TAB.3.5, nous comparons les corrections quantiques calculées directement à partir de la formule (3.69) avec celles données par notre modèle à partir des équations (3.76)-(3.83). Dans le domaine où le fluide est entièrement dissocié, nous constatons un très bon accord entre les deux méthodes, qui justifie *a posteriori* l'approximation.

	2500K		5000K	
	$\Delta F_{calc}$	$\Delta F_{model}$	$\Delta F_{calc}$	$\Delta F_{model}$
1 g/cm <sup>3</sup>	2.9e-3	3.1e-3	1.6e-3	1.5e-3
$\alpha_c$	79-100%	100%	90-100%	100%
1.21 g/cm <sup>3</sup>	...	...	...	...
$\alpha_c$	100%	~	~	~
1.4 g/cm <sup>3</sup>	...	...	...	...
$\alpha_c$	97-100%	100%	~	~
1.56 g/cm <sup>3</sup>	5e-3	4.9e-3	2.9e-3	2.4e-3
$\alpha_c$	97-100%	100%	~	~
1.74 g/cm <sup>3</sup>	...	...	...	...
$\alpha_c$	~	~	~	~

TAB. 3.5: Comparaison entre la correction quantique calculée directement à partir de l'équation (3.69) ( $\Delta F_{calc}$ ) et à partir de notre modèle ( $\Delta F_{model}$ ), à différentes densités et températures. Les énergies sont en eV/atome. Les corrections quantiques dans notre modèle ne tiennent pas compte du spin, absent dans les simulations. Les fractions de dissociations calculées et données par notre modèle sont aussi comparées pour chaque densité et température. Pour les fractions de dissociations calculées, on donne les valeurs minimales et maximales obtenues à partir des méthodes de calcul de Vorberger et de Holst.

mation harmonique et l'indépendance de la fréquence par rapport à la température. Dans la partie partiellement dissociée, les écarts restent relativement faibles, et sont principalement dus à l'incertitude sur la fraction de dissociation et la fréquence de vibration des molécules.

Nous disposons ainsi de tous les termes permettant de calculer l'énergie libre avec correction quantique donnée par l'équation (3.83). L'énergie interne et la pression corrigées avec les termes quantiques sont représentées sur les figures FIG. 3.13, et comparées avec le modèle de Holst *et al.* sur l'ensemble du domaine thermodynamique, et notamment à basse température où Holst *et al.* ont rajouté la correction quantique de vibration des molécules. Nous constatons un bon accord entre ces deux modèles (écart inférieur à 4.5 %) entre 0.2 et 1 g/cm<sup>3</sup>, l'écart se situant essentiellement dans le domaine où l'hydrogène se dissocie, au delà de 1 g/cm<sup>3</sup>. Dans ce domaine, notre modèle donne une évolution croissante quasi-linéaire en température de  $E(\rho, T)$  et  $P(\rho, T)$  dans un hydrogène quasiment complètement dissocié, alors que dans le modèle de Holst *et al.*, nous observons des fluctuations de  $E$  et  $P(\frac{\partial P}{\partial T})_\rho < 0$  et  $(\frac{\partial E}{\partial T})_\rho < 0$ , qui ne peuvent s'expliquer uniquement par la dissociation puisque ces fluctuations augmentent avec la densité alors que  $\alpha$  et  $(\frac{\partial \alpha}{\partial T})_\rho$  s'annulent à forte densité. Ces fluctuations sont probablement un artefact de la



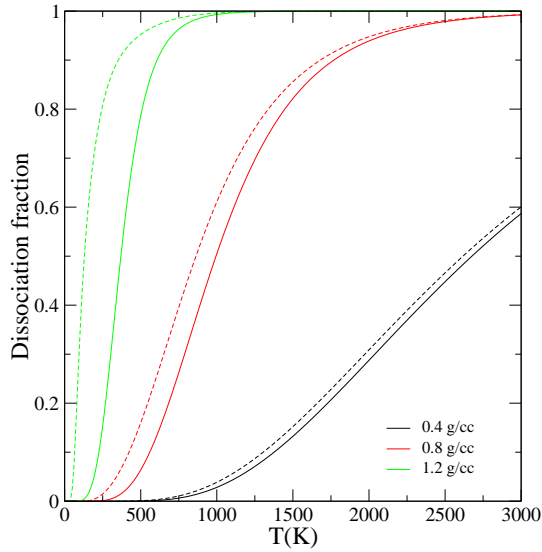


FIG. 3.16: Influence des corrections quantiques sur la fraction de dissociation pour trois densités ; les fractions de dissociation classiques sont en trait plein, les fractions de dissociations avec corrections quantiques sont en pointillés.

forme mathématique choisie par Holst *et al.* pour ajuster leurs résultats. Ainsi, contrairement à notre forme d'énergie libre qui retrouve les limites physique du plasma ionisé, la forme mathématique de Holst *et al.* n'est pas extrapolable au delà du domaine de calcul sur lequel elle a été ajustée.

## Bibliographie

- [1] R. Martin. *Electronic structure : basic theory and practical methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [2] A. Dewaele, M. Torrent, P. Loubeyre, and M. Mezouar. *Phys. Rev. B.*, **78** :104102, 2008.
- [3] A.A. Correa, L.X. Benedict, D.A. Young, E. Schwegler, and S.A. Bonev. *Phys. Rev. B.*, **78** :024101, 2008.
- [4] J.C. Pickard and R.J. Needs. *Nature Physic*, **3** :473–476, 2007.
- [5] T.J. Lenosky, S.R. Bickham, J.D. Kress, and L.A. Collins. *Phys. Rev. B.*, **61** :1, 2000.
- [6] G. Galli, R.Q. Hood, A.U. Hazi, and F. Gygi. *Phys. Rev. B.*, **61** :909, 2000.
- [7] B. Militzer and D.M. Ceperley. *Phys. Rev. Lett.*, **85** :1890, 2000.
- [8] S. Bagnier, P. Blottiau, and J. Cl  rouin. *Phys. Rev. E.*, **63** :015301, 2000.
- [9] M.P. Desjarlais. *Phys. Rev. B.*, **68** :064204, 2003.
- [10] S.A. Bonev, E. Schwegler, T. Ogitsu, and G. Galli. *Nature*, **431**, 2004.
- [11] B. Holst, R. Redmer, and M.P. Desjarlais. *Phys. Rev. B.*, **77** :184201, 2008.
- [12] M.A. Morales, C. Pierleoni, and D.M. Ceperley. *Phys. Rev. E.*, **81** :021202, 2010.
- [13] B. Militzer, D.M. Ceperley, J.D. Kress, J.D. Johnson, L.A. Collins, and S. Mazevet. *Phys. Rev. Lett.*, **87** :275502, 2001.
- [14] W.S. Kohn and L.J. Sham. *Phys. Rev. A.*, **140** :1133, 1965.
- [15] ABINIT est un projet commun de l'Université Catholique de Louvain (Louvain-la-Neuve, Belgium), Corning Incorporated, et d'autres contributeurs.
- [16] D.M. Ceperley and B.I. Alder. *Phys. Rev. Lett.*, **45** :566, 1980. parametrized in J.P. Perdew, and A. Zunger, *Phys. Rev. B.*, **23**, 5048 (1981).

- [17] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **77** :3865, 1996.
- [18] N. Troullier and J.L. Martins. *Phys.Rev.B.*, **43**, 1993.
- [19] A.F. Goncharov, I.I. Mazin, J.H. Eggert, J.R. Hemley, and H.K. Mao. *Phys. Rev. Lett.*, **75**(13) :2514, 1995.
- [20] M. Hanfland, R.J. Hemley, and H k. Mao. *Phys. Rev. Lett.*, **70** :3760, 1993.
- [21] L. Cui, N. Chen, S.J. Jeon, and I.F. Silvera. **72**(19) :3048–3051, 1994.
- [22] V.P. Glazkov, S.P. Besedin, I.N. Goncharenko, A.V. Irodova, I.N. Makarenko, V.A. Somenkov, S.M. Stishov, and S.S. Shilsteyn. *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz*, **47** :661, 1988. [JETP. lett. **47**, 661 (1988)].
- [23] R.J. Hemley, H k. Mao, L.W. Finger, A.P. Jephcoat, R.M. Hazen, and C.S. Zha. *Phys. Rev. B*, **42**(10) :6458–6470, 1990.
- [24] H k. Mao and R.J. Hemley. *Rev. Mod. Phys.*, **66** :671, 1994.
- [25] E.G. Maksimov and Y.I. Shilov. *Phys. — Usp.*, **42** :1121, 1999 and references therein.
- [26] R.J. Hemley and H.K. Mao. *Phys. Rev. Lett.*, **61** :857, 1988.
- [27] R.J. Hemley and H-K. Mao. *Elementary Processes in Dense Plasmas*. S. Ichimaru and S. Ogata (Addison-Welsey, Reading), 1995.
- [28] H.E. Lorenzana, I.F. Silvera, and K.A. Goettel. *Phys. Rev. Lett.*, **63** :2080, 1989.
- [29] J. Kohanoff, S. Scandolo, G.L. Chiarotti, and E.Tosatti. *Phys. Rev. Lett.*, **78** :2783, 1997.
- [30] K. Nagao and H. Nagara. *Phys. Rev. Lett*, **80** :548, 1998.
- [31] K. Nagao, T. Takezawa, and H. Nagara. *Phys. Rev. B.*, **59** :13741, 1999.
- [32] M. Stadele and R.M. Martin. *Phys. Rev. Lett*, **84** :6070, 2000.
- [33] L. Cui, N.H. Chen, and I.F. Silvera. *Phys. Rev. B.*, **51** :14987, 1995.
- [34] L.J. Zhang, Y.L. Niu, T. Cui, Y. Li, Y. Wang, Y.M. Ma, Z. He, and G.T. Zou. *J. Phys. : Condens. Matter.*, **18** :9917–9927, 2006.
- [35] J. Van Kranendonk. *J.Solid hydrogen : theory of the properties of solid H<sub>2</sub>,HD,D<sub>2</sub>*. Plenum, New York, 1983.
- [36] K.A. Johnson and N.W. Ashcroft. *Nature*, **403** :632–635, 2000.

- [37] P. Vinet, J.H. Rose, J. Ferrante, , and J.R.Smith. *J. Phys. C*, **1** :1941, 1989.
- [38] S. Ishmaev, I. Sadikov, A. Chernyskov, B. Vindryaevskii, A. Sukhoparov, A. Telepnev, and G. Kobelev. *Sov. Phys. JETP.*, **57** :228, 1983.
- [39] T.W. Barbee, A. Garcia, M.L. Cohen, and J.L. Martin. *Phys. Rev. Lett.*, **62** :1150, 1989.
- [40] M.P. Surh, T.W. Barbee, and C. Mailhot. *Phys. Rev. Lett.*, **70** :4090, 1993.
- [41] P. Hoenberg and W. Kohn. *Phys.Rev.*, **136** :B864–871, 1964.
- [42] N. David. Mermin. *Phys. Rev.*, **137** :A1441–1443, 1965.
- [43] D.C. Wallace. *Thermodynamics of Crystals*. Dover, New York, 1998.
- [44] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi. *Rev. Mod. Phys.*, **73** :515–56, 2001.
- [45] S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa. *Phys. Rev. Lett.*, **58** :1861–1864, 1987.
- [46] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, and S. Baroni. *Phys. Rev. B.*, **43** :7231, 1991.
- [47] E.D. Chisolm, S.D. Crockett, and D.C. Wallace. *Phys. Rev. B.*, **68** :104103, 2003.
- [48] P. Loubeyre, R. LeToullec, D. Hausermann, M. Hanfland, R. Hemley, H k. Mao, and L. Finger. *Nature(London)*, **383** :702, 1996.
- [49] M.S. Anderson and C.A. Swenson. *Phys. Rev. B.*, **10**(12) :5184–5191, 1974.
- [50] W.J. Nellis, A.C. Mitchell, M. van Thiel, G.J. Devine, R.J. Trainor, and N. Brown. *J. Chem. Phys.*, **79** :1480, 1983.
- [51] M.D. Knudson, D.L. Hanson, J.E. Bailey, C.A. Hall, J.R. Asay, and C. Deeney. *Phys. Rev. B.*, **69** :144209, 2004.
- [52] D.G. Hicks, T.R. Boehly, P.M. Celliers, J.H. Eggert, S.J. Moon, D.D. Meyerhofer, and G.W. Collins. *Phys. Rev. B.*, **79** :014112, 2009.
- [53] S.K. Grishechkin, S.K. Gruzdev, V.K. Gryaznov, M.V. Zhernokletov, R.I. Il'kaev, I.L. Iosilevskii, G.N. Kashintseva, S.I. Kirshanov, S.F. Manachkin, and V.B. Mintsev *et al. JETP. Lett.*, **80** :398–404, 2004.
- [54] P. Loubeyre, F. Occelli, , and R. LeToullec. *Nature(London)*, **416** :613, 2002.
- [55] W.J. Nellis, S.T. Weir, , and A.C. Mitchell. *Phys. Rev. B.*, **59** :3434, 1999.

- [56] P.M. Celliers, G.W. Collins, L.B. Da Silva, D.M. Gold, R. Cauble, R.J. Wallace, M.E. Foord, and B.A. Hammel. *Phys. Rev. Lett.*, **84** :5564, 2000.
- [57] E. Wigner and H.B. Huntington. *J. Chem. Phys.*, **3** :764, 1935.
- [58] G.E. Norman and A.N. Starostin. *High. Temp.*, **8** :413–38, 1970.
- [59] D. Saumon and G. Chabrier. *Phys. Rev. Lett.*, **62** :2397–4, 1989.
- [60] D. Beule, W. Ebeling, A. Förster, H. Juranek, S. Nagel, R. Redmer, and G. Röpke. *Phys. Rev. B*, **59** :14177, 1999.
- [61] S. Scandolo. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **100** :351–3, 2003.
- [62] S.A. Bonev, B. Militzer, and G. Galli. *Phys. Rev. B.*, **69** :014101, 2004.
- [63] D. Saumon and T. Guillot. *Astrophys. J.*, **609** :1170, 2004.
- [64] W.B. Hubbard. *Nature(London)*, **431** :32, 2004.
- [65] D. Saumon and G. Chabrier. *Phys. Rev. A.*, **46** :2084, 1992.
- [66] G.I. Kerley. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **6** :78, 1972.
- [67] M. Ross. *Phys. Rev. B*, **58** :669, 1998.
- [68] N.C. Holmes, M. Ross, and W.J. Nellis. *Phys. Rev. B.*, **52** :15835, 1995.
- [69] T.J. Lenosky, J.D. Kress, and L.A. Collins. *Phys. Rev. B.*, **56** :5164, 1997.
- [70] L. Collins, I. Kwon, J. Kress, N. Troullier, and D. Lynch. *Phys. Rev. E.*, **52** :6202, 1995.
- [71] L.A. Collins, S.R. Bickham, J.D. Kress, S. Mazevet, T.J. Lenosky, N.J. Troullier, and W. Windl. *Phys. Rev. B.*, **63** :184110, 2001.
- [72] V. Bezkrovniy, V.S. Filinov, D. Kremp, M. Bonitz, M. Schlanges, W.D. Kraeft, P.R. Levashov, and V.E. Fortov. *Phys. Rev. E.*, **70** :057401, 2004.
- [73] V.S. Filinov, P.R. Levashov, M. Bonitz, and V.E. Fortov. *Plasma. Phys. Rep.*, **31** :700, 2005.
- [74] J.T. Su and W.A. Goddard. *Phys. Rev. Lett.*, **99** :185003, 2007.
- [75] S. Galam and J.P. Hansen. *Phys. Rev. A*, **14** :816, 1976.
- [76] G. Chabrier and A.Y. Potekhin. *Phys. Rev. E.*, **58** :4941, 1998.
- [77] A.Y. Potekhin and G. Chabrier. *Contrib. Plasmas. Physics*, **50** :82–87, 2010.

- [78] S. Ichimaru, H. Iyetomi, and S. Tanaka. *Phys. Rep.*, **149** :91, 1987.
- [79] H.A. DeWitt, W. Slattery, and G. Chabrier. *Physica B*, **228** :158, 1996.
- [80] J.P. Hansen. *Phys. Rev. A.*, **8** :3097, 1973.
- [81] J.P. Hansen, G.M. Torrie, and P. Vieillefosse. *Phys. Rev. A.*, **16** :2153, 1977.
- [82] J. Kohanoff and J.P. Hansen. *Phys. Rev. E*, **54** :768, 1996.
- [83] G. Chabrier. *J. Phys. (Paris)*, **51** :1607, 1990.
- [84] N.W. Ashcroft. *Phys. Rev. Lett.*, **21** :1748–1799, 1968.
- [85] J. Vorberger, I. Tamblyn, B. Militzer, and S.A. Bonev. *Phys. Rev. B.*, **75** :024206, 2007.
- [86] E. Wigner. *Phys. Rev.*, **40** :749–59, 1932.
- [87] J. Kirkwood. *Phys. Rev.*, **44** :31–7, 1933.
- [88] P.H. Berens, D.H.J. Mackay, G.M. White, and K.R. Wilson. *J. Chem. Phys.*, **79** :2375–89, 1983.
- [89] E. Gregoryanz, A.F. Goncharov, K. Matsuishi, H.K. Mao, and R.J. Hemley. *Phys. Rev. Lett.*, **90** :175701, 2003.



## Comparaison de l'EoS *ab initio* avec les données expérimentales

### Sommaire

---

4.1	La vitesse du son dans le fluide moléculaire dense . . . . .	146
4.2	Calcul des courbes d'Hugoniot principales de H <sub>2</sub> et D <sub>2</sub> liquides à 19 K . . . . .	148
4.3	Calcul de la courbe de fusion de H <sub>2</sub> et D <sub>2</sub> . . . . .	154
4.4	Effet isotopique sur la courbe de fusion . . . . .	155
4.5	Calcul d'un chemin de compression isentropique . . . . .	158
4.6	Conclusion . . . . .	158

---

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit comment deux formes d'énergie libre, une pour le solide et une pour le liquide, permettent d'ajuster les calculs *ab initio*. Nous insistons sur le fait qu'aucune donnée expérimentale n'a été utilisée pour contraindre ces formes d'énergie libre. Nous allons maintenant comparer cette équation d'état *ab initio* avec les résultats expérimentaux pour valider sa précision. Les approximations inhérentes à la DFT (mauvaise estimation des forces à longue distance, sous-estimation du gap électronique) s'appliquant essentiellement dans le domaine thermodynamique de notre étude (avec comme principales conséquences une possible imprécision dans la description des phénomènes de dissociation et d'ionisation), la validation de la précision de cette



EoS sur des données expérimentales produites dans ce domaine devrait nous conforter sur sa précision dans un domaine thermodynamique plus large.

Ainsi, dans ce chapitre, nous allons comparer les résultats de notre équation d'état avec les principales mesures de grandeurs thermodynamiques disponibles pour l'hydrogène à haute pression dans la phase fluide :

- les mesures de vitesse du son dans le fluide moléculaire,
- les courbes d'Hugoniot principales de l'hydrogène et du deutérium liquides à 19 K,
- la courbe de fusion du solide moléculaire de H<sub>2</sub>.

Nous avons déjà montré dans le chapitre précédent que l'EoS en phase solide retrouvait correctement les points expérimentaux à 300 K. Nous allons montrer que les comparaisons en phase fluide sont également très satisfaisantes, bien qu'effectuées dans un domaine thermodynamique où les propriétés du matériau sont *a priori* décrites avec la moins bonne précision par la DFT comme nous l'avons évoqué précédemment.

## 4.1 La vitesse du son dans le fluide moléculaire dense

A partir de l'équation (3.52), l'énergie libre moléculaire est obtenue dans la limite où la fraction de dissociation tend vers 0. Nous allons tester cette énergie libre moléculaire sur des mesures de vitesse du son par spectroscopie Brillouin dans le fluide de H<sub>2</sub> entre 1 et 13 GPa et 293 et 526 K [1]. La vitesse du son adiabatique est calculée à partir de notre équation d'état en utilisant la formule

$$c_u = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_S}. \quad (4.1)$$

Sur la figure FIG.4.1, nous pouvons constater un très bon accord entre les vitesses du son calculées et expérimentales.

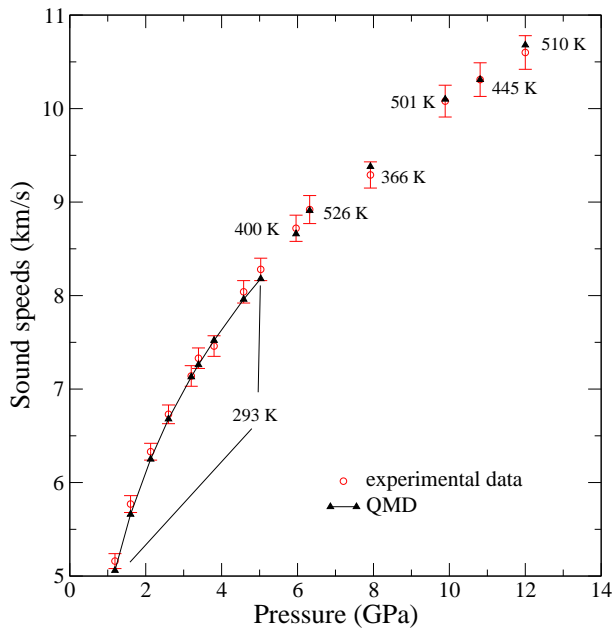


FIG. 4.1: Vitesse adiabatique du son dans du H<sub>2</sub> liquide en fonction de la pression à diverses températures. Les points expérimentaux et leurs barres d'erreur [1] indiqués en rouge sont comparés avec les valeurs calculées issues de notre équation d'état.

## 4.2 Calcul des courbes d'Hugoniot principales de H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub> liquides à 19 K

Les mesures dynamiques de vitesses dans des expériences de génération de chocs dans des matériaux plans fournit une mesure absolue de l'équation d'état dans un fluide dense. En particulier, le taux de compression en fonction de la pression, qu'on nomme courbe d'Hugoniot, est un résultat significatif. L'Hugoniot décrit les états finaux possibles  $(\rho, P, E)$  de la matière soumise à une compression par choc, selon l'équation d'Hugoniot :

$$E - E_0 = \frac{1}{2}(P + P_0)\left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho}\right) \quad (4.2)$$

à partir des condition initiales  $(\rho_0, P_0, E_0)$ .

Des expériences et des mesures très précises de chocs plans ont été réalisés sur des cibles cryogéniques de H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub> avec un canon à gaz [2, 3]. Ces points d'Hugoniot expérimentaux sont comparés sur les figures FIG.4.2(a) et (b) aux courbes d'Hugoniot calculées à partir des mêmes conditions initiales avec notre équation d'état et une équation d'état chimique (Kerley [4]). Dans ce domaine de pressions, les deux fluides sont moléculaires, avec une fraction de dissociation négligeable. Nous pouvons observer un bon accord entre les points expérimentaux et nos calculs dans le diagramme  $P(\rho/\rho_0)$ , même si les courbes d'Hugoniot issues de l'équation d'état de Kerley ajustent mieux l'expérience. Ceci n'est guère surprenant dans la mesure où les paramètres de l'EoS de Kerley ont été ajustés sur ces points expérimentaux. Ainsi, dans le diagramme  $P(T)$ , l'accord est nettement moins bon, et met en évidence une dissociation trop rapide en température dans les simulations *ab initio*. A pression constante, nous observons une différence de compressibilité entre les courbes d'Hugoniot de H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub>, car les densités initiales d'équilibre sont différentes, à cause de la différence d'énergie de point zéro entre les deux isotopes. Cette différence sur les volumes d'équilibre a un impact plus fort sur le taux de compressibilité que la différence d'EoS entre les deux isotopes, qui est beaucoup plus faible à volume identique.

Durant les dix dernières années, la courbe d'Hugoniot du D<sub>2</sub> cryogénique a pu être progressivement mesurée jusqu'à 200 GPa grâce à diverses techniques expérimentales. Les données les plus récentes obtenues par compression laser [5] (qui devront probablement être corrigées si on se base sur la nouvelle équation d'état du quartz [6]), par compression par explosifs [7–9], et par compression par Z-pinch [6] sont comparées sur les figures FIG.4.3(a) et (b) à l'Hugoniot calculée à partir de notre EoS. Au dessus de 20 GPa, l'Hugoniot explore un régime allant du fluide moléculaire au plasma dissocié. La courbe générée par notre EoS est en très bon accord avec l'ensemble de ces points expérimentaux, à l'exception des points issus des expériences sur le laser NOVA [10, 11]. Les prédictions des principaux modèles chimiques (Kerley [4], le modèle de Ross [12], le modèle SCVH [13] et le modèle FVT [14]) ont également été tracées. Comme nous l'avons déjà évoqué, ces modèles chimiques prédisent un taux de compressibilité à haute pression plus important que celui constaté expérimentalement. L'Hugoniot de Kerley, qui semble être en meilleur accord avec les expériences, tend plus lentement vers la limite de compression d'un gaz idéal ( $\rho/\rho_0 = 4$ ) au dessus de 120 GPa. Ainsi, si tous les modèles chimiques convergent dans le domaine du fluide purement moléculaire, ils donnent tous des taux de compressibilité maximum différents. Ceci illustre bien la difficulté de décrire correctement la transition du fluide moléculaire vers la phase plasma.

Plusieurs calculs *ab initio* de l'Hugoniot principale du D<sub>2</sub> ont été réalisés par le passé. On peut constater sur les figures FIG.4.4(a) et (b) que notre EoS est en très bon accord avec ces calculs. Il subsiste néanmoins des différences qui sont essentiellement dues à la forme fonctionnelle utilisée et au traitement des corrections quantiques. Nous considérons que notre approche apporte un progrès par rapport aux précédents calculs sur ces deux points. En outre, la forme d'énergie libre que nous avons construite nous permet de calculer la différence isotopique sur l'EoS de l'hydrogène dense. L'influence des corrections quantiques sur l'Hugoniot principale de l'hydrogène près de son taux de compressibilité maximal est tracée dans l'insert de la figure FIG.4.4(a). Les courbes d'Hugoniot de H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub> sont générées à partir du même volume molaire (23.57 cm<sup>3</sup>/mol) à 300 K, qui sont les conditions expérimentales d'une expérience de compression par laser sur une cible pré-comprimée [18]. Une différence de taux de compressibilité est constatée entre les deux isotopes, essentiellement due à la différence d'énergie initiale entre H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub>.

Nous avons finalement comparé les résultats de notre EoS aux données expérimentales

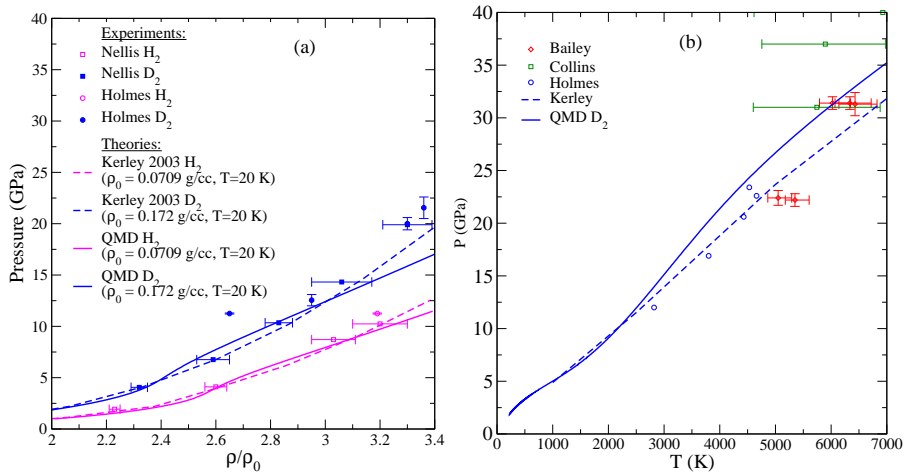


FIG. 4.2: (a) Hugoniots principales de H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub> dans le fluide moléculaire. La pression est tracée en fonction du taux de compression. Les prédictions issues de notre EoS, en traits pleins, sont comparées aux données expérimentales [2, 3]. Les lignes en pointillés représentent les mêmes Hugoniots obtenus à partir d'une table SESAME [4]. (b) Même comparaison que dans la figure précédente mais dans le diagramme P(T). Les mesures de température les plus récentes sont indiquées avec leurs barres d'erreur : Z-pinch (diamants [16]), laser (carrés verts [17]), canon à gaz (ronds bleus [3])

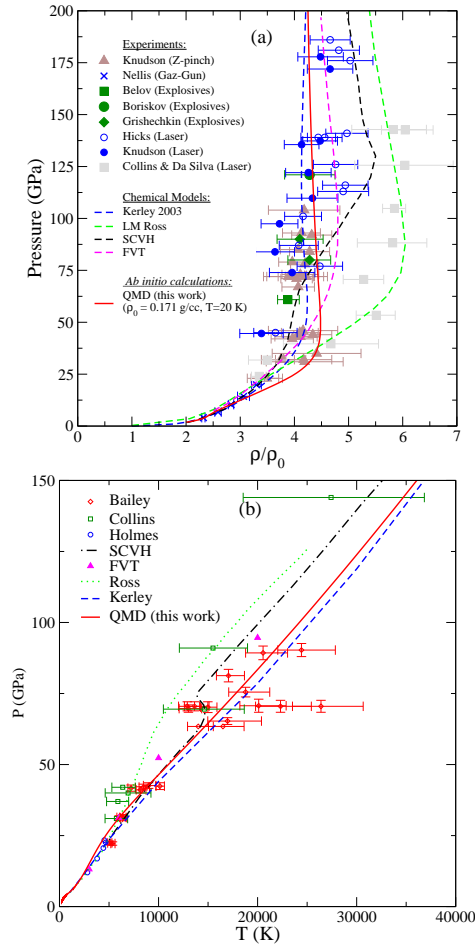


FIG. 4.3: (a) Comparaison entre les données expérimentales et plusieurs calculs de l'Hugoniot principale du  $D_2$  à haute pression. Les points expérimentaux sont représentés par des symboles avec leurs barres d'erreur : Z-machine (triangles [15]), canon à Gaz (croix [2]), Explosifs (carrés verts [7], cercles verts [8], losanges verts [9]), chocs par laser (carrés gris [10, 11], cercles vides [5], cercles pleins bleus [6]). L'Hugoniot issue de notre EoS, en trait plein, est comparée aux prédictions issues de divers modèles chimiques : Kerley [4], Ross [12], Saumon-Chabrier-van Horn [13], FVT [14]. (b) Même comparaison que dans la figure précédente mais dans le diagramme  $P(T)$ . Les mesures de température les plus récentes sont indiquées avec leurs barres d'erreur : Z-pinch (diamants [16]), laser (carrés verts [17]), canon à gaz (ronds bleus [3]).

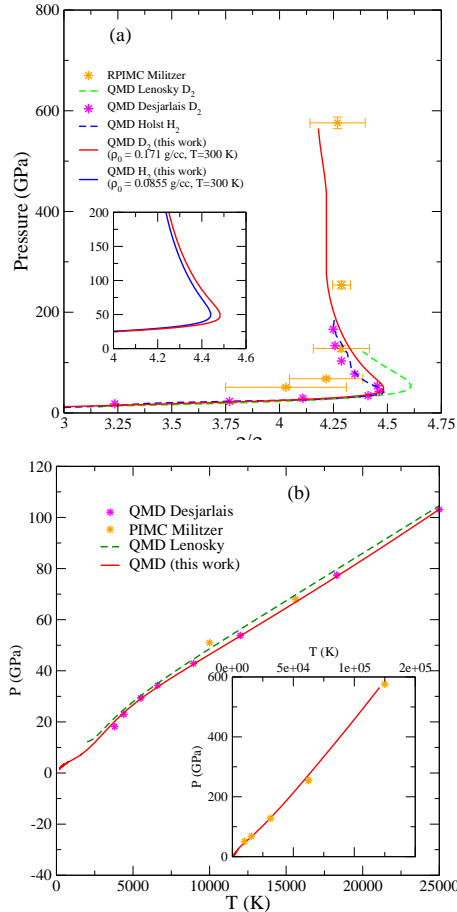


FIG. 4.4: (a) Comparaison entre les différents calculs *ab initio* de l'Hugoniot principale du  $D_2$  : la courbe issue de notre EoS, les points calculés par PIMC [19] et QMD [20–22] ; en insertion : la différence isotopique sur le taux de compression entre  $H_2$  et  $D_2$  le long d'Hugoniots avec des volumes initiaux identiques à 300 K. (b) Même comparaison que la figure précédente dans le diagramme  $P(T)$  ; en insertion : la comparaison avec les calculs PIMC jusqu'à 125 000 K.

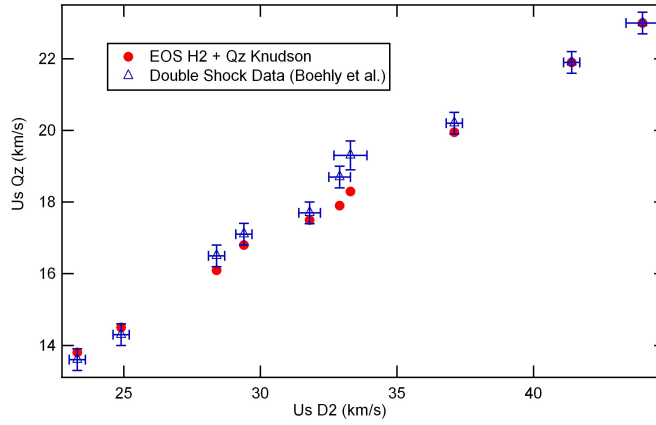


FIG. 4.5: Vitesses du son dans le quartz et dans le  $D_2$  mesurées dans l'expérience de double chocs de Boehly *et al.* [23], comparées aux calculs issus de notre modèle. Pour l'équation d'état du quartz, nous avons utilisé la nouvelle EoS de Kundson et Desjarlais [6].

de double chocs générés par laser [23]. Même si cette expérience ne constitue pas une mesure directe de l'équation d'état, dans la mesure où il est nécessaire de connaître également avec précision l'équation d'état du matériau transmettant le deuxième choc (ici le quartz), la synchronisation des chocs multiples est un élément important en fusion par confinement inertiel (FCI), comme nous le montrerons dans la deuxième partie de ce mémoire. Nous avons ainsi utilisé comme équation d'état du quartz l'équation d'état la plus précise disponible aujourd'hui, réalisée également grâce à des calculs *ab initio* [6]. On peut constater sur la figure FIG.4.5 que les résultats issus de notre modèle sont en très bon accord avec les points expérimentaux.

Une comparaison avec les résultats de chocs multiples obtenus sur la machine Z-pinch [15] aurait également pu être réalisée, mais au vu de la complexité de la simulation (qui doit reproduire exactement la chronométrie des chocs de l'expérience) ainsi que la nécessité d'avoir la bonne équation d'état de tous les matériaux transmetteurs (ici le quartz, le saphir et l'aluminium), nous n'avons pas souhaité aller plus loin dans cette analyse, le calcul de double choc précédent nous donnant déjà une très bonne indication sur la fiabilité de notre EoS.



### 4.3 Calcul de la courbe de fusion de H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub>.

Le calcul de la courbe de fusion constitue un test sensible des modèles d'énergie libre des phases solide et liquide. En utilisant les formes fonctionnelles de ces énergies libres, nous pouvons calculer la courbe de fusion de l'hydrogène qui est le lieu où les enthalpies libres de Gibbs des deux phases sont égales. La courbe de fusion ainsi calculée présente un maximum et peut être correctement paramétrisée par une forme fonctionnelle de Kechin [24],

$$T_m = T_0(1 + P/a)^b \exp(cP), \quad (4.3)$$

où  $T_m$  est donnée en K, P en GPa,  $T_0=4.85266$  K,  $a=0.0228677$  GPa,  $b=0.747862$  et  $c=0.00982657$  pour l'hydrogène. L'extrapolation de la courbe de fusion à partir de points expérimentaux mesurés jusqu'à 20 GPa [25] suggère que la courbe de fusion de l'hydrogène pourrait atteindre un maximum autour de 1100 K et 120 GPa. Des mesures postérieures ont étendu la courbe de fusion à des pressions plus élevées, et confirment l'existence de ce maximum [25–28]. Ces points expérimentaux sont comparés à notre courbe de fusion *ab initio* sur la figure FIG.4.6, et on peut constater que l'accord est très bon. Il faut rappeler que la mesure des points de fusion de l'hydrogène au-dessus de 500 K est difficile et que la précision des résultats fait toujours débat [29]. Une courbe de fusion a été calculée par QMD [30] en utilisant la méthode de l'interface (la boîte de simulation est divisée en une partie solide et liquide qu'on fait évoluer à P et T constants) et l'approximation GGA pour la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Ce calcul prédit également l'existence d'un maximum de la courbe de fusion autour de 90 GPa et 900 K. Nous avons également comparé cette courbe à la notre sur la figure FIG.4.6, et nous pouvons voir qu'elles sont relativement semblables, avec une différence notable sur la température du sommet de la courbe. Bien que les deux calculs sont basés sur la QMD avec la même fonctionnelle d'échange et de corrélation, plusieurs différences peuvent expliquer cet écart. D'un côté, la méthode de l'interface peut souffrir d'effets de taille de boîte finie, difficiles à quantifier, mais ne nécessite pas de connaître l'énergie libre du système. D'un autre côté, la méthode basée sur l'énergie libre peut comporter des incertitudes provenant de la forme fonctionnelle choisie. La méthode de l'interface prend en compte les effets anharmoniques alors qu'ils sont absents de la description du solide dans notre modèle. Enfin, la méthode de

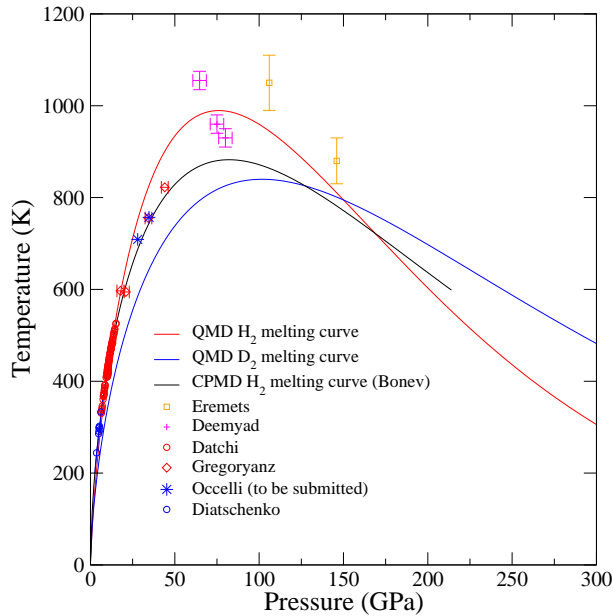


FIG. 4.6: Courbes de fusion de l'hydrogène et du deutérium, obtenues à partir de la comparaison des enthalpies libres des phases solide et liquide. Les symboles représentent divers points expérimentaux [25–28, 31]. La courbe de fusion en trait plein noir a été déterminée par la méthode de l'interface en QMD [30].

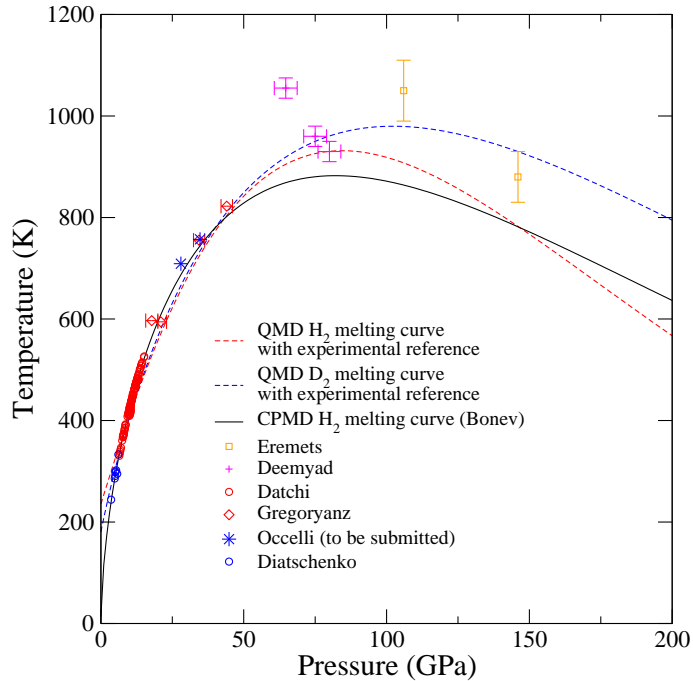
l'interface ne tient pas compte des corrections quantiques sur le mouvement des noyaux, corrections importantes à des températures inférieures à 1000 K. Nous verrons plus loin que l'inclusion de ces corrections quantiques met en évidence une différence isotopique importante entre les courbes de fusion de l'hydrogène et du deutérium, différence aussi importante que celle qu'on observe entre notre courbe et celle réalisée par la méthode de l'interface.

#### 4.4 Effet isotopique sur la courbe de fusion

La prise en compte des corrections quantiques nucléaires dans l'énergie libre du solide et du liquide nous permet de mettre en évidence une différence isotopique sur la courbe de fusion du solide moléculaire. La courbe de fusion calculée pour le deutérium est également paramétrisée par la forme fonctionnelle de Kechin avec les paramètres sui-

vants :  $T_0=10.529$  K,  $a =0.0350601$  GPa,  $b=0.647859$ , et  $c=0.0065481$ . La courbe de fusion de  $D_2$  est comparée sur les figures FIG.4.6 et 4.7 à la courbe de fusion de  $H_2$ . Une différence isotopique importante est observée, faisant apparaître une caractéristique inattendue. A basse pression, la température de fusion du  $D_2$  est inférieure à celle du  $H_2$ , en accord avec la prédiction initiale basée sur l'interaction de paire entre molécules [32]. Mais au dessus de 120 GPa, les deux courbes de fusion se croisent et le solide de  $D_2$  fond à une température plus élevée que le solide de  $H_2$ . Cette inversion isotopique sur la courbe de fusion pourrait être liée à une dissociation plus tardive de  $D_2$  par rapport à  $H_2$ .

Il faut préciser à ce stade que l'estimation de cet effet isotopique est semi-quantitative, en particulier dans la partie fluide car les contributions quantiques sont très approximatives. En effet, le calcul de la courbe de fusion par la méthode de l'énergie libre de Gibbs est très sensible aux incertitudes sur les énergies libres dans les phases solide et liquide. De ce fait, un calcul très précis de l'effet isotopique sur la courbe de fusion de l'hydrogène nécessiterait probablement un traitement plus complet des corrections quantiques dans la phase liquide moléculaire. Comme nous l'avons montré précédemment, les corrections quantiques sont calculées avec précision dans la phase plasma par le terme de Wigner-Kirkwood au dessus de 400 K. Mais ce terme est une correction au premier ordre de l'énergie libre classique, valable uniquement si la température est très supérieure à la température caractéristique de la vibration quantique des noyaux. Or la température de vibration (ou de Debye) caractéristique de la molécule de  $H_2 \simeq 6000$  K, très supérieure à la température maximale de la courbe de fusion. Nous avons donc émis l'hypothèse que la correction quantique dans le fluide moléculaire est essentiellement due à cette vibration intra-moléculaire, avec une fréquence de vibration indépendante de la densité et de la température, avec un rapport de  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  entre  $H_2$  et  $D_2$ . Avec cette approximation, nous avons un bon accord de la courbe de fusion de  $H_2$  avec les points expérimentaux jusqu'à 800 K, mais avec une légère surrestimation de la température maximale de fusion. C'est pourquoi l'estimation de cet effet isotopique ne peut être que semi-quantitative, le point important étant que les deux courbes de fusion se croisent. Nous pouvons par ailleurs améliorer l'accord entre nos calculs et les points expérimentaux de la manière suivante. Dans notre modèle, nous calculons une constante d'énergie libre  $d_0$  (voir l'équation (3.53)). Nous avons choisi de calculer cette constante pour obtenir la même énergie libre


 FIG. 4.7: Courbes de fusion de  $H_2$  et  $D_2$  ajustées sur les points expérimentaux.

que celle calculée par Morales [33] dans la phase plasma, ce qui fait que notre modèle est complètement *ab initio*, sans aucun paramètre ajusté sur l'expérience. Mais nous pouvons également ajuster cette constante pour retrouver des points de fusion expérimentaux à basse température tels que celui de Datchi [25] à 371.8 K pour  $H_2$  et celui de Diatschenko [31] à 372.5 K pour  $D_2$ . Ceci nous donne deux valeurs différentes de cette constante pour  $H_2$  ( $d_0 = -0.488117$ ) et  $D_2$  ( $d_0 = -0.195253$ ). L'ajustement de cette constante sur les points expérimentaux permet de compenser l'approximation de la correction quantique dans le fluide moléculaire. Nous calculons ainsi deux nouvelles courbes de fusion qui sont maintenant en très bon accord avec les points expérimentaux de  $H_2$  et  $D_2$  (voir figure FIG.4.7). Nous constatons encore que les deux courbes de fusion se croisent, même si l'effet isotopique en dessous de 100 GPa est plus faible que lorsque la constante  $d_0$  n'est pas ajustée sur l'expérience.

## 4.5 Calcul d'un chemin de compression isentropique

Notre EoS nous donnant accès à l'énergie libre dans toutes les phases du matériau, nous pouvons calculer des chemins de compression isentropique qui pourront être utiles pour dimensionner des expériences de compression dynamique. Ainsi, on peut voir sur la figure FIG.4.8 un chemin de compression isentropique du deutérium partant du solide à 6 GPa et 300 K pour atteindre une densité de 10 g/cm<sup>3</sup> (soit environ 7000 GPa). La température le long de l'isentrope est donnée par la formule :

$$T = T_0 \exp \left[ - \int_{V_0}^V \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_V dV \right], \quad (4.4)$$

où  $T_0$  et  $V_0$  sont la température et le volume initiaux. Comme on peut le constater sur la figure FIG.4.8, le chemin de compression isentropique calculé dans le diagramme  $P(T)$  est très différent de celui calculé à partir de la table de Kerley [4]. Ceci est probablement dû au fait qu'il n'y a pas de transition solide-liquide en dessous de 3000 K dans le modèle de Kerley. L'augmentation de température est très faible le long de ce chemin. De ce fait, si une expérience de compression isentropique de l'hydrogène pouvait être dimensionnée, un domaine encore inconnu du diagramme de phase pourrait être exploré. Nos calculs mettent également en évidence une forte discontinuité du chemin sur la courbe de fusion, qui devrait pouvoir être observée.

## 4.6 Conclusion

En conclusion de ce chapitre, nous avons réussi à construire une EoS multi-phase des isotopes de l'hydrogène entièrement *ab initio*, qui tient compte du mouvement quantique de point zéro des noyaux. Elle couvre un large domaine thermodynamique de l'hydrogène, allant du solide à  $T = 0$  K jusqu'au plasma dense. Nous avons donné des expressions de l'énergie libre aussi bien en phase solide que fluide. La précision de cette EoS a été testée sur la plupart des données expérimentales disponibles aujourd'hui pour l'hydrogène dense, et les comparaisons sont très satisfaisantes.

La cohérence de notre approche sur le domaine thermodynamique étudié (0.2 g/cm<sup>3</sup>

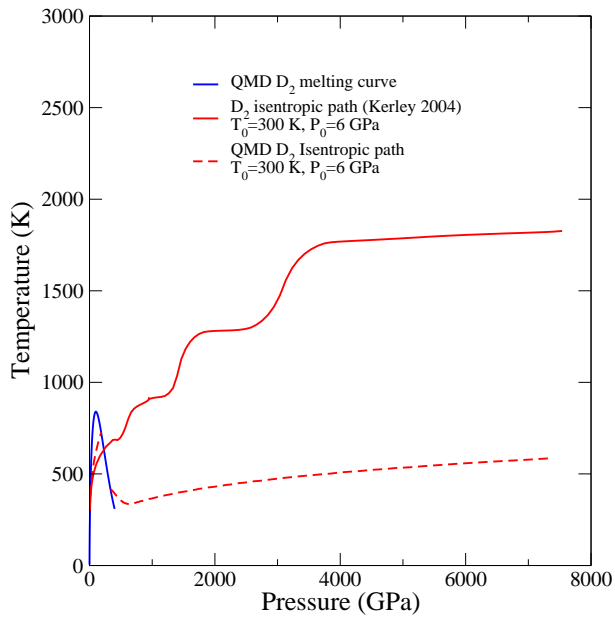


FIG. 4.8: Chemin de compression isentropique dans le  $D_2$  liquide obtenu à partir de notre équation d'état, comparé au chemin obtenu à partir de la table de Kerley [4].

$\leq \rho \leq 5 \text{ g/cm}^3$ ,  $0 \leq T \leq 125\,000 \text{ K}$ ) et la validation expérimentale de notre EoS sur un domaine expérimental relativement restreint nous donne une certaine confiance sur son extension dans un domaine encore inaccessible par l'expérience. Nous allons maintenant nous intéresser à son application dans l'étude de l'implosion de cibles pour la fusion par confinement inertiel (FCI).

## Bibliographie

- [1] K. Matsuishi, E. Gregoryanz, H. k. Mao, and R. Hemley. *J. Chem. Phys.*, **118** :10683, 2003.
- [2] W.J. Nellis, A.C. Mitchell, M. van Thiel, G.J. Devine, R.J. Trainor, and N. Brown. *J. Chem. Phys.*, **79** :1480, 1983.
- [3] N.C. Holmes, M. Ross, and W.J. Nellis. *Phys. Rev. B.*, **52** :15835, 1995.
- [4] G.I. Kerley. *Tech. Rep. SAND2003-3613*. Sandia national laboratories, 2003.
- [5] D.G. Hicks, T.R. Boehly, P.M. Celliers, J.H. Eggert, S.J. Moon, D.D. Meyerhofer, and G.W. Collins. *Phys. Rev. B.*, **79** :014112, 2009.
- [6] M. Knudson and M.P. Desjarlais. *Phys. Rev. Lett.*, **103** :225501, 2009.
- [7] S.I. Belov, G V. Boriskov, and A.I. Bykov *et al.* *JETP. Lett.*, **76** :433, 2002.
- [8] G.V. Boriskov, A.I. Bykov, R.I. Il'kaev, V.D. Selemir, G.V. Simakov, R.F. Trunin, V.D. Urlin, V.E. Fortov, and A.N. Shuikin. *Dolk. Phys.*, **48** :553, 2003.
- [9] S.K. Grishechkin, S.K. Gruzdev, V.K. Gryaznov, M.V. Zhernokletov, R.I. Il'kaev, I.L. Iosilevskii, G.N. Kashintseva, S.I. Kirshanov, S.F. Manachkin, and V.B. Mintsev *et al.* *JETP. Lett.*, **80** :398–404, 2004.
- [10] L.B. Da Silva, P. Celliers, G.W. Collins, K.S. Budil, N.C. Holmes, T.W. Barbee Jr., B.A. Hammel, J.D. Kilkenny, R.J. Wallace, M. Ross, R. Cauble, A. Ng, and G.L.B. Chiu. *Phys. Rev. Lett.*, **78** :483, 1997.
- [11] G. Collins, L. DaSilva, P. Celliers, D. Gold, M. Foord, R. Wallace, A. Ng, S. Weber, K. Budil, and R. Cauble. *Science*, **281** :1178, 1998.
- [12] M. Ross. *Phys. Rev. B*, **58** :669, 1998.



- [13] D. Saumon, G. Chabrier, and H.M. Van Horn. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, **99** :713, 1995.
- [14] H. Juranek and R. Redmer. *J. Chem. Phys.*, **112** :3780, 2000.
- [15] M.D. Knudson, D.L. Hanson, J.E. Bailey, C.A. Hall, J.R. Asay, and C. Deeney. *Phys. Rev. B.*, **69** :144209, 2004.
- [16] J.E. Bailey, M.D. Knudson, A.L. Carlson, G.S. Dunham, M.P. Desjarlais, D.L. Hanson, and J.R. Asay. *Phys. Rev. B*, **78**(14) :144107, 2008.
- [17] L.A. Collins, S.R. Bickham, J.D. Kress, S. Mazevet, T.J. Lenosky, N.J. Troullier, and W. Windl. *Phys. Rev. B.*, **63** :184110, 2001.
- [18] P. Loubeyre *et al.* *High Press. Res.*, **24** :25, 2004.
- [19] B. Militzer and D.M. Ceperley. *Phys. Rev. Lett.*, **85** :1890, 2000.
- [20] T.J. Lenosky, S.R. Bickham, J.D. Kress, and L.A. Collins. *Phys. Rev. B.*, **61** :1, 2000.
- [21] M.P. Desjarlais. *Phys. Rev. B.*, **68** :064204, 2003.
- [22] B. Holst, R. Redmer, and M.P. Desjarlais. *Phys. Rev. B.*, **77** :184201, 2008.
- [23] T.R. Boehly *et al.* *Phys. Plasmas*, **11**(L49), 2004.
- [24] V. Kechin. *J. Phys. Condens. Matter*, **7** :531, 1995.
- [25] F. Datchi, P. Loubeyre, and R. LeToullec. *Phys. Rev. B.*, **61** :6535–6546, 2000.
- [26] E. Gregoryanz, A.F. Goncharov, K. Matsuishi, H.K. Mao, and R.J. Hemley. *Phys. Rev. Lett.*, **90** :175701, 2003.
- [27] S. Deemyad and I.F. Silvera. *Phys. Rev. Lett.*, **100** :155701, 2008.
- [28] M.I. Eremets and I.A. Trojan. *Pis'ma. v. ZhETF*, **89** :iss.4, pp.198–203, 2009.
- [29] A. Goncharov, R.J. Hemley, and E. Gregoryanz. *Phys. Rev. Lett*, **102** :149601, 2009.
- [30] S.A. Bonev, E. Schwegler, T. Ogitsu, and G. Galli. *Nature*, **431**, 2004.
- [31] V. Diatschenko, C.W. Chu, D.H. Liebenberg, D.A. Young, M. Ross, and R.L. Mills. *Phys. Rev. B.*, **32** :381–389, 1985.
- [32] P. Loubeyre and J.P. Hansen. *Phys. Lett.*, **80** :181, 1980.
- [33] M.A. Morales, C. Pierleoni, and D. Ceperley. *Cond. Mat.*, 2009.

## **Deuxième partie**

# **Application à la fusion par confinement inertiel**



# Introduction

Après avoir présenté dans la partie précédente la construction d'une table d'équation d'état de l'hydrogène qui améliore la description du matériau dans la WDM par rapport aux modèles existants, nous allons nous intéresser à son application à la fusion par confinement inertiel (ou FCI).

La fusion nucléaire est la réaction où les noyaux de deux éléments légers se combinent pour former un noyau plus lourd. Cette réaction exothermique est la source d'énergie des étoiles. En 1952, la production d'énergie de fusion a été réalisée pour la première fois sur terre par l'explosion d'une bombe thermonucléaire, utilisant des réactions de fusion de deutérium et de tritium. Depuis cette date, de nombreux travaux de recherche ont été menés pour contrôler les réactions de fusion thermonucléaire dans le but de produire de l'énergie, et de tirer partie de l'immensité des ressources disponibles (l'océan contient 1 noyau de deutérium pour environ 6 000 noyaux d'hydrogène).

Deux approches ont été retenues pour réaliser la fusion thermonucléaire contrôlée du deutérium et du tritium :

- la fusion par confinement magnétique (ou FCM), qui consiste à confiner sur un temps très long (plusieurs centaines de secondes) un plasma de faible densité au moyen de champs magnétiques très puissants ;
- la fusion par confinement inertiel (ou FCI), qui consiste à confiner sur un temps très court (quelques picosecondes) un plasma très dense (plusieurs centaines de fois la densité du solide)

Le principe de la FCI [1] consiste à imploser par rayonnement laser une microbille contenant un mélange de deutérium et de tritium de manière à atteindre les conditions de densité et de température nécessaires à l'allumage et à la combustion thermonucléaire. La surface externe de la cible est ablatée par le rayonnement, et exerce par effet fusée une poussée centripète sur le combustible. Lorsque le rayonnement s'arrête, la cible continue à imploser en vol libre et décélère peu à peu. La température au centre de la cible augmente au fur et à mesure du passage des chocs et forme progressivement un point chaud central. Les réactions de fusion amorcées dans ce point chaud central se propagent à tout le combustible, en produisant plus d'énergie de fusion que d'énergie laser initialement fournie.

D'un point de vue pratique, plusieurs solutions technologiques sont envisagées pour comprimer et allumer la cible. Le point chaud peut être aussi bien créé par les ondes de choc générées par le rayonnement, que par une source d'énergie externe : on parle dans ce cas là d'allumage rapide [2]. Deux types de rayonnement peuvent également être envisagés : l'ablation par le rayonnement laser (attaque directe) ou par le rayonnement X produit par l'interaction du laser avec une cavité en or (attaque indirecte) [3, 4]. Le choix de la géométrie sphérique s'est imposée dans la communauté suite aux travaux de Nuckolls [5], qui a montré qu'on pouvait atteindre dans cette configuration les conditions d'allumage tout en minimisant l'énergie à investir. Pour espérer des gains élevés, deux conditions sont alors requises [5–9] :

- la majeure partie du combustible doit être comprimée à des densités très élevées de manière quasi-isentropique permettant d'optimiser le travail de compression nécessaire à l'implosion ;
- une petite partie du combustible est chauffée à de très hautes températures et amorce la combustion thermonucléaire du combustible fortement comprimé.

La recherche du seuil d'allumage, c'est à dire de l'énergie cinétique minimale pour que les réactions de fusion amorcées dans le point chaud central se propagent à tout le combustible, a été l'objet d'un travail de recherche intense [7, 8, 10–12], aboutissant au consensus général que cette énergie seuil, pour une cible creuse, peut être déterminée à partir de la vitesse d'implosion et du paramètre isentropique  $\alpha$  [12–19], défini comme le

rapport de la pression dans le combustible sur la pression de Fermi.

Dans la suite de cette partie, nous allons décrire l'ensemble des critères nécessaires à l'allumage et la combustion d'une cible, conditionnant ainsi son dimensionnement, puis le modèle d'implosion de la FCI, et nous montrerons qu'ils sont dépendants de l'EoS utilisée. Nous testerons ainsi la sensibilité à l'EoS de deux schémas d'allumage différents (allumage découplé type allumage rapide ou par choc, et schéma auto-allumant) en utilisant l'EoS SESAME et notre EoS.



## Bibliographie

- [1] S. Atzeni and J. Meyer-Ter-Vehn. *The physics of inertial fusion*. Clarendon Press, Oxford, 2004.
- [2] M. Tabak, J. Hammer, M.E. Glinsky, W.L. Kruer, S.C. Wilks, J. Woodworth, E.M. Campbell, and M.D. Perry. Ignition and high gain with ultrapowerfull lasers. *Phys. Plasmas*, **1** :1626, 1993.
- [3] J. Lindl. Development of the indirect-drive approach to inertial confinement fusion and the target physics basis for ignition and gain. *Phys. Plasmas*, **2** :3933, 1995.
- [4] J. Lindl. The physics basis for ignition using indirect-drive targets on the national ignition facility. *Phys. Plasmas*, **11** :339, 2004.
- [5] J. Nuckols, L. Wood, A. Thiessen, and G. Zimmerman. Laser compression of matter to super-high densities : thermonuclear(ctr) applications. *Nature*, **239** :139, 1972.
- [6] K.A. Brueckner and S. Jorna. Laser-driven fusion. *Rev. Mod. Phys*, **46** :325, 1974.
- [7] R.E. Kidder. *Nuc. Fusion*, **16** :3, 1976.
- [8] R.E. Kidder. Energy gain of laser-compressed pellet : a simple model calculation. *Nuc. Fusion*, **16** :405, 1976.
- [9] R.E. Kidder. Laser-driven isentropic hollw-shell implosions : the problem of ignition. *Nuc. Fusion*, **19** :223, 1979.
- [10] S.E. Bodner. Critical elements of high gain laser fusion. *J. Fusion Energy*, **1** :221, 1981.
- [11] G.S. Frasley, E.J. Linnebur, R.J. Mason, and R.L. Morse. Thermonuclear burn characteristics of compressed deuterium-tritium microspheres. *Phys. Fluids*, **17** :474, 1974.



- 
- [12] W.K. Levedhal and J.D. Lindl. *Nucl. Fusion*, **37** :165, 1997.
- [13] A.R. Piriz. *Fusion Eng. Des.*, **32 & 33** :561, 1996.
- [14] M.M. Basko. On the scaling of the energy gain icf targets. *Nucl. Fusion*, **35** :87, 1995.
- [15] M.M. Basko and J. Johner. Ignition energy scaling of inertial confinement fusion targets. *Nucl. Fusion*, **38** :1779, 1998.
- [16] M.C. Hermann, M. Tabak, and J.D. Lindl. A generalized scaling law for the ignition energy of inertial confinement fusion capsules. *Nucl. Fusion*, **41** :99, 2001.
- [17] M.C. Hermann, M. Tabak, and J.D. Lindl. Ignition scaling laws and their application to capsule design. *Phys. Plasmas*, **8** :2296, 2001.
- [18] A. Kemp, J. Meyer ter Vehn, and S. Atzeni. Stagnation pressure of imploding shells and ignition energy scaling of inertial confinement fusion targets. *Phys. Rev. Lett.*, **86** :3336, 2001.
- [19] R. Betti, K. Anderson, V.N. Goncharov, R.L. McCrory, D.D. Meyerhofer, S. Skupsky, and R.P.J. Town. Deceleration phase of inertial confinement fusion implosions. *Phys. Plasmas*, **9** :2277, 2002.

## La physique de l'allumage d'une cible en FCI

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>La production d'énergie thermonucléaire en FCI . . . . .</b>	<b>172</b>
<b>5.2</b>	<b>Conditions d'allumage . . . . .</b>	<b>182</b>
<b>5.3</b>	<b>Combustion : modèle du point chaud central . . . . .</b>	<b>192</b>
<b>5.4</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>205</b>

---

Tout au long de ce chapitre, les formules seront données dans le système d'unités CGS habituellement utilisé en FCI (cm-K-s-erg-A), avec  $1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$ . Les constantes que nous utiliserons, exprimées dans ce système, sont regroupées dans le tableau TAB.5.1.

$c$	$2.99792458 \times 10^{10}$	cm/s
$h$	$6.62606876 \times 10^{-27}$	erg.s
$\mu_0$	$4\pi 10^{-2}$	$\text{g.cm/A}^2.\text{s}^2$
$\varepsilon_0$	$1/\mu_0 c^2$	$\text{A}^2.\text{s}^4/\text{g.cm}^2$
$k_B$	$1.3806505 \times 10^{-16}$	erg/K
$q_e$	$1.60217653 \times 10^{-19}$	C
$m_e$	$9.1093826 \times 10^{-28}$	g
$\sigma_s$	$5.67 \times 10^{-5}$	$\text{erg/s.cm}^2.\text{K}^4$
$u$	$1.66054 \times 10^{-24}$	g

TAB. 5.1: Valeurs des constantes fondamentales dans le système d'unités CGS.

Les modèles présentés dans ce chapitre sont largement inspirés du rapport interne

CEA de Laurent Videau [1], qui s'appuie lui-même sur les publications de Nuckols *et al.* [2], Brueckner et Jordana [3], Meyer Ter Vehn [4], Daustray et Watteau [5], Lindl [6], Bayer et Juraszek [7] et Atzeni et Meyer Ter Vehn [8].

## 5.1 La production d'énergie thermonucléaire en FCI

### 5.1.1 Choix du combustible

Le mécanisme par lequel de l'énergie nucléaire est rendue disponible se comprend immédiatement à l'examen de la figure FIG.5.1, qui représente, pour différents noyaux, l'énergie de liaison par nucléon en fonction du nombre de nucléons de l'élément considéré. L'énergie maximale, donc la plus grande stabilité, est obtenue pour le fer. Pour de plus grand nombres de nucléons, les transitions vers des noyaux de plus faible masse produisent des noyaux mieux liés et permet donc de libérer de l'énergie de liaison. C'est le phénomène bien connu de fission nucléaire, qui peut être spontané ou produit à moindre coût à l'aide de neutrons.

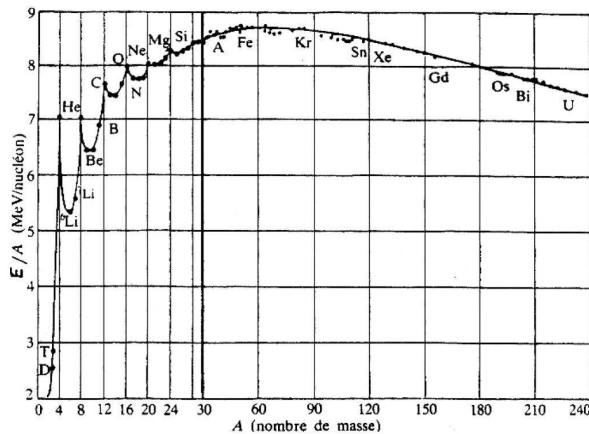


FIG. 5.1: Energie de liaison par nucléon.

A l'autre extrémité de la courbe, les réactions exo-énergétiques conduisent vers un élément de masse plus importante : c'est la fusion nucléaire. Contrairement à la fission,

qu'on peut obtenir dans des conditions ordinaires de température, la fusion nucléaire est très difficile à obtenir. La raison en est que le potentiel d'interaction forte a une portée très courte ( $\approx 10^{-13}$  cm); afin d'approcher les noyaux à cette distance, il faut surmonter leur répulsion coulombienne. Pour l'hydrogène, le potentiel coulombien est :

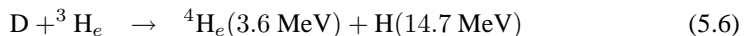
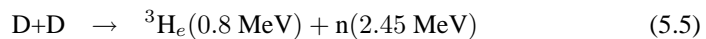
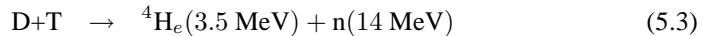
$$U_c = \frac{e^2}{r} \approx \frac{1.44(\text{MeV})}{r(\text{fm})}, \quad (5.1)$$

ce qui signifie que pour approcher les deux noyaux à la distance à laquelle les forces nucléaires l'emportent sur les forces électrostatiques (environ 5 fm), il faut conférer à ces particules une énergie cinétique d'environ 300 keV. En fait, cette barrière coulombienne peut être franchie par effet tunnel à des énergies bien inférieures aux quelques centaines de keV indiquées par la mécanique classique.

Le nombre  $dN_r/dt$  de réactions de fusion par unité de temps est proportionnel au nombre  $N_c$  de noyaux cibles, au flux  $\Phi$  de noyaux incidents, et à la section efficace  $\sigma$ , qui dépend de l'énergie, et a la dimension d'une surface :

$$\frac{dN_r}{dt} = N_c \Phi \sigma. \quad (5.2)$$

La figure FIG.5.2 représente les sections efficaces des réactions de fusion décrites ci-dessous :



Cette figure montre que la probabilité de ces réactions augmente très rapidement pour des énergies comprises entre quelques keV et quelques dizaines de keV (zone de Gamov), et que la réaction la plus facile à obtenir est la réaction de fusion d'un noyau de deutérium avec un noyau de tritium.

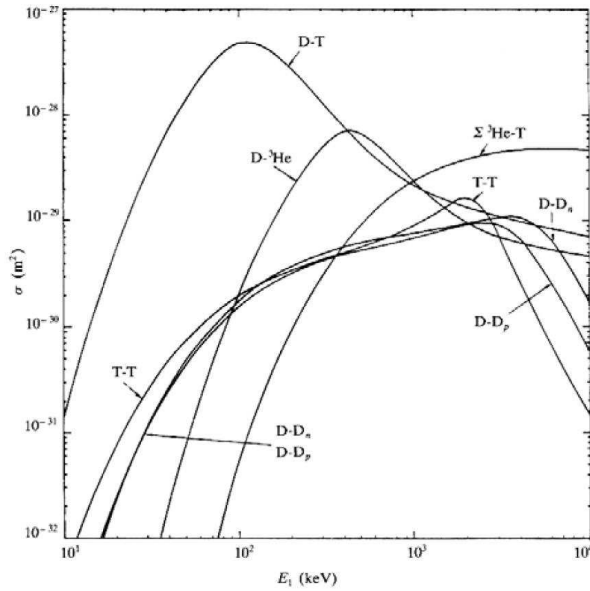


FIG. 5.2: Sections efficaces de différentes réactions de fusion.

L'énergie cinétique devant être fournie aux noyaux dans le référentiel de leur centre de masse, le moyen le plus commode pour l'obtenir est de chauffer un mélange de noyaux fusibles à une température telle que leur énergie thermique soit comparable à l'énergie requise. Dans un tel mélange, les noyaux ne sont pas mono-cinétiques, mais leurs vitesses sont distribuées selon la statistique de Maxwell-Boltzmann. Comme la section efficace croît très rapidement avec l'énergie, l'existence de noyaux de hautes vitesses dans la partie « chaude » de la maxwellienne fait que le nombre de réactions par unité de temps est sensiblement supérieur à ce qu'on obtiendrait avec des noyaux affectés de l'énergie moyenne  $\frac{3}{2}k_B T$ .

Considérons par exemple un mélange de volume unité composé de  $N_d$  noyaux de deuterium et  $N_t$  noyaux de tritium. La probabilité qu'une paire de noyaux ait la vitesse relative  $v$  à  $dv$  près est proportionnelle à  $f_T^{MB}(v)dv$  dans lequel  $f_T^{MB}(v)$  est la maxwellienne à la température  $T$ . Le nombre de réactions par unité de temps à la vitesse  $v$  est

donc  $N_d v N_t \sigma(v) f_T^{MB}(v) dv$ . On en déduit le nombre de réactions par unité de temps :

$$\frac{dN_r}{dt} = N_d N_t \int v \sigma(v) f_T^{MB}(v) dv = N_d N_t \langle \sigma v \rangle . \quad (5.7)$$

La grandeur moyenne  $\langle \sigma v \rangle$  ne dépend plus, pour une réaction donnée, que de la température du mélange : elle est représentée en figure FIG.5.3 pour les réactions de fusion d'un plasma deuterium (D-D) et d'un mélange de deuterium-tritium (D-T). On observe dans ce dernier cas que le taux de réaction est maximum pour une température proche de 40 keV, soit une énergie largement inférieure aux 300 keV de la barrière coulombienne de l'hydrogène.

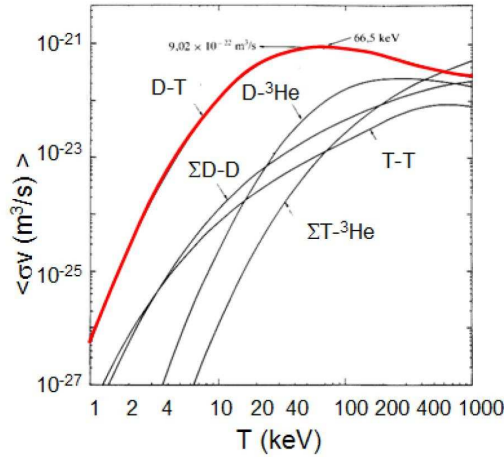


FIG. 5.3: Taux de réactions moyens  $\langle \sigma v \rangle$  en fonction de la température (en keV), pour les différentes réactions de fusion données par les équations (5.3-5.6).

Bien évidemment, il est nécessaire de maintenir ce plasma confiné pendant un temps suffisamment long, et au dessus d'une densité et d'une température minimales.

## 5.1.2 Critères de confinement

### 5.1.2.1 Le critère de Lawson

Supposons qu'on désire brûler au moins un tiers du combustible. Il faut alors que la densité initiale  $n$  et le temps  $\tau$  pendant lequel les conditions de température sont mainte-

nues soient tels que :

$$n\tau \geq \frac{1}{\langle \sigma v \rangle}, \quad (5.8)$$

appelé critère de Lawson. Le nombre  $n\tau$ , produit de la densité par le temps de confinement, est le paramètre essentiel de la fusion thermonucléaire. Pour du DT à la température de 40 keV, le taux de réaction  $\langle \sigma v \rangle$  est proche de  $10^{-15} \text{ ccs}^{-1}$ . Le critère de Lawson s'écrit donc dans ce cas :

$$n\tau > 10^{15} \text{ scc}. \quad (5.9)$$

Pour des temps de confinement de l'ordre de 1 s, on obtient une densité minimum de  $10^{15}$  noyaux par cc : ces ordres de grandeur sont ceux de la fusion par confinement magnétique. Si, au contraire, on ne dispose que de temps de confinement très courts, la densité minimum peut devenir énorme ; dans le cas de la fusion inertielle, le temps de combustion est de l'ordre de 10 ps, ce qui conduit à une densité supérieure à  $10^{26}$  noyaux par cc, soit près de 1000 fois la densité du solide.

### 5.1.3 Le confinement inertielle

Maintenir en place, sans qu'il se dilue, un plasma thermonucléaire, dont la température est de l'ordre de quelques centaines de millions de degrés, est d'une difficulté certaine, puisqu'aucune enceinte ne résisterait à de telles conditions. Les étoiles sont confinées par leur propre gravité. Dans les Tokamaks, les particules chargées formant le plasma de fusion sont confinées par le champ magnétique toroïdal, et cela pendant des temps relativement longs.

Imaginons le cas extrême d'une sphère de plasma thermonucléaire comprimé, mais non confiné ; celui-ci va se diluer en un temps très court, mais non nul. Nous examinons ici quelles sont les conditions à réunir pour que ce temps soit malgré tout suffisant pour obtenir la combustion d'une fraction significative du combustible. Cette approche, qui utilise l'inertie du combustible, justifie le vocable de « confinement inertielle ».

### 5.1.3.1 Le plasma thermonucléaire : un gaz parfait

Nous allons considérer *a priori* que le DT fusible se comporte comme un gaz parfait totalement ionisé composé d'ions et d'électrons. Ceci sera vérifié par la suite. En reprenant les formules données dans la partie I., Chapitre 3., et en utilisant les relations  $n_e = Zn_i$  et  $n_i = \frac{2\rho}{Au}$  (où  $Au$  est le nombre de masse en unités atomiques), on obtient l'énergie et la pression interne du plasma ionisé :

$$E_{int} = 4\pi \frac{(1+Z)k_B}{Au} \frac{(\rho R)^3}{\rho^2} T, \quad (5.10)$$

$$P_{int} = \frac{2(1+Z)k_B}{Au} \rho T, \quad (5.11)$$

ce qui donne, dans le cas du DT fusible :

$$E_{int} = 4.18 \times 10^8 \frac{(\rho R)^3}{\rho^2} T, \quad (5.12)$$

$$P_{int} = 6.66 \times 10^7 \rho T. \quad (5.13)$$

### 5.1.3.2 Temps de confinement

Soit une sphère de rayon  $R$ , homogène, composée d'un mélange équimolaire de deuterium et de tritium comprimé à la densité  $\rho$  et porté à la température  $T$ . La sphère est placée dans le vide.

Dès l'instant initial, les couches extérieures de la sphère vont se détendre sous l'effet de la pression interne du plasma. Une onde de détente prend alors forme, se propage vers l'intérieur, et va, de proche en proche, provoquer le désassemblage de la sphère. Cette onde se propage à la vitesse du son  $c_s$  dans le matériau. Le rayon de la sphère  $r(t)$  varie alors comme  $r(t) = R - C_s t$ .

La fusion de la sphère de DT ne peut se faire que dans la partie dense et chaude qui n'a pas encore été atteinte par l'onde de détente. Pour un gaz parfait classique, la vitesse



du son isotherme est alors donnée par :

$$C_s = \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T^{1/2} = \sqrt{\frac{k_B T}{m_i}}, \quad (5.14)$$

où  $m_i = \frac{m_D + m_T}{2} = \frac{A_u}{2}$ , ce qui nous donne :

$$C_s = \sqrt{\frac{2}{A_u} k_B T}. \quad (5.15)$$

Nous supposons que la puissance thermonucléaire dégagée par unité de volume,  $\frac{dP_{TN}}{dV}$  est constante au cours du temps et homogène sur le volume. L'énergie totale dégagée par une sphère de DT de rayon  $R$  pendant la durée de propagation de l'onde de détente jusqu'au centre de la sphère est alors donnée par la relation :

$$E = \frac{dP_{TN}}{dV} \int_0^{\frac{R}{C_s}} \frac{4\pi}{3} (R - C_s t)^3 dt. \quad (5.16)$$

En faisant le changement de variable  $x = R - C_s t$ , nous obtenons :

$$E = \frac{dP_{TN}}{dV} \frac{4\pi}{3C_s} \int_0^R x^3 dx, \quad (5.17)$$

ce qui donne :

$$E = \frac{dP_{TN}}{dV} V \frac{R}{4C_s}, \quad (5.18)$$

où  $V = \frac{4}{3}\pi R^3$  est le volume initial de la sphère de DT. A partir de l'équation précédente, nous définissons alors le temps de confinement  $\tau_c$  comme le temps moyen de dégagement d'énergie thermonucléaire égal à :

$$\tau_c = \frac{R}{4C_s} \quad (5.19)$$

Dans l'approximation du gaz parfait, en utilisant l'équation (5.15), ce temps de confinement peut s'exprimer comme :

$$\tau_c(s) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{A_u}{2k_B}} \frac{R}{\sqrt{T}} \quad (5.20)$$

On constate ainsi que la durée de vie du plasma ne dépend que de la température et de la dimension initiale de la sphère.

### 5.1.3.3 Masse surfacique

La connaissance du temps de confinement permet de réexprimer le paramètre de confinement  $n\tau$ . Le nombre de noyaux par unité de volume est lié à la masse volumique par :

$$n = \frac{2\rho}{A_u}, \quad (5.21)$$

ce qui nous donne un paramètre de confinement

$$n\tau = \frac{\rho R}{\sqrt{8A_u k_B T}}. \quad (5.22)$$

Cette expression fait apparaître le produit  $\rho R$  qui est un paramètre essentiel de la fusion inertielle.

### 5.1.3.4 Energie dégagée par les réactions thermonucléaires

Considérons la sphère de DT avec un nombre initial d'ions par unité de volume égal à  $n_{i0} = \frac{2\rho}{A_u}$ . Le taux de réaction moyen sur une distribution maxwellienne des vitesses donne le nombre  $N$  de réactions thermonucléaires D+T :

$$N = n_D n_T \langle \sigma v(T) \rangle V \tau_c, \quad (5.23)$$

où  $\tau_c$  est le temps de confinement de la sphère de DT et  $V$  son volume. Pour un mélange équimolaire, nous avons  $n_D = n_T = \frac{n_{i0}}{2}$ . On en déduit

$$N = \frac{\pi}{3} R^3 n_{i0}^2 \langle \sigma v(T) \rangle V \tau_c. \quad (5.24)$$

L'énergie totale thermonucléaire dégagée  $E_{TN} = W * N$  avec  $W = 17.6$  MeV. Finalement, nous trouvons :

$$E_{TN} = W \frac{\pi}{3\sqrt{2}k_B A_u^{3/2}} \frac{(\rho R)^4 \langle \sigma v(T) \rangle}{\rho^2 \sqrt{T}}. \quad (5.25)$$

La puissance thermonucléaire dégagée est simplement donnée par :

$$P_{TN} = W \frac{4\pi}{3A_u^2} \frac{(\rho R)^3}{\rho} \langle \sigma v(T) \rangle \quad (5.26)$$

### 5.1.3.5 Taux de combustion en prenant en compte l'appauvrissement

La masse totale de combustible étant limitée par la masse contenue dans la cible, une part importante du combustible est brûlée. On doit donc tenir compte de l'appauvrissement du combustible. Soit  $n(t)$  le nombre de réactions par unité de volume qui ont eu lieu à l'instant  $t$ . Le nombre d'ions restant à l'instant  $t$  s'écrit alors :

$$n_D(t) = n_T = \frac{n_{i0}}{2} - n(t). \quad (5.27)$$

Le nombre de réactions par unité de temps et de volume correspond à une perte d'ions, ce qui donne :

$$\frac{dn(t)}{dt} = n_D n_T \langle \sigma v(T) \rangle = \left( \frac{n_{i0}}{2} - n(t) \right)^2 \langle \sigma v(T) \rangle. \quad (5.28)$$

En intégrant cette relation, nous trouvons finalement :

$$\frac{1}{n_{i0} - 2n(t)} - \frac{1}{n_{i0}} = \frac{1}{2} \langle \sigma v(T) \rangle t. \quad (5.29)$$

Nous introduisons à ce stade le taux de combustion  $f_b$  qui est défini comme le rapport entre le nombre d'ions brûlés durant le temps de confinement  $\tau_c$  et le nombre initial d'ions de D (ou T), soit :

$$f_b = \frac{2n(\tau_c)}{n_{i0}} = \frac{n_{i0} \langle \sigma v(T) \rangle \tau_c}{2 + n_{i0} \langle \sigma v(T) \rangle \tau_c}. \quad (5.30)$$

En remplaçant  $\tau_c$  par l'équation (5.20), nous obtenons finalement :

$$f_b = \frac{\rho R}{\rho R + B(T)}, \quad (5.31)$$

avec

$$B(T) = \frac{4A_u C_s}{\langle \sigma v(T) \rangle} = 4\sqrt{2A_u k_B} \frac{\sqrt{T}}{\langle \sigma v(T) \rangle} \approx 1.92 \times 10^{-19} \frac{\sqrt{T}}{\langle \sigma v(T) \rangle} \quad (5.32)$$

La figure FIG.5.4 donne l'évolution de  $B(T)$  avec la température  $T$ . Pour une température de combustion de 200 à 1 000 MK,  $B(T)$  est compris entre 5 et 7 g/cm<sup>2</sup>. Dans le cas des cibles à haut gain, la température de combustion est comprise entre ces valeurs, ce qui nous conduira à choisir une valeur moyenne  $B(T) = 6$  g/cm<sup>2</sup>.

Connaissant le taux de combustion  $f_b$ , nous pouvons en déduire l'énergie thermonucléaire totale dégagée :

$$E_{TN} = W n(\tau_c) V = \frac{W}{2} f_b n_{i0} V = \frac{W}{A_u} \frac{\rho R}{\rho R + B(T)} M_{DT} = 3.39 \times 10^{18} \frac{\rho R}{\rho R + B(T)} M_{DT} \quad (5.33)$$

### 5.1.3.6 Calcul du gain du DT

Le gain du DT, noté  $G_{DT}$ , est défini comme le rapport entre l'énergie thermonucléaire totale dégagée et l'énergie interne investie dans le milieu fusible :

$$G_{DT} = \frac{E_{TN}}{E_{int}}. \quad (5.34)$$

En reprenant l'expression (5.33), et dans l'approximation du gaz parfait pour l'énergie interne du DT, nous obtenons :

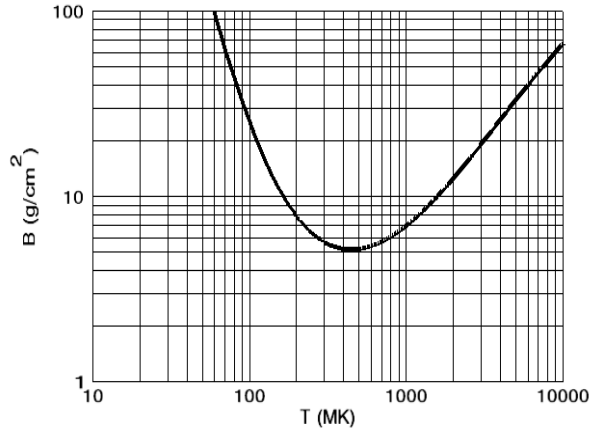


FIG. 5.4: Evolution de la fonction  $B(T)$  (en  $\text{g/cm}^2$ ) en fonction de la température.

$$G_{DT} = \frac{W}{3(1+Z)k_B} \frac{\rho R}{\rho R + B(T)} \frac{1}{T} \approx 3.4 \times 10^{10} \frac{\rho R}{\rho R + B(T)} \frac{1}{T}. \quad (5.35)$$

Ainsi le gain ne dépend que de la température et de la densité surfacique du milieu fusible. En exprimant la densité surfacique en fonction du gain et de la température, nous trouvons alors l'équation des courbes iso-gain du DT :

$$\rho R = \frac{B(T) T G_{DT}}{3.4 \times 10^{10}} \frac{1}{1 - \frac{T G_{DT}}{3.4 \times 10^{10}}} \approx 5.63 \times 10^{-30} \frac{T^{3/2} G_{DT}}{\langle \sigma v \rangle} \frac{1}{1 - \frac{T G_{DT}}{3.4 \times 10^{10}}} \quad (5.36)$$

## 5.2 Conditions d'allumage

Nous allons décrire maintenant les conditions d'allumage du milieu fusible : on s'intéresse à une sphère de DT entourée d'un piston dense (voir figure FIG.5.5). Elle correspond aux conditions obtenues par une cible en fin d'implosion.

La sphère de DT centrale a un rayon  $R$  avec une température  $T$  et une densité  $\rho$ . Nous considérons que les électrons et les ions sont à la même température, et que la température et la densité sont constantes sur le rayon  $R$ .

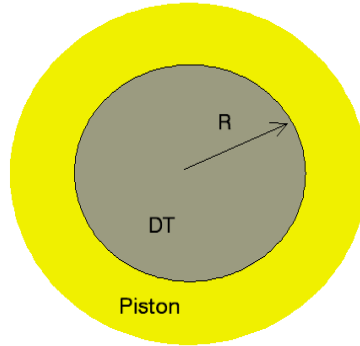


FIG. 5.5: Sphère de DT gazeux entourée d'un milieu dense.

### 5.2.1 Bilan d'énergie lié aux conditions d'allumage

La notion d'allumage est basée sur les considérations énergétiques du point chaud. L'allumage est obtenu lorsque le bilan énergétique du point chaud devient positif. Pour déterminer les conditions d'allumage, il est nécessaire de prendre en compte les gains et pertes du milieu fusible.

Tout au long de l'implosion, le bilan en puissance du DT central s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{dE_{int}}{dt} = \frac{dE_{mec}}{dt} + P_{TNdep} - P_{rayonnement} - P_{conduction} \quad (5.37)$$

La variation d'énergie interne comprend :

- l'apport d'énergie par le travail des forces extérieures pendant l'implosion ( $E_{mec}$ ),
- le dépôt d'énergie par les réactions thermonucléaires ( $E_{TNdep}$ ),

- la perte d'énergie par le rayonnement électromagnétique du plasma ( $E_{\text{rayonnement}}$ ), qui est due pour l'essentiel aux transition libre-libre des électrons (rayonnement de freinage, ou *bremsstrahlung*),
- la perte d'énergie par conduction électronique ( $E_{\text{conduction}}$ ).

## 5.2.2 Dépôt des produits de fusion

Dans le cas des réactions nucléaires D-T, des neutrons de 14 MeV et des particules  $\alpha$  de 3.6 MeV sont émis. Les puissances dégagées sont :

$$P_{\alpha,n} = W_{\alpha,n} \frac{4\pi}{(Au)^2} \frac{(\rho R)^3}{\rho} \langle \sigma v \rangle . \quad (5.38)$$

La fraction redéposée dans le milieu fusible de densité surfacique  $\rho R$  par les neutrons et les particules  $\alpha$  peut être approchée par les relations [9] :

$$P_{\alpha dep} = P_{\alpha} \frac{\rho R}{\rho R + \rho \lambda_{\alpha}}, \quad (5.39)$$

$$P_{n dep} = P_n \frac{\rho R}{\rho R + \rho \lambda_n}, \quad (5.40)$$

où  $\lambda_{\alpha,n}$  correspond au libre parcours moyen des  $\alpha$  et des neutrons.

Le libre parcours moyen des neutrons peut être considéré comme indépendant de la température et prend la valeur  $\rho \lambda_n = 4.6 \text{ g/cm}^2$ . On montrera par la suite que cette valeur est grande devant la masse surfacique du milieu, ce qui permet de négliger le dépôt d'énergie dû aux neutrons. Pour le libre parcours moyen des particules  $\alpha$ , nous pouvons utiliser deux formules approchées qui négligent l'influence de la densité. La première forme de Duderstadt [10] est applicable dans tout le domaine de température :

$$\rho \lambda_{\alpha} = \frac{1.9}{1 + \frac{8.26 \times 10^{10}}{T^{5/4}}}. \quad (5.41)$$

La seconde forme est applicable uniquement pour  $T < 200 \text{ MK}$ , concerné par le domaine d'allumage hors équilibre thermodynamique local (ou HETL) :

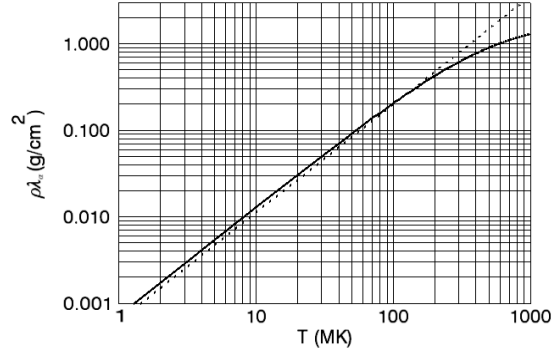


FIG. 5.6: Libre parcours moyen des particules  $\alpha$  en fonction de la température. La courbe en trait plein représente la fonction de Duderstadt et celle en trait pointillé la fonction simplifiée.

$$\rho\lambda_\alpha = 2 \times 10^{-11} T^{5/4}. \tag{5.42}$$

Pour une température donnée, l'optimisation de  $P_{\alpha dep}$  demande que les particules  $\alpha$  produites par les réactions de fusion soient recapturées par le point chaud, ce qui suppose que le rayon  $R_{pc}$  du point chaud soit au moins égal au libre parcours  $\lambda$  de ralentissement des particules  $\alpha$ . La figure FIG.5.6 montre que vers 70 MK, le libre parcours moyen des  $\alpha$  sera proche de 0.1 g/cm<sup>2</sup>. Ainsi, pour le calcul de l'allumage vers 70 MK, qui nécessite un  $\rho R \geq 0.19$  g/cm<sup>2</sup>, nous pourrions considérer que toutes les particules  $\alpha$  redéposent leur énergie dans le milieu. Dans le bilan d'énergie du DT fusible, nous prendrons donc :

$$P_{\alpha dep} = P_\alpha = 3.43 \times 10^{41} \frac{(\rho R)^3}{\rho} < \sigma v > . \tag{5.43}$$

### 5.2.3 Pertes radiatives du milieu fusible par Bremsstrahlung

Suivant les conditions du plasma, le régime radiatif peut être soit opaque, soit transparent. Cette dernière description très simplifiée suffit au problème de l'allumage du DT, puisque l'allumage par laser n'est possible qu'en régime HETL. Dans la suite, nous



décrivons les deux cas :

- régime opaque ETL :  $T_e = T_i = T_r$ , où  $T_r$  est la température radiative,
- régime transparent HETL :  $T_e = T_i$  et  $T_r \ll T_e$ .

Cette limite peut être déterminée en comparant le libre parcours moyen des photons aux dimensions du système. En intégrant le coefficient d'absorption de Kramers sur toutes les fréquences [8], nous avons :

$$\lambda_r = 8 \times 10^{-23} \frac{T^{7/2}}{\rho^2}. \quad (5.44)$$

Nous pourrions considérer que le milieu est transparent (HETL) si  $\lambda_r > 5R$ , soit :

$$\rho R < 1.6 \times 10^{-23} \frac{T^{7/2}}{\rho}. \quad (5.45)$$

Dans les conditions d'allumage types rencontrées avec les cibles en laboratoire, cette relation sera toujours vérifiée et nous pourrions donc supposer que notre plasma est HETL.

Dans ce cadre, l'expression la plus précise de la puissance perdue par Bremsstrahlung a été donnée par Atzeni et Meyer-Ter-Vehn [8] et peut s'exprimer comme :

$$P_{Brems} = 3.82 \times 10^{20} \frac{(\rho R)^3}{\rho} \sqrt{T}. \quad (5.46)$$

Un régime de combustion auto-entretenu ne pourra s'établir que si les gains apportés par le ralentissement des  $\alpha$  excèdent les pertes radiatives par Bremsstrahlung. Cette condition limite est donnée par  $P_{\alpha dep} = P_{Brems}$ , et se résume à l'expression d'une température limite, dite température de Post. En effet, en égalisant les équations (5.43) et (5.46), on obtient :

$$\sqrt{T_{post}} = 0.9 \times 10^{21} \langle \sigma v \rangle, \quad (5.47)$$

ce qui donne  $T_{post} \approx 50$  MK.

### 5.2.4 Travail des forces extérieures

Le DT central est entouré d'un piston dense de vitesse d'implosion  $V_{imp}$  ( $V_{imp}$  est négative par convention en phase d'implosion et positive en phase de détente). Nous pouvons donc écrire que :

$$\frac{dE_{mec}}{dt} = -P \frac{dV}{dt}, \quad (5.48)$$

où  $P$  est la pression interne du DT central et  $V$  son volume. Nous avons  $dV = 4\pi R^2 dR$  et  $\frac{dR}{dt} = V_{imp}$ . La pression interne est donnée par le modèle du gaz parfait :

$$P_{int} = \frac{2(1+Z)k_B}{Au} \rho T. \quad (5.49)$$

Ces relations nous conduisent à l'expression suivante :

$$\frac{dE_{mec}}{dt} = -\frac{8\pi(1+Z)k_B}{Au} V_{imp} \frac{(\rho R)^2}{\rho} T, \quad (5.50)$$

soit pour du DT :

$$\frac{dE_{mec}}{dt} = -8.4 \times 10^8 V_{imp} \frac{(\rho R)^2}{\rho} T. \quad (5.51)$$

Nous supposons (supposition applicable dans le cas situé aux limites de fonctionnement) que pendant toute la durée de la phase d'allumage, l'hydrodynamique est figée : la vitesse matière est nulle, ce qui signifie que nous sommes en fin d'implosion et que le travail des forces extérieures au système a transmis toute l'énergie au DT sous forme d'énergie interne. Nous aurons donc à la stagnation  $E_{meca} = 0$ .

### 5.2.5 Les pertes par conduction électronique

Comme le DT central est entouré d'un piston froid, la puissance perdue par conduction électronique peut être évaluée par la relation de Spitzer :

$$\frac{P_{cond}}{S} = \chi_e \frac{dT}{dR}, \quad (5.52)$$

avec

$$\chi_e = \left(\frac{8}{\pi}\right)^{3/2} G(Z) \frac{16\pi^2 \epsilon_0^2 k_B (k_B T)^{5/2}}{e^4 \sqrt{m_e} Z \log \Lambda}, \quad (5.53)$$

$$G(Z) = \frac{1}{1 + \frac{3.3}{Z}}, \quad (5.54)$$

où  $\log \Lambda$  correspond au logarithme coulombien pour les collisions électrons-ions. Nous prendrons  $\log \Lambda = 6$  pour le DT. Dans notre modélisation, nous supposons que les milieux (DT central et piston) sont à température et densité uniforme. Pour calculer les pertes par conduction, il faut introduire un gradient de température. Nous ferons l'hypothèse que ce gradient de température est égal à  $\frac{dT}{dR} = \frac{2T}{R}$ . Nous trouvons alors :

$$P_{cond} = 128\pi^3 \left(\frac{8}{\pi}\right)^{3/2} G(Z) \frac{\epsilon_0^2 k_B^{7/2}}{e^4 \sqrt{m_e} Z \log \Lambda} T^{7/2} \frac{\rho R}{\rho}, \quad (5.55)$$

ce qui donne :

$$P_{cond} = 7.62 \times 10^{-5} T^{7/2} \frac{\rho R}{\rho}. \quad (5.56)$$

## 5.2.6 Calcul des conditions d'allumage

Les différentes hypothèses émises précédemment (travail des forces extérieures nul, énergie déposée par les neutrons négligée, toutes les particules  $\alpha$  absorbées par le point chaud) nous conduisent à la relation :

$$P_\alpha - P_{rayonnement} - P_{conduction} = 0. \quad (5.57)$$

Cette relation détermine la limite d'allumage du point chaud au delà de laquelle il sera possible d'atteindre la combustion du milieu fusible. En utilisant les équations (5.43), (5.46) et (5.56), nous obtenons une relation qui montre que la limite d'allumage ne dépend que de la masse surfacique et de la température ionique du milieu fusible :

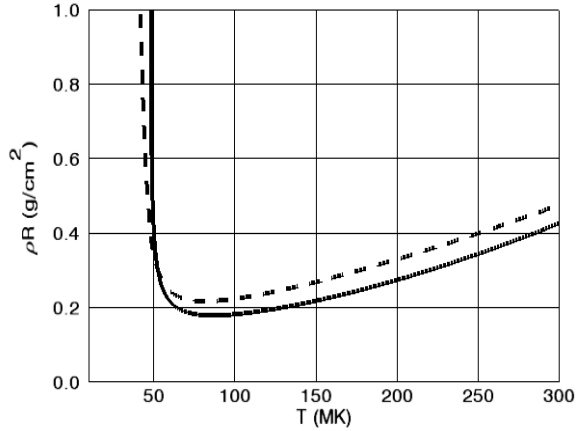


FIG. 5.7: Courbes limites d'allumage dans le plan  $\rho R - T$ . La courbe en trait plein correspond au calcul simplifié avec une redéposition totale des  $\alpha$ . La courbe avec tirets correspond au calcul complet avec une redéposition partielle des  $\alpha$  et des neutrons.

$$\rho R = \sqrt{\frac{7.62 \times 10^{-5} T^{7/2}}{3.43 \times 10^{41} \langle \sigma v \rangle - 3.82 \times 10^{20} \sqrt{T}}}. \quad (5.58)$$

Cette relation permet de tracer une courbe limite d'allumage dans le domaine  $\rho R - T$  (figure FIG.5.7).

**Remarque :**

Pour plus de précision, il est possible d'effectuer un calcul plus complet prenant en compte la redéposition partielle des neutrons et des particules  $\alpha$ . Ce calcul s'appuie sur le bilan d'énergie :

$$P_{\alpha dep} + P_{n dep} - P_{rayonnement} - P_{conduction} = 0. \quad (5.59)$$

Cette courbe d'allumage est tracée sur la figure FIG.5.7. La différence avec la courbe donnée par (5.58) est suffisamment petite pour que nous gardions la formule simplifiée.

Cette relation permet d'avoir un calcul direct de la courbe limite alors que le calcul complet ne fournit qu'une solution implicite difficilement exploitable par la suite. Pour obtenir l'allumage, il suffit donc de se situer dans le domaine au dessus de la courbe limite d'allumage. Par contre, en chaque point de la courbe, l'énergie interne varie. Il est alors judicieux de franchir la courbe d'allumage au point  $(\rho R, T)$  qui minimise l'énergie apportée au système.

On remarque que dans l'équation de l'énergie interne (5.12), le produit  $\rho^2 E_{int}$  est uniquement fonction de la température. On minimise donc ce produit avec  $\rho R$  donné par l'équation (5.58) le long de la courbe d'allumage, et on obtient :

$$\begin{aligned} T &= 77 \text{ MK} \\ \rho R &= 0.19 \text{ g/cm}^2 \end{aligned}$$

qui sont les valeurs optimales de température et de densité surfacique du point chaud pour atteindre l'allumage. L'énergie minimale à investir dans le point chaud, appelée **énergie seuil**, est ainsi donnée par l'équation (5.12) :

$$E_{seuil} = 4.18 \times 10^8 \frac{(\rho R_{hall})^3 T_{hall}}{\rho^2}. \quad (5.60)$$

Pour un  $\rho R$  et une température fixés, on peut remarquer que l'énergie interne du point chaud est inversement proportionnelle à la densité. Ainsi, pour brûler du DT en investissant le minimum d'énergie, il faut comprimer d'autant plus le milieu fusible.

### Remarque

Dans le bilan d'énergie du point chaud calculé ici, la seule contribution positive est l'énergie mécanique de compression du combustible. Ce type de cible est dite auto-allumante. Mais l'énergie seuil peut être atteinte avec une énergie mécanique réduite si une source externe d'énergie apporte la contribution manquante au bilan d'énergie. Il

existe aujourd'hui deux scenarii envisagés :

- l'allumage rapide, où la source externe d'énergie est fournie par un flux d'électrons de très haute énergie, généré par un laser ultra haute intensité (UHI) ;
- l'allumage par choc, où la source externe d'énergie est fournie par un choc fort en fin d'impulsion du laser principal.

Je ne détaillerai pas la physique de ces deux scenarii, qui reste globalement la même que celle des cibles auto-allumantes, si ce n'est qu'ils permettent de travailler avec des cibles nécessitant des vitesses d'implosion et des énergies seuil plus basses.

### 5.2.7 Vitesse minimale durant la phase d'implosion

Comme nous l'avons dit précédemment, pendant la phase d'implosion, la puissance mécanique est positive, le travail des forces extérieures fournit de l'énergie au DT central et il est le seul contributeur positif durant la première phase où les réactions thermo-nucléaires n'ont pas commencé à jouer un rôle important. Durant toute la phase d'implosion jusqu'à la stagnation, il faut que le bilan d'énergie total soit positif :

$$\frac{dE_{int}}{dt} = \frac{dE_{mec}}{dt} + P_{\alpha} - P_{rayonnement} - P_{conduction}. \quad (5.61)$$

Pour des vitesses suffisamment élevées ( $V_{imp} = 4 \times 10^7$  cm/s sur la figure FIG.5.8), le bilan d'énergie est toujours positif tout au long du chemin thermodynamique dans le diagramme  $(\rho R, T)$ . Par contre, pour des vitesses plus faibles ( $V_{imp} = 0.5 \times 10^7$  cm/s), le bilan d'énergie est d'abord positif, puis devient négatif. Dans ce cas, le DT central ne pourra jamais atteindre la seconde branche qui correspond aux conditions d'allumage pour laquelle le bilan d'énergie redevient positif. Cette figure montre donc que pour atteindre le domaine d'allumage, la vitesse d'implosion doit être supérieure à une limite de l'ordre de  $1.2 \times 10^7$  cm/s. Si nous prenons un facteur de sécurité, nous imposerons des vitesses d'implosion supérieures à  $2 \times 10^7$  cm/s. L'équation (5.37) ayant 2 solutions, nous trouvons pour chaque valeur de  $V_{imp}$  deux courbes qui séparent le plan  $(\rho R, T)$  en zones pour lesquelles la variation en énergie interne par rapport au temps est négative ou positive.

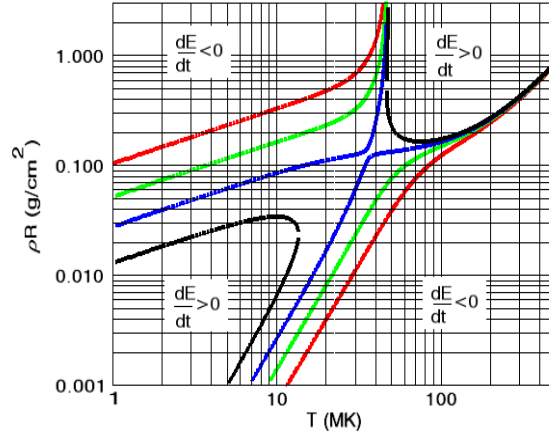


FIG. 5.8: Courbes limites pour lesquelles la variation de l'énergie interne par rapport au temps est nulle. Les courbes représentent respectivement les vitesses d'implosion de  $4 \times 10^7$  (courbe rouge),  $2 \times 10^7$  (courbe verte),  $1.2 \times 10^7$  (courbe bleue),  $0.5 \times 10^7$  cm/s (courbe noire).

### 5.3 Combustion : modèle du point chaud central

Le modèle que nous étudions est le modèle du point chaud central (voir figure 5.9). Le milieu fusible est constitué de deux parties :

- le DT central est chaud à densité relativement faible ; il doit satisfaire aux conditions d'allumage et est caractérisé par sa température  $T_h$ , sa densité  $\rho_h$ , et son rayon  $R_h$  ;
- le DT périphérique est dense et froid, il constitue le combustible ; il est défini par sa densité  $\rho_c$  et sa masse  $M_c$ .

Le rayon externe du DT froid  $R_c$  se déduit de ces grandeurs :

$$R_c = \left( R_h^3 + \frac{3M_c}{4\pi\rho_c} \right)^{1/3}. \quad (5.62)$$

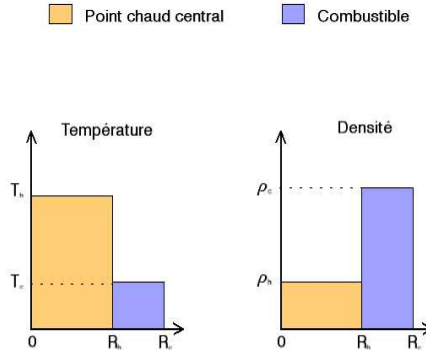


FIG. 5.9: Schéma de principe du modèle par point chaud central. Les grandeurs caractéristiques du point chaud sont indiquées par  $h$  et celles du combustible froid par  $c$ .

### 5.3.1 Caractéristiques du combustible

#### 5.3.1.1 Le gaz d'électrons dégénérés

Le combustible froid, de part la gamme de densités et de températures qu'il traverse, est grossièrement assimilé à un gaz d'électrons dégénérés. Cette approximation va nous permettre de définir de manière analytique les paramètres qui gouvernent cette compression. Nous verrons par la suite que ce modèle d'équation d'état n'est absolument pas valable pour décrire la matière dans les premiers moments de l'implosion.

Si  $n_e$  est la densité électronique, le niveau d'énergie maximum est donné par l'énergie de Fermi :

$$E_F = \frac{h^2}{8\pi^2 m_e} (3\pi^2 n_e)^{2/3}. \tag{5.63}$$

La pression du DT froid se déduit de l'énergie de Fermi par :

$$P_F = \frac{2}{5} E_F n_e. \tag{5.64}$$



Pour tenir compte d'un niveau de préchauffage, nous introduisons le paramètre d'entropie  $\alpha$ , ce qui donne la relation :

$$P_c = \alpha P_F = \left( \frac{6\pi^2 Z}{Au} \right)^{2/3} \frac{3Zh^2}{10Au\pi^2 m_e} \alpha \rho_c^{5/3}. \quad (5.65)$$

L'énergie interne du combustible froid dans ce modèle est  $E_c = \frac{3}{2} P_c V$ , ce qui donne :

$$E_c = \left( \frac{6\pi^2 Z}{Au} \right)^{2/3} \frac{9Zh^2}{20Au\pi^2 m_e} \alpha M_c \rho_c^{2/3}. \quad (5.66)$$

$\alpha$  est donc un paramètre qui représente l'entropie qui a été communiquée au combustible par divers processus de l'implosion, et notamment par la traversée des chocs. Pour le DT, les équations précédentes donnent :

$$E_c = 3.27 \times 10^{12} \alpha M_c \rho_c^{2/3}, \quad (5.67)$$

$$P_c = 2.18 \times 10^{12} \alpha \rho_c^{5/3}. \quad (5.68)$$

### 5.3.1.2 L'EoS du combustible en condition réelles

Comme nous l'avons dit précédemment, l'utilisation de l'EoS du gaz d'électrons dégénéré est une approximation qui doit être vérifiée *a posteriori*. La plupart des simulations d'implosions de cible FCI utilisent les EoS issues de modèles chimiques tels que l'EoS de Kerley [11] qui, si elles tendent bien vers l'EoS du gaz d'électrons à très hautes densités (si  $T \ll T_F$ ), s'en écartent très fortement lorsque la densité diminue et/ou lorsque la température augmente fortement. Il est clair que, dans les premiers instants de l'implosion, notamment lorsque les chocs générés par l'irradiation laser traversent la cible, et que la densité de la coquille atteint quelques dizaines de g/cc, l'EoS du gaz d'électrons n'est absolument pas valable. D'autre part, rien ne permet de dire que cette limite est également atteinte à la stagnation. Nous allons donc réécrire les énergie et pression à la stagnation en introduisant un écart par rapport à la limite du gaz d'électrons dégénérés :

$$E_c = E_c^{id}(1 + \gamma_E) \quad (5.69)$$

$$P_c = P_c^{id}(1 + \gamma_P) \quad (5.70)$$

où  $E_c^{id}$  et  $P_c^{id}$  sont définies par les équations (5.67) et (5.68). En pratique, et quelle que soit l'EoS utilisée, le coefficient  $\alpha$  est défini dans les simulations hydrodynamiques comme  $\alpha = P_c/P_F$  où  $P_c$  est donnée par l'EoS utilisée, et  $P_F$  la pression de Fermi à la même densité. Donc  $P_c \equiv P_c^{id}$  d'après l'équation (5.68), donc  $\gamma_P = 0$ . Le formulaire précédent devient donc :

$$E_c = E_c^{id}(1 + \gamma_E) \quad (5.71)$$

$$P_c = P_c^{id} \quad (5.72)$$

A partir des équations (5.67), (5.68) et (5.71), on peut écrire :

$$E_c = \frac{3}{2} \frac{M_c}{\rho_c} P(1 + \gamma_E) = \frac{3}{2} P V_c (1 + \gamma_E) \equiv \frac{3}{2} P V_c (1 + \gamma) \quad (5.73)$$

où  $V_c$  est le volume occupé par le combustible. La relation précédente s'écrit :

$$\gamma = \frac{E_c}{\frac{3}{2} P_c V_c} - 1. \quad (5.74)$$

$\gamma$  est tout simplement l'écart entre l'EoS réelle et celle du gaz parfait pour laquelle  $E = \frac{3}{2} P V$ .

### 5.3.2 Modèle isobare : conditions de stagnation

Le modèle de l'allumage par point chaud central est dit « isobare », car il suppose que l'allumage se produit en fin d'implosion, à l'arrêt du piston. Les conditions d'arrêt du piston sont déterminées par l'équilibrage des pressions. En fait, les conditions finales ne sont pas parfaitement isobares, les pressions sont données par la relation suivante :

$P_c = \epsilon P_h$ , où  $\epsilon$  est un coefficient inférieur à l'unité.

En remplaçant  $P_h$  et  $P_c$  par leurs valeurs respectives, nous trouvons que les densités du point chaud et du combustible sont reliées par :

$$\rho_c = 1.95 \times 10^{-3} \left( \frac{\epsilon}{\alpha} \rho_h T_h \right)^{3/5}. \quad (5.75)$$

### 5.3.3 Détermination du coefficient $\epsilon$

Pour rendre les calculs suffisamment simples pour être exploitables, nous supposons que la densité et la température sont uniformes dans le point chaud et dans le combustible. Il en va de même pour la pression. Comme les conditions thermodynamiques sont différentes entre les milieux froid et chaud, ce modèle simplifié implique un gradient de pression infini entre les deux milieux avec  $\epsilon < 1$ . Nous proposons ici un modèle qui prend en compte des gradients entre les deux milieux avec notamment une répartition spatiale plus réaliste au sein du combustible. Nous montrerons finalement qu'il est possible de prendre en compte l'existence d'un gradient de pression dans le DT froid en choisissant dans notre modèle  $\epsilon = 0.3$ .

A la fin de l'implosion, nous supposons que l'ablateur a été complètement évaporé et que le DT froid n'est soumis à aucune pression extérieure. La pression dans le combustible décroît donc continûment de la pression du point chaud  $P_h$  à 0. Dans le combustible, nous avons :  $P(r) = a\alpha\rho(r)^{5/3}$  avec  $a = 2.18 \times 10^{12}$ . En supposant que l'accélération est uniforme au sein du combustible, nous pouvons écrire de plus que :

$$\dot{v} = \frac{dv}{dt} = -\frac{1}{\rho(r)} \frac{dP(r)}{dr} = -\frac{(a\alpha)^{3/5}}{P(r)^{3/5}} \frac{dP(r)}{dr}. \quad (5.76)$$

En intégrant cette équation sur  $r$ , nous trouvons :

$$\dot{v}(r - R_h) = -\frac{5}{2}(a\alpha)^{3/5}(P(r)^{2/5} - P_h^{2/5}). \quad (5.77)$$

Soit  $\Delta R$  l'épaisseur totale du combustible. Nous en déduisons que :

$$\dot{v} = \frac{5}{2\Delta R} (a\alpha)^{3/5} P_h^{2/5}, \quad (5.78)$$

et donc que :

$$P(r) = P_h \left( 1 - \frac{r - R_h}{\Delta R} \right)^{5/2}, \quad (5.79)$$

$$\rho(r) = \left( \frac{P_h}{a\alpha} \right)^{3/5} \left( 1 - \frac{r - R_h}{\Delta R} \right)^{3/2}. \quad (5.80)$$

Nous définissons maintenant le rapport  $A = \frac{R_h}{\Delta R}$ . Nous pouvons exprimer la masse et l'énergie du combustible froid en fonction de ce paramètre selon :

$$M_c = 4\pi R_h^3 \left( \frac{P_h}{a\alpha} \right)^{3/5} \mu(A), \quad (5.81)$$

$$E_c = 6\pi P_h R_h^3 \xi(A), \quad (5.82)$$

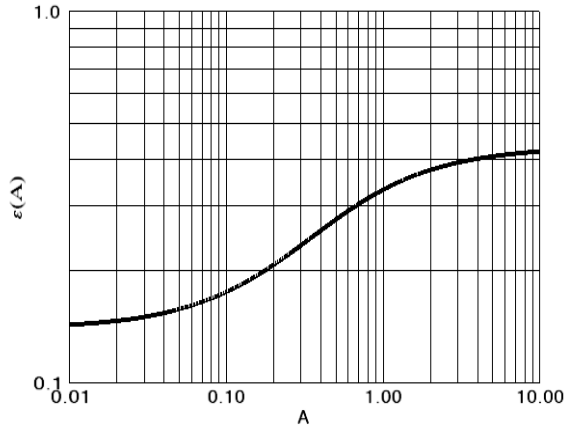
avec

$$\mu(A) = \frac{2}{A^3} \left[ \frac{1}{5}(A+1)^2 - \frac{2}{7}(A+1) + \frac{1}{9} \right], \quad (5.83)$$

$$\xi(A) = \frac{2}{A^3} \left[ \frac{1}{7}(A+1)^2 - \frac{2}{9}(A+1) + \frac{1}{11} \right]. \quad (5.84)$$

En éliminant  $R_h^3$  dans les équations (5.81) et (5.82), il est possible de faire une analogie avec le modèle simplifié caractérisé par  $\epsilon$ . En effet, en reprenant les relations  $E_c = \frac{3}{2}P_c V$  et  $P_c = 2.18 \times 10^{12} \alpha \rho_c^{5/3}$ , nous trouvons :

$$P_c = \left( \frac{\xi(A)}{\mu(A)} \right)^{5/2} P_h. \quad (5.85)$$

FIG. 5.10: Fonction  $\epsilon(A)$ .

Le coefficient  $\epsilon$  s'écrit en fait  $\epsilon = \epsilon(A) = \left( \frac{\xi(A)}{\mu(A)} \right)^{5/2}$ . Nous avons représenté sur la figure FIG.5.10 la fonction  $\epsilon(A)$ . Pour  $A$  voisin de 1, qui correspond généralement à la géométrie rencontrée en FCI, le paramètre reste proche de 0.3. Dans la suite, nous prendrons cette valeur  $\epsilon = 0.3$ .

### 5.3.4 Courbes de gain iso-vitesse

La FCI consistant à mettre en vitesse un piston dense de matériau fusible, on va donc introduire la vitesse d'implosion  $V_{imp}$  et simplifier le problème en faisant les hypothèses suivantes :

- à la fin de la phase d'accélération, la cible est composée par le DT central qui forme le point chaud et d'un piston dense qui est le combustible froid (de vitesse  $V_{imp}$  et de masse  $M_c$ ) ; l'énergie cinétique de ce piston est  $E_c = \frac{1}{2}M_c V_{imp}^2$  ;
- nous supposons que l'ablateur a été évaporé et a communiqué sa vitesse  $V_{imp}$  au DT froid ;
- le piston est ralenti et stoppé par le rebond des chocs successifs ; toute son énergie

cinétique est transformée en énergie interne.

Cette dernière hypothèse permettra de relier les paramètres de l'implosion à ceux du combustible. Elle permet de décrire les courbes de gain iso-vitesse d'implosion. Les solutions du modèle d'implosion s'appliquent à des cibles homothétiques, ce qui nous conduit à décrire la courbe de gain iso-vitesse par :

- la détermination d'une cible de base, qui est définie par les conditions limites d'allumage du point chaud ;
- des cibles homothétiques, c'est à dire ayant le même rapport de convergence RC qui est égal au rapport entre le rayon interne initial et le rayon final du point chaud.

### 5.3.4.1 Cible de base des courbes de gain iso-vitesse

L'hypothèse de la conversion totale de l'énergie cinétique du piston en énergie interne s'écrit :

$$\frac{1}{2}M_c V_{imp}^2 = E_h + E_c = E_{DT} \quad (5.86)$$

Pour le point chaud, nous avons toujours :

$$E_h = 4.18 \times 10^8 \frac{(\rho_h R_h)^3 T_h}{\rho_h^2} \quad (5.87)$$

En utilisant les équations (5.71), (5.72) et (5.75), nous pouvons calculer l'énergie interne du combustible :

$$E_c = 5.1 \times 10^{10} \alpha^{3/5} M_c \epsilon^{2/5} \rho_h^{2/5} T_h^{2/5} (1 + \gamma). \quad (5.88)$$

En remplaçant  $M_c$  par  $\frac{2E_{DT}}{V_{imp}^2}$ , nous obtenons :

$$E_c = 1.02 \times 10^{11} \alpha^{3/5} \frac{E_{DT}}{V_{imp}^2} \epsilon^{2/5} \rho_h^{2/5} T_h^{2/5} (1 + \gamma). \quad (5.89)$$

Pour simplifier l'écriture, nous allons introduire les coefficients suivants :

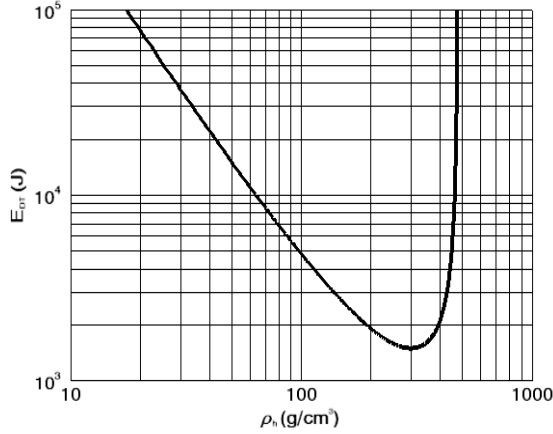


FIG. 5.11: Energie à investir dans le DT en fonction de la densité du point chaud pour une vitesse d'implosion donnée (ici  $V_{imp} = 4 \times 10^7$  cm/s).

$$a = 4.18 \times 10^8 (\rho R_h)^3 T_h, \quad (5.90)$$

$$b = 1.02 \times 10^{11} \epsilon^{2/5} T_h^{2/5}. \quad (5.91)$$

Nous obtenons alors l'équation :

$$E_{DT} = \frac{a}{\rho_h^2 (1 - b \alpha^{3/5} \frac{\rho_h^{2/5}}{V_{imp}^2} (1 + \gamma))}. \quad (5.92)$$

Cette relation montre que pour une vitesse d'implosion  $V_{imp}$  donnée, l'énergie à investir dans le DT pour la cible de base dépend de la densité finale du point chaud (voir figure FIG.5.11). Parmi toutes les solutions possibles, nous allons choisir celle qui minimise l'énergie totale à investir, soit :  $\frac{dE_{DT}}{d\rho_h} = 0$ . Nous trouvons alors :

$$\rho_h = 0.634 \frac{V_{imp}^5}{b^{5/2} \alpha^{3/2} (1 + \gamma)^{5/2}}. \quad (5.93)$$

En injectant cette relation dans l'équation (5.92), nous obtenons :

$$E_{DT} = 15ab^5 \frac{\alpha^3}{V_{imp}^{10}} (1 + \gamma)^5. \quad (5.94)$$

Nous pouvons exprimer les caractéristiques du DT en fonction des paramètres  $V_{imp}$  et le taux d'entropie  $\alpha$  :

$$M_h = 10.42b^5(\rho R_h)^3 \frac{\alpha^3}{V_{imp}^{10}} (1 + \gamma)^5, \quad (5.95)$$

$$M_c = 30ab^5 \frac{\alpha^3}{V_{imp}^{12}} (1 + \gamma)^5, \quad (5.96)$$

$$\rho_c = 1.48 \times 10^{-3} \frac{(\epsilon T_h)^{3/5}}{b^{3/2}} \frac{V_{imp}^3}{\alpha^{3/2} (1 + \gamma)^{3/2}}, \quad (5.97)$$

$$R_h = 1.58b^{5/2} \rho R_h \frac{\alpha^{3/2}}{V_{imp}^5} (1 + \gamma)^{5/2}, \quad (5.98)$$

$$R_c = \left( 3.92(\rho R_h)^3 + \frac{4.84 \times 10^3 a}{b(1 + \gamma)(\epsilon T_h)^{3/5}} \right)^{1/3} b^{5/2} \frac{\alpha^{3/2}}{V_{imp}^5} (1 + \gamma)^{5/2}, \quad (5.99)$$

$$\rho R_c = \rho R_h + \rho_c (R_c - R_h). \quad (5.100)$$

La **cible de base** d'une courbe de gain iso-vitesse est telle que le point chaud a les conditions limites d'allumage  $T_{hall} = 77$  MK et  $\rho R_{hall} = 0.19$  g/cm<sup>2</sup>. Nous pouvons tracer l'évolution du gain pour les cibles de base en fonction de l'énergie investie pour différents paramètres  $\alpha$  et dans l'approximation du gaz d'électrons ( $\gamma = 0$ ) (figure FIG.5.12).

#### Remarque :

Nous avons auparavant déterminé une vitesse minimale pour arriver à l'allumage, fixée à  $2 \times 10^7$  cm/s. De même il est possible de déterminer une vitesse maximale qu'il ne faut pas dépasser. Pour rester dans le modèle d'allumage par point chaud central, il ne faut pas que le combustible devienne équivalent à ce point chaud. Une manière d'évaluer la vitesse maximale serait de fixer une condition sur la densité telle que  $\rho_c > \rho_h$ . Cette relation nous amène alors à l'inégalité :



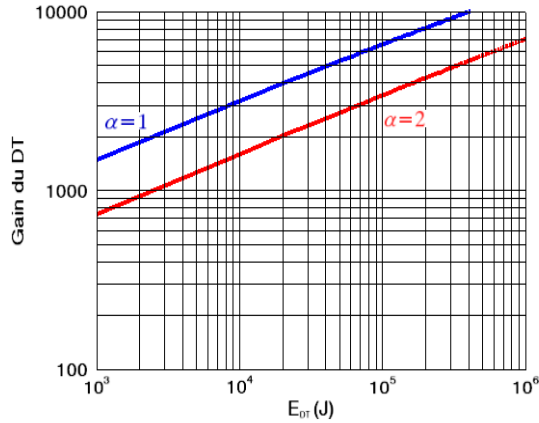


FIG. 5.12: Gain du DT en fonction de l'énergie investie dans le DT pour  $\alpha=1$  et  $\alpha=2$ .

$$V_{imp} < 1.54 \times 10^4 \sqrt{\epsilon T_{hall}}, \quad (5.101)$$

ce qui donne pour la cible de base de DT :

$$V_{imp}^{max} = 7.4 \times 10^7 \text{ cm/s}. \quad (5.102)$$

#### 5.3.4.2 Le facteur d'homothétie

La courbe de gain iso-vitesse correspond à une famille de cibles homothétiques pour laquelle nous avons fixé, en plus de la vitesse d'implosion, le rapport de convergence RC et la densité du point chaud  $\rho_h$ . Le rapport de convergence est défini par :

$$RC = \frac{R_{0DT}}{R_h}, \quad (5.103)$$

où  $R_{0DT}$  est le rayon initial du DT (cryogénique+gazeux). Le paramètre  $\alpha$  du combustible est conservé.

Nous définissons le facteur d'homothétie  $f$  par le rapport entre le rayon du point chaud à celui de la cible de base définie précédemment. Nous avons donc  $R_h = fR_{h,cb}$ ,  $R_c = fR_{c,cb}$  et  $\rho R_h = f\rho R_{h,cb}$ , où  $cb$  désigne la cible de base. Les autres paramètres s'écrivent :

$$E_{DT} = 15f^3ab^5 \frac{\alpha^3}{V_{imp}^{10}}(1 + \gamma)^5, \quad (5.104)$$

$$M_h = 10.42f^3b^5(\rho R_{h,cb})^3 \frac{\alpha^3}{V_{imp}^{10}}(1 + \gamma)^5, \quad (5.105)$$

$$M_c = 30f^3ab^5 \frac{\alpha^3}{V_{imp}^{12}}(1 + \gamma)^5, \quad (5.106)$$

$$\rho_h = 0.634 \frac{V_{imp}^5}{b^{5/2}\alpha^{3/2}(1 + \gamma)^{5/2}}, \quad (5.107)$$

$$\rho_c = 1.48 \times 10^{-3} \frac{(\epsilon T_{h,cb})^{3/5}}{b^{3/2}} \frac{V_{imp}^3}{\alpha^{3/2}(1 + \gamma)^{3/2}}, \quad (5.108)$$

$$R_h = 1.58fb^{5/2}\rho R_{h,cb} \frac{\alpha^{3/2}}{V_{imp}^5}(1 + \gamma)^{5/2}, \quad (5.109)$$

$$R_c = \left( 3.92(f\rho R_{h,cb})^3 + \frac{4.84 \times 10^3 a}{b(1 + \gamma)(\epsilon T_{h,cb})^{3/5}} \right)^{1/3} b^{5/2} \frac{\alpha^{3/2}}{V_{imp}^5}(1 + \gamma)^{5/2}, \quad (5.110)$$

$$\rho R = f\rho R_{h,cb} + 1.48 \times 10^{-3}(\epsilon T_{h,cb})^{3/5} \frac{(1 + \gamma)b}{V_{imp}^2} \times \left\{ \left( 3.92(f\rho R_{h,cb})^3 + \frac{4.84 \times 10^3 a}{b(1 + \gamma)(\epsilon T_{h,cb})^{3/5}} \right)^{1/3} - 1.58f\rho R_{h,cb} \right\} \quad (5.111)$$

$$G_{DT} = 3.39 \times 10^{18} \frac{\rho R}{\rho R + 6} \frac{M_c}{E_{DT}}. \quad (5.112)$$

Dans le cas où le facteur d'homothétie  $f \geq 1$ , toutes les cibles définies ainsi sont auto-allumantes.

Dans le cas où  $f < 1$ , les cibles ne sont plus auto-allumantes. Ce type de cible est utilisé dans les schémas d'allumage découplés.

### 5.3.5 Du modèle d'allumage au dimensionnement de la cible

Du formulaire iso-vitesse présenté précédemment, nous pouvons nous apercevoir que les conditions d'allumage et de combustion à la stagnation ne dépendent que de  $\alpha$ , de la vitesse d'implosion  $V_{imp}$ , et du facteur d'homothétie  $f$ . Ces trois paramètres permettent de définir ce qu'on appelle communément une famille de cibles homothétiques, c'est à dire un ensemble de cibles dont les dimensions et paramètres de combustion et d'allumage varient avec  $f$  et qui pourront être brûlés avec la même vitesse d'implosion et le même  $\alpha$ .

Le choix de la vitesse d'implosion et de  $\alpha$  résultent de plusieurs compromis :

- la vitesse d'implosion doit être suffisamment élevée pour atteindre le domaine d'allumage ; d'un autre côté, une vitesse d'implosion trop élevée favorise les instabilités paramétriques (Raman et Brillouin) qui entraîne une rétrodiffusion de l'énergie laser ;
- nous verrons par la suite qu'une compression très entropique, c'est à dire avec un  $\alpha$  élevé, pose moins de contraintes sur l'optimisation de l'impulsion laser qu'un  $\alpha$  faible ; d'un autre côté, un  $\alpha$  élevé implique que l'énergie investie dans le combustible est également plus élevée.

Nous discutons pour l'instant seulement des conditions à la stagnation données par  $\alpha$  et  $V_{imp}$ . Or, pour atteindre ce point, plusieurs chemins thermodynamiques sont possibles, ce qui nous amène à introduire un troisième paramètre dans le dimensionnement de la cible : la pression d'ablation  $P_a$  générée par l'absorption du laser. On définit ainsi un paramètre isentropique en vol  $\alpha_{if}$  qu'on distinguera du paramètre isentropique à la stagnation  $\alpha_s$ , et qui correspond au  $\alpha$  atteint par la coquille au moment où l'impulsion laser s'arrête. Betti *et al.* [12] ont ainsi montré que

$$\alpha_s \propto \alpha_{if}^{0.8} V_{imp}^{0.67} P_a^{-0.13}. \quad (5.113)$$

Il est en pratique plus facile de maîtriser le  $\alpha_{if}$  via l'optimisation de l'impulsion laser que le  $\alpha_s$ . On voit d'après la relation précédente qu'une pression d'ablation élevée et/ou

un  $\alpha_{if}$  faible permettent de réduire le  $\alpha_s$ . Ces deux options étant contradictoires (plus  $P_a$  est élevée, et plus  $\alpha_{if}$  est élevé), il faut trouver un compromis sur la valeur de  $P_a$  permettant d'optimiser le  $\alpha_s$ . Une dernière contrainte sur la pression d'ablation est donnée par le rapport d'aspect en vol  $R_{av} = R_0/\Delta R$ , qui est le rapport entre le rayon du piston et son épaisseur tout au long de l'implosion. Plus le rapport d'aspect est faible, plus la cible est sensible aux instabilités hydrodynamiques, plus  $P_a$  doit être faible.

En conclusion, une famille de cibles homothétiques se définit par le trio  $\alpha_{if}$ ,  $V_{imp}$  et  $P_a$ , qui vont ensuite conditionner l'optimisation de l'impulsion laser.

## 5.4 Conclusion

En synthèse, nous pouvons retenir de la description des conditions d'allumage d'une cible FCI trois points essentiels :

- les conditions limites d'allumage sont données par la température  $T$  et la densité surfacique du point chaud central  $\rho R_h$  ; elles sont indépendantes du design de la cible ; une cible atteignant ces conditions limites est appelée cible de base ;
- toutes les grandeurs finales de la cible s'expriment en fonction de la vitesse d'implosion  $V_{imp}$ , du facteur d'entropie  $\alpha$  défini dans l'approximation de l'EoS du gaz d'électrons dégénérés, et du facteur d'homothétie  $f$  donnant le rapport du rayon du point chaud de la cible avec celui de la cible de base ; elles sont dépendantes de l'EoS du combustible ;
- l'optimisation de l'impulsion laser est réalisée à  $V_{imp}$ ,  $\alpha_{if}$  en vol et pression d'ablation donnés.

Le gain de la cible, qui est un paramètre essentiel dans l'optique de la production d'énergie par la fusion inertielle, ne dépend que de la vitesse d'implosion et du facteur homothétique (dans le cas du gaz d'électrons dégénérés). Pour un gain donné, nous allons donc chercher à minimiser l'énergie à investir dans le DT ainsi que la masse de combustible en minimisant le facteur d'entropie  $\alpha$  lors de la compression. Nous allons montrer dans le chapitre suivant comment optimiser la compression via la forme de l'impulsion

laser pour remplir ces conditions.

## Bibliographie

- [1] L. Videau. *Description d'un modèle analytique décrivant le fonctionnement d'une cible d'ignition : application à l'analyse de solution à énergie réduite*. Rapport CEA, 2001.
- [2] J. Nuckols, L. Wood, A. Thiessen, and G. Zimmerman. Laser compression of matter to super-high densities : thermonuclear(ctr) applications. *Nature*, **239** :139, 1972.
- [3] K.A. Brueckner and S. Jorna. Laser-driven fusion. *Rev. Mod. Phys.*, **46** :325, 1974.
- [4] J. Meyer Ter Vehn *et al.* *Nuclear Fusion*, **22** :561–566, 1982.
- [5] R. Dautrey and J.P. Watteau. *La fusion thermonucléaire inertielle par laser*. Eyrolles, 1993.
- [6] J. Lindl. Development of the indirect-drive approach to inertial confinement fusion and the target physics basis for ignition and gain. *Phys. Plasmas*, **2** :3933, 1995.
- [7] C. Bayer and D. Juraszek. *Physique des plasmas thermonucléaires : la fusion par confinement inertielle*. Rapport CEA, 2001.
- [8] S. Atzeni and J. Meyer-Ter-Vehn. *The physics of inertial fusion*. Clarendon Press, Oxford, 2004.
- [9] E.L. Avrorin, L.P. Feoktistov, and L.I. Shibarshov. *Soviet Journal of Plasma Physics*, **6** :5127–31, 1980.
- [10] J.J. Duderstadt and W.R. Martin. *Transport Theory*. New York, Wiley, 1979.
- [11] G.I. Kerley. *Tech. Rep. SAND2003-3613*. Sandia national laboratories, 2003.
- [12] R. Betti and C.Zhou. *Physics of plasmas*, **12** :110702, 2005.



Chapitre **6**

## La compression quasi-isentropique d'une cible FCI

### Sommaire

---

<b>6.1 Les équations fluides . . . . .</b>	<b>210</b>
<b>6.2 Propagation des ondes sonores . . . . .</b>	<b>213</b>
<b>6.3 Invariants de Riemann . . . . .</b>	<b>215</b>
<b>6.4 La compression isentropique . . . . .</b>	<b>218</b>
<b>6.5 De la compression isentropique à la compression d'une cible FCI</b>	<b>220</b>

---

L'énergie fournie au combustible pendant sa compression est due au travail des forces de pression et à son augmentation d'entropie, d'après la première loi de la thermodynamique  $dE = TdS - PdV$ . Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, l'objectif de la FCI est de comprimer fortement et rapidement la cible tout en minimisant l'énergie à investir. Pour cela, il est indispensable de limiter l'augmentation d'entropie au cours de la compression. Or, si une succession infinie d'ondes de compression permet de créer une compression isentropique sans limite de compressibilité, un choc fort comme ceux créés par l'ablation de la cible par laser impose une limite de compressibilité  $\rho/\rho_0 \approx 4$ . Nous allons cependant montrer dans ce chapitre que nous pouvons générer une compression forte et néanmoins quasi-isentropique en appliquant sur la cible une succession de chocs, grâce aux équations de la dynamique des fluides [1, 2]. Nous allons



également montrer que cette compression, dite cumulative, est fortement dépendante de la loi temporelle de pression qui est appliquée. En effet, le passage de chaque choc créant un milieu plus dense, chaque choc est plus rapide que le précédent et finit par le rattraper au bout d'un certain temps. De ce fait, la loi temporelle de pression doit être telle que tous les chocs convergent au même moment de l'implosion.

Les sous-chapitres qui suivent et qui décrivent la physique de la propagation des ondes de compression et ondes de choc dans un fluide sont largement inspirés de la thèse de Stéphanie Brygoo [2].

## 6.1 Les équations fluides

C'est à partir des équations qui décrivent un fluide (liquide ou gaz) en mouvement que les équations de propagation des ondes ont été construites.

L'état d'un élément fluide peut être décrit par sa vitesse  $\mathbf{u}$ , sa densité  $\rho$  et sa pression  $P$  en fonction de sa position  $\mathbf{r}$  et du temps.

### 6.1.1 Conservation de la masse

On définit  $\rho(\mathbf{r}, t)$  comme la densité de masse à un point donné  $(\mathbf{r}, t)$  et ayant une vitesse  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ . La variation de masse par unité de temps, donnée par :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho dV \quad (6.1)$$

est égale au flux entrant et sortant de matière

$$- \oint_S \rho \mathbf{u} d\mathbf{A}, \quad (6.2)$$

où  $S$  est la surface extérieure du volume  $V$ . La loi de conservation de la masse donne donc :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho dV + \oint_S \rho \mathbf{u} d\mathbf{A} = 0. \quad (6.3)$$

D'après le théorème de Gauss :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho dV + \int_V \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) dV = 0. \quad (6.4)$$

Comme l'expression précédente est valable pour n'importe quel volume, l'équation de conservation de la masse peut se réduire à :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0. \quad (6.5)$$

### 6.1.2 Conservation de l'implusion

Il est plus commode pour établir cette équation de considérer un volume en mouvement dans lequel la quantité de matière reste constante. On définit alors  $\frac{\partial}{\partial t}$  comme la dérivée partielle par rapport au temps à un endroit donné, et  $\frac{D}{Dt}$  comme la dérivée totale décrivant le changement par rapport au temps d'une particule en mouvement. Ces deux dérivées sont liées par la relation :

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla. \quad (6.6)$$

On peut alors écrire la loi de Newton :

$$\int_V \rho \frac{D\mathbf{u}}{Dt} dV = \oint_S f d\mathbf{A} + \int_V \mathbf{F} dV, \quad (6.7)$$

où  $f$  est le tenseur des forces surfaciques et  $\mathbf{F}$  représente les forces volumiques. En négligeant la viscosité,  $f$  se réduit aux forces de pression :

$$\oint_S f d\mathbf{A} = - \oint_S P dA_i = - \int_V \frac{\partial P}{\partial x_i} dV = - \int_V \nabla P dV. \quad (6.8)$$

$\mathbf{F}$  représente toutes les forces qui pourraient agir sur l'élément considéré (électriques, gravitationnelles,...). On va considérer ici que l'ensemble de ces forces sont nulles. En

remplaçant chaque terme par sa forme simplifiée et en utilisant le fait que les équations précédentes sont valables pour un volume arbitraire, l'équation (6.7) prend la forme suivante, connue sous le nom d'équation d'Euler :

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla P. \quad (6.9)$$

### 6.1.3 Conservation de l'énergie

On se place dans le référentiel du fluide en mouvement. La variation d'énergie du fluide est donnée par le taux de changement de son énergie cinétique et de son énergie interne, soit :

$$\int_V \rho \frac{Du^2/2}{Dt} dV + \int_V \rho \frac{D\varepsilon}{Dt} dV. \quad (6.10)$$

Cette variation est compensée par des sources extérieures  $Q_{ex}$  que l'on considère nulles pour notre étude, par l'énergie rentrant par conduction thermique  $Q_H$  que l'on considère aussi nulle, et le travail par unité de temps des forces surfaciques  $W_f$  et volumiques  $W_F$ . Comme précédemment,  $\mathbf{F} = 0$ , donc  $W_F = 0$ .

$$W_f = \oint_S \mathbf{u} \cdot \mathbf{f} \cdot d\mathbf{A} = - \oint_S P \mathbf{u} \cdot d\mathbf{A}, \quad (6.11)$$

soit

$$W_f = \int_V \nabla \cdot (P \mathbf{u}) dV. \quad (6.12)$$

L'équation de conservation de l'énergie s'écrit donc :

$$\rho \frac{D}{Dt} \left( \varepsilon + \frac{1}{2} u^2 \right) = -\nabla \cdot (P \mathbf{u}). \quad (6.13)$$

En utilisant les équations (6.5) et (6.6), l'équation précédente devient :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ \rho \left( \varepsilon + \frac{1}{2} u^2 \right) \right] = -\nabla \cdot \left[ \rho \mathbf{u} \left( \varepsilon + \frac{1}{2} u^2 \right) + P \mathbf{u} \right]. \quad (6.14)$$

## 6.2 Propagation des ondes sonores

Pour plus de simplicité, nous allons travailler en une dimension avec des ondes planes. Une onde sonore représente la propagation d'une petite variation de pression qui entraîne des variations de densité et de vitesse.  $\Delta P$  et  $\Delta\rho$  sont considérées comme très petites devant la pression  $P_0$  et la densité d'équilibre  $\rho_0$ .

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho, \quad (6.15)$$

$$P = P_0 + \Delta P, \quad (6.16)$$

avec  $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}$  et  $\frac{\Delta P}{P_0} \ll 1$ . On considère que la vitesse initiale du fluide est nulle. On peut donc écrire que :

$$u = \Delta u, \quad (6.17)$$

avec  $\frac{\Delta u}{c} \ll 1$ , où  $c$  est la vitesse de propagation d'une onde sonore dans le fluide. En utilisant ces expressions dans les équations de conservation de la masse et de la quantité de mouvement, on obtient :

$$\frac{\partial(\rho_0 + \Delta\rho)}{\partial t} + \frac{\partial((\rho_0 + \Delta\rho)u)}{\partial x} = 0, \quad (6.18)$$

$$(\rho_0 + \Delta\rho)\frac{\partial u}{\partial t} + (\rho_0 + \Delta\rho)\left(u\frac{\partial}{\partial x}\right)u = -\frac{\partial\Delta P}{\partial x}. \quad (6.19)$$

Cela donne au premier ordre :

$$\frac{\partial\Delta\rho}{\partial t} = -\rho_0\frac{\partial u}{\partial x}, \quad (6.20)$$

$$\rho_0\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial\Delta P}{\partial x}. \quad (6.21)$$

Dans le cas d'une onde sonore, les échanges de chaleur n'ayant pas le temps de se

faire et les variations étant réversibles, on considère que le mouvement d'une particule est isentropique. On définit alors :

$$\Delta P = \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s \Delta \rho = c^2 \Delta \rho. \quad (6.22)$$

On dérive (6.20) par rapport au temps et (6.21) par rapport à  $x$ , et en utilisant l'équation précédente, on trouve :

$$\frac{\partial^2 \Delta \rho}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 \Delta \rho}{\partial x^2}. \quad (6.23)$$

On reconnaît l'équation de propagation d'une onde sonore se déplaçant à la vitesse  $c$ , avec  $c$  définie comme :

$$c = \sqrt{\left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s}. \quad (6.24)$$

Il existe deux familles de solutions à cette équation de propagation :  $f(x - ct)$  et  $g(x + ct)$ .  $f(x - ct)$  représente une onde se propageant dans la direction des  $x$  positifs, et  $g(x + ct)$  dans la direction des  $x$  négatifs. Si le fluide n'est pas au repos au départ, mais est animé d'une vitesse constante  $u$  (dirigée vers  $+x$  dans notre étude), les ondes sont alors portées par ce fluide en mouvement. Leur vitesse est alors dans le référentiel du laboratoire égale à  $u + c$  pour les ondes allant vers les  $x$  positifs, et  $u - c$  pour les ondes allant vers les  $x$  négatifs. On définit alors dans le plan  $x - t$  deux principales familles de courbes, appelées courbes caractéristiques, telles que :

$$C_+ := \frac{dx}{dt} = u(x, t) + c(x, t), \quad (6.25)$$

$$C_- := \frac{dx}{dt} = u(x, t) - c(x, t). \quad (6.26)$$

### 6.3 Invariants de Riemann

Avant d'aller plus loin dans l'analyse de ces résultats, un petit rappel mathématique s'impose. Si on définit une courbe  $x = \phi(t)$ , dans le plan  $x - t$ , la dérivée d'une fonction quelconque  $f(x, t)$  le long de la courbe  $x = \phi(t)$  est donnée par :

$$\left( \frac{df}{dt} \right)_{\phi} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} \frac{dx}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} \phi'. \quad (6.27)$$

Comme le processus est isentropique, la densité n'est qu'une fonction de la pression et on peut exprimer les dérivées les unes par rapport aux autres

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_s \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial P}{\partial t}, \quad (6.28)$$

et on fait de même pour la dérivée de la densité de  $\rho$  par rapport à  $x$ . On substitue ces expressions dans les équations de conservation de la masse et du mouvement, et en additionnant et en soustrayant ensuite les deux équations entre elles, on trouve :

$$\left[ \frac{\partial u}{\partial t} + (u + c) \frac{\partial u}{\partial x} \right] + \frac{1}{\rho c} \left[ \frac{\partial P}{\partial t} + (u + c) \frac{\partial P}{\partial x} \right] = 0, \quad (6.29)$$

$$\left[ \frac{\partial u}{\partial t} + (u - c) \frac{\partial u}{\partial x} \right] + \frac{1}{\rho c} \left[ \frac{\partial P}{\partial t} + (u - c) \frac{\partial P}{\partial x} \right] = 0. \quad (6.30)$$

On peut remarquer que les équations précédentes sont des dérivées suivant les courbes  $C_+$  et  $C_-$ . On peut les réécrire de la manière suivante :

$$dJ_+ = du + \frac{1}{\rho c} dP = 0, \quad (6.31)$$

$$dJ_- = du - \frac{1}{\rho c} dP = 0, \quad (6.32)$$

suivant respectivement  $C_+$  et  $C_-$ . Si on intègre ces équations, on trouve alors :

$$J_+ = u + \int \frac{dP}{\rho c} = u + \int c \frac{d\rho}{\rho}, \quad (6.33)$$

$$J_- = u - \int \frac{dP}{\rho c} = u - \int c \frac{d\rho}{\rho}. \quad (6.34)$$

$J_+$  et  $J_-$  sont appelés les invariants de Riemann. Ces équations sont valables seulement pour les écoulements isentropiques. Il est important de remarquer que ces invariants ont été définis à partir des équations initiales de conservation de la masse et de la quantité de mouvement. Aucune approximation, à part celle de la conservation de l'entropie, n'a été introduite dans le modèle.

### 6.3.0.1 Application au gaz parfait

Calculons les invariants de Riemann pour un gaz parfait. L'équation d'état pour un gaz parfait dans une transformation adiabatique est :

$$P = P_0 \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^\gamma, \quad (6.35)$$

où  $\gamma$  est le rapport de  $C_P/C_v$ . En utilisant la définition de la vitesse du son, on trouve :

$$\frac{c}{c_0} = \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{2}}, \quad (6.36)$$

avec  $c_0$  la vitesse du son lorsque  $u = 0$ ,  $c_0 = \left( \frac{\gamma P_0}{\rho_0} \right)^{1/2}$ . D'après les équations (6.33) et (6.34), on obtient :

$$J_{\pm} = u \pm \frac{2}{\gamma-1} c. \quad (6.37)$$

Ces caractéristiques et invariants associés permettent de construire à partir d'un état quelconque l'état du système à un instant ultérieur. Un point  $(x, t)$  est toujours à l'intersection de deux caractéristiques, l'une négative et l'autre positive, provenant de deux états

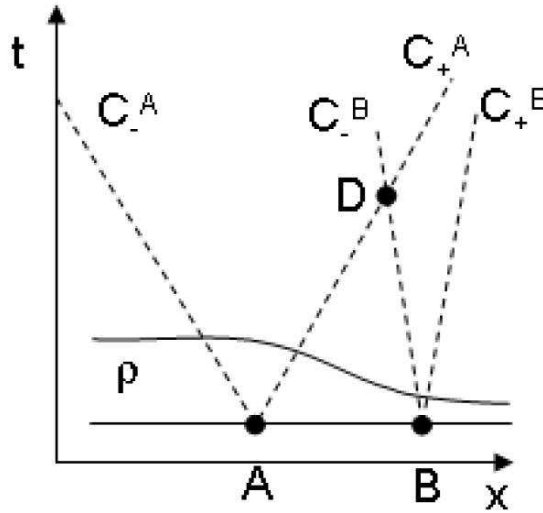


FIG. 6.1: Détermination du point D à partir des états connus A et B par la méthode des caractéristiques dans un écoulement adiabatique.

connus. Soit A et B ces deux états connus de l'espace caractérisés par une vitesse fluide et une vitesse acoustique, donc par les invariants  $J_{\pm}$ . De ces deux points partent dans l'espace-temps deux caractéristiques le long desquelles  $J_{\pm}$  sont conservées. En un point D intersection des caractéristiques (voir figure FIG.6.1), on peut donner les vitesses  $u$  et  $c$  par :

$$J_+^D = u_D + \frac{2}{\gamma - 1} c_D = J_+^A = u_A + \frac{2}{\gamma - 1} c_A, \tag{6.38}$$

$$J_-^D = u_D - \frac{2}{\gamma - 1} c_D = J_-^B = u_B - \frac{2}{\gamma - 1} c_B, \tag{6.39}$$

ce qui donne :

$$u_D = (J_+^A + J_-^B)/2, \tag{6.40}$$

$$c_D = \frac{\gamma - 1}{4} (J_+^A - J_-^B). \tag{6.41}$$



## 6.4 La compression isentropique

Nous allons décrire dans cette partie comment construire une compression isentropique à partir des équations de Riemann (6.33) et (6.34). Imaginons que la compression est réalisée à l'aide d'un piston qui pousse le gaz initialement au repos ( $u = 0$ ). On souhaite comprimer le gaz de densité initiale  $\rho_0$  jusqu'à une densité donnée  $\rho$  arbitraire, ce qui en 1D revient à amener le piston d'une position initiale  $x_0$  au temps initial  $t_0$ , à une position finale  $x$  et un temps final  $t$  que nous fixerons arbitrairement à  $x = 0$  et  $t = 0$ . La position initiale du piston  $x_0$  et le temps initial  $t_0$  sont donc négatifs. D'après les équations de Riemann, la première onde de compression va traverser le fluide le long de la caractéristique  $C_+$  depuis le point  $x_0$  et  $t_0$ , délimitant le fluide perturbé du fluide non perturbé. Les caractéristiques  $C_-$  provenant du piston vont croiser cette limite, donnant l'égalité :

$$J_- = u - \frac{2}{\gamma - 1}c = -\frac{2}{\gamma - 1}c_0, \quad (6.42)$$

et donc la vitesse du son dans le liquide perturbé est donnée par :

$$c = c_0 + \frac{\gamma - 1}{2}u. \quad (6.43)$$

Dans le fluide perturbé, la pente des caractéristiques  $C_+$  partant du piston est donnée à l'aide de l'équation précédente par :

$$u + c = u_p + c_0 + \frac{\gamma - 1}{2}u_p = c_0 + \frac{\gamma + 1}{2}u_p, \quad (6.44)$$

où  $u_p = \frac{dx_p}{dt}$  est la vitesse du piston. Ainsi, dans le plan  $(x, t)$ , plus la vitesse du piston  $u_p$  est élevée, plus la pente de la caractéristique issue du piston est faible. Les caractéristiques issues du piston peuvent donc se croiser en un point où les grandeurs  $u$  et  $c$  ne sont plus mono-évaluées. Cette discontinuité est caractéristique d'une onde de choc et l'écoulement n'est plus isentropique. Nous allons donc déterminer la loi de vitesse du piston telle que toutes les caractéristiques  $C_+$  issues du piston convergent au point  $x = 0$  et  $t = 0$  (voir figure FIG.6.2). Nous restons dans le cas du gaz parfait polytropique pour simplifier mathématiquement le problème.

Pour que toutes les caractéristiques  $C_+$ , dont la pente est donnée par l'équation (6.44), convergent en  $x = 0$  et  $t = 0$  dans le plan  $(x, t)$ , il faut que la trajectoire  $x_p(t)$  du piston vérifie l'équation :

$$x_p(t_p) = (c_0 + \frac{\gamma + 1}{2} u_p(t_p)) t_p, \quad (6.45)$$

ce qui, pour un gaz polytropique, donne comme solution :

$$\frac{x_p(t)}{x_0} = \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \left( \frac{t}{t_0} \right)^{2/(\gamma+1)} - \frac{2}{\gamma - 1} \frac{t}{t_0}, \quad (6.46)$$

et

$$u_p = \frac{2}{\gamma - 1} c_0 \left( \left( \frac{t}{t_0} \right)^{\frac{2}{\gamma+1} - 1} - 1 \right). \quad (6.47)$$

Ainsi, le piston démarre lentement puis accélère progressivement, pour atteindre une vitesse infinie lorsque  $t \rightarrow 0$ . A partir des équations (6.36), (6.43) et (6.47), on obtient la loi temporelle de densité :

$$\left( \frac{\rho_p(t)}{\rho_0} \right)^{\frac{\gamma+1}{2}} = \left( \frac{P_p(t)}{P_0} \right)^{\frac{\gamma+1}{2\gamma}} \left( \frac{t_0}{t} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma+1}}. \quad (6.48)$$

De ce fait, la densité au niveau du piston tend également vers l'infini. A  $t = 0$ , la masse de gaz contenue dans l'intervalle  $[x_0, 0]$  est comprimée dans un volume infiniment petit, avec une compression entièrement isentropique. Evidemment, cela nécessite une puissance au niveau du piston qui diverge également quand  $t \rightarrow 0$  selon la loi :

$$P_M(t) \propto P_p(t) u_p(t) \propto |t|^{-(3\gamma-1)/(\gamma+1)}. \quad (6.49)$$

Ce modèle simplifié a essentiellement pour vocation de montrer qu'une compression isentropique jusqu'à une densité arbitraire est théoriquement possible si la loi temporelle de pression, donc la loi temporelle du laser dans le cas de la FCI est définie de manière ap-

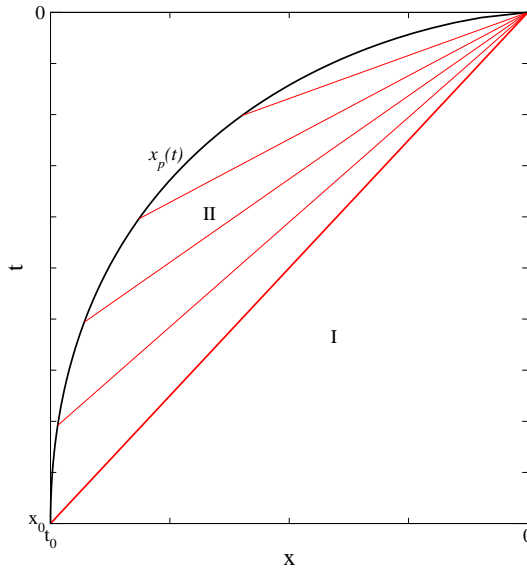


FIG. 6.2: Caractéristiques d'une onde de compression cumulative (région II) et trajectoire du piston  $x_p$  permettant cette compression. La région I représente le fluide non perturbé par l'onde de compression.

propriété, de telle sorte que les ondes de compressions successives se focalisent au point où on veut obtenir la compression maximale.

## 6.5 De la compression isentropique à la compression d'une cible FCI

Plusieurs modèles de compression isentropique ont été étudiés dans le cas d'une compression radiale. Tous ces modèles partent de l'hypothèse que la vitesse d'implosion d'un élément de la cible est une fonction du rayon ( $u_p(r, t) \propto r$ ). Le modèle de Kidder [3, 4] est directement dérivé du modèle 1D précédent pour une cible sphérique de densité uniforme. Il montre que la pression nécessaire pour accélérer une coquille jusqu'à une vitesse  $V_{imp}$  varie comme  $P \propto V_{imp}^2/A_{r0}$  où  $A_{r0} = R_0/\Delta R_0$  est le rapport d'aspect à l'instant initial. Cette loi d'échelle est à l'origine de l'architecture de cible creuse que nous avons

présenté au début de cette partie. En effet, réduire le rapport d'aspect permet de diminuer la pression et donc les instabilités hydrodynamiques qui peuvent se créer dans le plasma. Le schéma d'implosion consiste donc à porter la coquille jusqu'à la vitesse d'implosion  $V_{imp}$  souhaitée, qui va déterminer les critères essentiels que sont le  $\rho R$  et le gain de la cible, tout en limitant l'augmentation d'entropie via le paramètre  $\alpha$  pour limiter l'énergie investie dans le DT (voir équations (5.104) à (5.112)).

En théorie, la loi de vitesse donnée par l'équation (6.47) permet de générer une succession infinie d'ondes de compression isentropiques. En pratique, avec l'éclairement d'un laser type MégaJoule, cette loi est irréalisable. En effet, l'éclairement laser à  $t = 0$  va générer une onde de choc dans le DT et le porter quasi-instantanément de  $P = 0$  à  $P \approx 200$  GPa. Nous allons pourtant montrer qu'il est possible de comprimer le DT de manière quasi-isentropique (c'est à dire avec une augmentation limitée du paramètre  $\alpha$ ) en générant une succession de chocs progressifs par une loi de pression similaire à celle donnée par l'équation (6.49). Pour cela, nous allons montrer comment varie l'entropie lors du passage d'une onde de choc.

### 6.5.1 Formation d'une onde de choc

Les ondes sonores, caractérisées comme nous venons de le voir par la propagation de petites quantités comme  $\Delta\rho$  et  $\Delta P$ , évoluent avec le temps et peuvent devenir discontinues. Ces discontinuités sont le résultat du caractère non linéaire des équations de conservation de la masse et de la quantité de mouvement. Pour établir les équations d'onde, tous les calculs ont été faits au premier ordre, éliminant ainsi leur apparition. Cependant, pour comprendre la formation de l'onde de choc, la non-linéarité des équations ne peut plus être négligée. Nous ne rentrerons pas dans le détail des équations, mais nous allons essayer de voir qualitativement ce qui se passe à partir des résultats précédents [2].

Prenons l'exemple du gaz parfait. Nous avons vu que la vitesse de propagation des ondes (équation (6.36)) croît avec la densité du milieu. On considère un milieu qui, au temps  $t = 0$ , a un profil de densité comme montré sur la figure 6.3a. Le point A a une densité plus élevée que le point B. La vitesse du son au point A est donc supérieure à celle au point B et la distance parcourue jusqu'au temps  $t_1$  par A est donc supérieure à celle

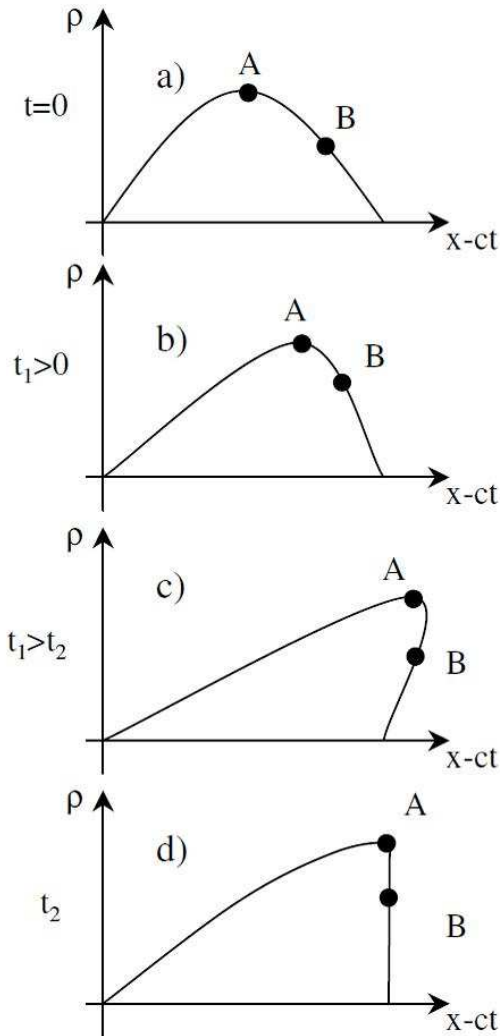


FIG. 6.3: Processus de formation de l'onde de choc : a) Profil de l'onde au temps  $t=0$ . b) D'après la définition de la vitesse du son, pour un gaz parfait, plus la densité est élevée, plus le point se déplace vite. Le point A se déplace donc plus vite que le point B et l'onde commence à se déformer. c) Si on continue le raisonnement, le point A va dépasser le point B, situation physique impossible car il y aurait alors plusieurs densités possibles pour le même point. d) Le front se raidit donc pour former un profil vertical. Aucun point ne peut dépasser ce front.

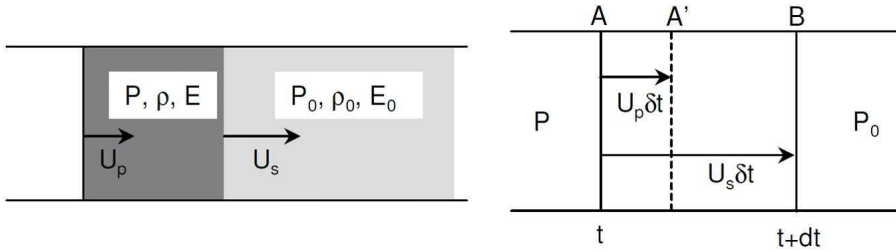


FIG. 6.4: Passage d'une onde de choc.

parcourue par B. L'onde se déforme alors (figure 6.3b). Le phénomène continue jusqu'à ce que le point A dépasse le point B (figure 6.3c). La situation n'est alors plus physique. En effet, pour un même point de l'espace, on ne peut avoir deux densités différentes. Au lieu de cela, le profil de l'onde se raidit et tous les points « s'accroissent » en tête de l'onde formant une discontinuité (figure 6.3d). Ce type de discontinuité est appelée une onde de choc.

## 6.5.2 Relation de Rankine-Hugoniot

Nous allons maintenant nous intéresser aux conséquences de l'apparition d'une telle onde dans le milieu. On imagine un piston qui se déplace vers la droite à une vitesse  $u$  et comprime la matière. Nous supposons donc que l'onde de choc est déjà formée et qu'elle se déplace à une vitesse  $U_s$ . A droite de l'onde de choc, le matériau est encore dans son état initial  $P_0, \rho_0$  et  $E_0$ . Après le passage de l'onde de choc, le milieu est caractérisé par  $P, \rho$  et  $E$  (voir figure 6.4) [2].

Comme pour la formation de l'onde sonore, trois relations de conservation permettent d'écrire les équations décrivant la discontinuité thermodynamique au passage de l'onde de choc.

### 6.5.2.1 Conservation de la masse

On considère la masse comprise entre les points A et B au cours du temps  $t$ . Au temps  $t + \delta t$ , la surface au point A s'est déplacée et est maintenant au point A'. Comme il y a conservation de la masse, on peut écrire :

$$m = \rho_0 ABS = \rho A'BS, \quad (6.50)$$

où  $S$  est la surface de la section considérée. En remplaçant  $AB$  et  $A'B$  par leurs expressions en fonction de la vitesse fluide  $U_p$  et de la vitesse de choc  $U_s$ , on obtient :

$$\rho_0 U_s \delta t S = \rho (U_s \delta t - U_p \delta t) S, \quad (6.51)$$

soit

$$\rho (U_s - U_p) = \rho_0 U_s. \quad (6.52)$$

### 6.5.2.2 Conservation de l'impulsion

La pression exerce de chaque côté de l'élément  $AB$  une force  $(P - P_0)S$ . La masse  $m$  a donc acquis une impulsion  $dp$  égale à :

$$dp = mU_p = (P - P_0)S\delta t, \quad (6.53)$$

$$S\delta t \rho_0 U_s U_p = (P - P_0)S\delta t, \quad (6.54)$$

ce qui donne :

$$\rho_0 U_s U_p = P - P_0. \quad (6.55)$$

### 6.5.2.3 Conservation de l'énergie

Pour boucler les équations, il ne reste plus qu'à considérer la conservation de l'énergie. L'énergie reçue par l'élément  $AB$  pendant l'intervalle de temps  $\delta t$  est égale au travail des forces extérieures. Le travail qui intervient est celui provenant de la face  $A$  qui se déplace en  $A'$ , soit  $PSU_p\delta t$ . Ce travail est égal à la variation d'énergie interne et à l'énergie cinétique du milieu.

$$\rho_0 S U_s \delta t (E - E_0 + \frac{1}{2} U_p^2) = P S U_p \delta t, \quad (6.56)$$

$$\rho_0 U_s (E - E_0 + \frac{1}{2} U_p^2) = P U_p. \quad (6.57)$$

En utilisant les équations (6.52) et (6.55), on retrouve la relation donnée au chapitre 4.2 :

$$E - E_0 = \frac{1}{2} (P + P_0) \left( \frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho} \right). \quad (6.58)$$

### 6.5.3 Variation de l'entropie au passage d'une onde de choc

On considère la relation thermodynamique

$$T dS = dE + P dV. \quad (6.59)$$

En différenciant (6.58) et (6.59), on retrouve le long de l'Hugoniot :

$$T dS = \frac{1}{2} (P - P_0) \left( \frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho} \right) \left( \frac{dP}{P - P_0} + \frac{d\rho}{\rho(1 - \frac{\rho}{\rho_0})} \right). \quad (6.60)$$

En utilisant (6.52) et (6.55), on peut exprimer  $U_p$  en fonction de  $P$  et  $\rho$  uniquement :

$$U_p^2 = (P - P_0) \left( \frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho} \right). \quad (6.61)$$

D'après les équations (6.52) et (6.55), on pose :

$$a = \frac{P - P_0}{\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho}} = \rho_0^2 U_s^2, \quad (6.62)$$

ce qui implique que :

$$\frac{da}{a} = \frac{dP}{P - P_0} + \frac{d\rho}{\rho(1 - \frac{\rho}{\rho_0})} = 2 \frac{dU_s}{U_s}. \quad (6.63)$$



En regroupant les équations (6.60), (6.61) et (6.63), on trouve finalement :

$$TdS = \frac{1}{2}U_p^2 \frac{da}{a} = U_p^2 \frac{dU_s}{U_s}, \quad (6.64)$$

d'où

$$\left( \frac{dS}{dU_s} \right)_H > 0. \quad (6.65)$$

L'entropie augmente donc le long de l'Hugoniot. La transformation engendrée par le passage de l'onde de choc est irréversible.

On peut essayer de quantifier à quel ordre se situe la différence entre le chemin thermodynamique suivant l'Hugoniot et un isentrope. Si on dérive deux fois l'équation (6.59) par rapport à  $V$ , on obtient :

$$T \frac{d^2 S_H}{dV^2} + \frac{dS_H}{dV} \frac{dT_H}{dV} = \frac{1}{2}(V_0 - V) \frac{d^2 P_H}{dV^2}. \quad (6.66)$$

Donc, d'après les équations (6.60) et (6.66), en  $V = V_0$ , on a :

$$\left( \frac{dS_H}{dV} \right)_{V_0} = 0, \quad (6.67)$$

$$\left( \frac{d^2 S_H}{dV^2} \right)_{V_0} = 0. \quad (6.68)$$

On dérive une seconde fois (6.66) par rapport à  $V$  :

$$T \frac{d^3 S_H}{dV^3} + 2 \frac{d^2 S_H}{dV^2} \frac{dT_H}{dV} + \frac{dS_H}{dV} \frac{d^2 T_H}{dV^2} = -\frac{1}{2} \frac{d^2 P_H}{dV^2} + \frac{1}{2}(V_0 - V) \frac{d^3 P_H}{dV^3}. \quad (6.69)$$

On obtient alors :

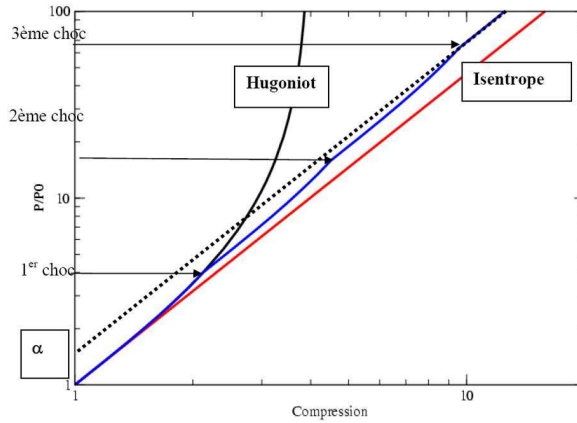


FIG. 6.5: Diagramme de compression d'un gaz polytropique dans le plan  $(\rho, P)$ . La courbe noire représente l'Hugoniot principale et la courbe rouge représente l'isentrope (de paramètre d'entropie  $\alpha = 1$ ) tracées à partir des mêmes conditions initiales. La courbe bleue représente une succession de trois chocs permettant de passer de l'isentrope  $\alpha = 1$  à une isentrope plus élevée ( $\alpha = 1.5$ ), en utilisant la nature osculatrice de l'Hugoniot.

$$T_0 \left( \frac{d^3 S_H}{dV^3} \right)_{V_0} = -\frac{1}{2} \left( \frac{d^2 P_H}{dV^2} \right)_{V_0} \quad (6.70)$$

Le développement limité de  $S_H$  au voisinage de  $V_0$  s'écrit donc de la manière suivante :

$$S_H(V) = S_0 + \frac{(V_0 - V)^3}{12T_0} \left( \frac{d^2 P_H}{dV^2} \right)_{V_0} + \dots \quad (6.71)$$

L'entropie le long de l'Hugoniot ne diffère donc qu'à l'ordre 3 au voisinage de  $V_0$ . On dit que l'Hugoniot est osculatrice de l'isentrope à l'origine. On peut donc imaginer poursuivre un comportement isentropique en appliquant une succession de petits chocs de faibles intensités (voir figure FIG.6.5).

### 6.5.4 Le schéma d'implosion d'une cible FCI et l'impact de l'EoS

Dans le scénario d'implosion d'une cible FCI, la coquille est mise en vitesse par une succession de chocs générés par l'ablation de la couche externe de la coquille. Cette

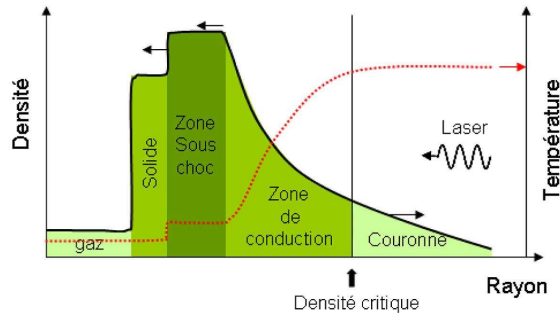


FIG. 6.6: Profils de densité et de température des différentes zones de la cible au cours de son exposition par le laser.

ablation est réalisée soit par l'absorption d'un rayonnement laser (schéma d'attaque directe) ou d'un rayonnement X (attaque indirecte) généré par l'interaction du laser avec une cavité contenant la cible. Nous allons nous limiter au schéma d'attaque directe pour expliciter ce mécanisme.

Sous l'effet de l'irradiation, une partie de la couche externe de la coquille se transforme en un plasma qui se détend, et par effet fusée, crée une pression d'ablation qui lance une onde de choc centripète (voir figure FIG.6.6). Ce choc se propage en avant du front d'ablation, et accroît la température et l'entropie du combustible.

Lorsque ce choc débouche sur la face interne du combustible, la puissance laser incidente accroît fortement afin d'augmenter rapidement la pression d'ablation. La succession de chocs ainsi créée permet d'accélérer de manière continue la vitesse d'implosion de la coquille. Lorsque la vitesse d'implosion souhaitée est atteinte, l'irradiation laser est coupée et l'implosion centripète se fait en « vol libre », avec une décélération progressive jusqu'à la stagnation où la valeur maximale du  $\rho R$  est atteinte, permettant la création du point chaud nécessaire à l'allumage et la combustion (voir figure FIG.6.7). La forme type de cette impulsion laser est dessinée sur la figure FIG.6.8.

Le point essentiel dans la mise en forme de l'impulsion laser est de faire en sorte que la coquille atteigne la vitesse en vol libre désirée, avec le minimum de création d'entropie. La succession de chocs créés par cette impulsion laser doit être telle qu'ils convergent tous idéalement sur la surface interne de la coquille au même instant. Cette synchronisation est

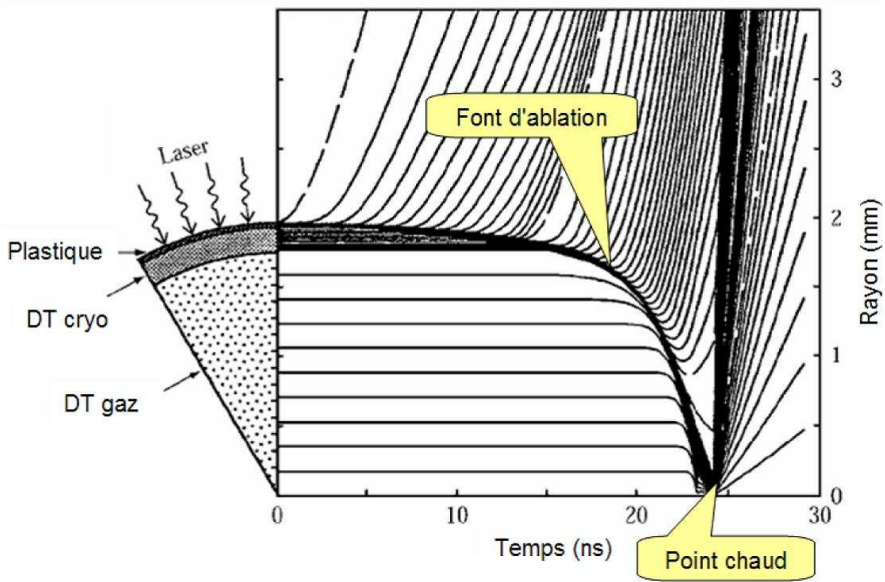


FIG. 6.7: Diagramme d'implosion de la cible : on indique l'évolution du rayon d'un élément de cible en fonction du temps. L'ablateur (ici du plastique) se détend sous l'effet de l'irradiation laser, alors que la coquille et le gaz sont comprimés par les chocs créés par l'ablation. Au point de compression maximale se crée le point chaud qui déclenche l'allumage et la combustion, qui provoque la détente de la cible.

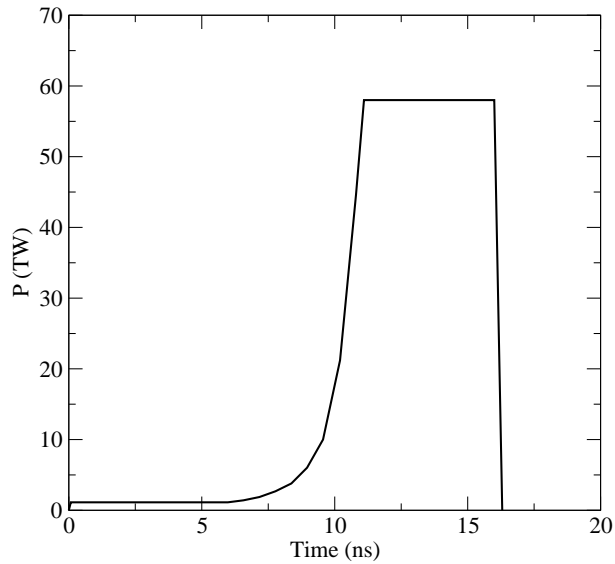


FIG. 6.8: Forme standard d'impulsion laser pour la compression d'une cible FCI.

dépendante de l'EoS : en effet, l'équation (6.62) nous montre que la vitesse d'un choc est directement liée à l'EoS du matériau au travers de sa compressibilité et de la pression atteinte derrière le choc. En FCI, la pression derrière le choc est imposée par la pression d'ablation. C'est donc le taux de compression généré par le passage des chocs qui va conditionner leur synchronisation.

## Bibliographie

- [1] S. Eleize, A. Ghatak, and H. Hora. *Fundamentals of Equations of State*. World Scientific Publishing, 2002.
- [2] S. Brygoo. *Choc laser sur l'hélium, l'hydrogène et le diamant : une étude expérimentale de la Warm Dense Matter*. PhD thesis, Ecole Polytechnique, 2006.
- [3] R.E. Kidder. *Nuclear Fusion*, **14** :53–60, 1974.
- [4] R.E. Kidder. *Nuclear Fusion*, **16** :3–14, 1976.



Chapitre



## Application de notre EoS à deux schémas d'allumage en FCI

### Sommaire

---

7.1	Extension de la table à toutes les températures et densités . . . . .	235
7.2	La cible pour l'allumage par choc . . . . .	239
7.3	La cible LMJ . . . . .	247
7.4	Conclusion . . . . .	252

---

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que la physique de la compression et de l'allumage d'une cible FCI était dépendante de l'EoS utilisée pour le combustible. Dans ce chapitre, nous allons quantifier cette sensibilité.

Depuis de nombreuses années, l'EoS SESAME est l'EoS de référence dans la communauté de la FCI pour l'optimisation des lois laser et le calcul de gain des différentes cibles et schémas d'allumage associés. Ce n'est que très récemment qu'une équipe de l'université de Rochester a testé une équation d'état du DT entièrement *ab initio*, réalisée par des calculs PIMC, dans des simulations d'implosion de cibles de type allumage rapide et auto-allumantes [1]. Ils ont alors montré que les critères essentiels que sont le  $\rho R$  et le gain de la cible sont sensiblement modifiés par cette équation d'état dans les deux schémas. Mais leurs conclusions ne peuvent être considérées comme définitives dans la



mesure où :

- l'EoS *ab initio* utilisée n'est valable que pour des températures supérieures à 1.35 eV, alors que la température initiale des cibles est de 19 K ; les simulations hydrodynamiques lors de cette étude sont donc réalisées avec des cibles préchauffées, et l'impact de ce préchauffage sur les résultats finaux n'a pas été quantifié ;
- l'étude ne montre pas si les différences de gain constatées lors de l'utilisation de l'EoS *ab initio* sont récupérables ou pas avec une nouvelle optimisation des lois lasers.

Dans ce qui suit, nous allons poursuivre cette étude initiale en utilisant une EoS *ab initio* qui étend celle de Hu *et al.* jusqu'à  $T = 0$ . Nous allons montrer que son utilisation, en lieu et place de la SESAME ou d'une EoS équivalente (EoS de Kerley [4]), dans les simulations d'implosion de cibles nécessite une réoptimisation complète de la loi laser afin de conserver le  $\rho R$  et l'énergie thermonucléaire dégagée constants. Nous montrerons notamment que, lors de l'implosion des cibles, un surplus d'entropie est créé avec l'utilisation de l'EoS *ab initio*, qui nécessite d'augmenter l'énergie laser incidente ou de réduire le paramètre  $\alpha_{if}$  initial afin d'atteindre les mêmes conditions thermodynamiques à l'allumage qu'avec l'EoS de Kerley.

Pour cela, nous allons étudier la mise en combustion de deux cibles selon deux schémas d'allumage différents envisagés sur le Laser MegaJoule en attaque directe (voir figure FIG.7.1) :

- une cible type LMJ auto-allumante [2],
- une cible type allumage par choc [3],

ainsi que deux équations d'état différentes :

- l'EoS de Kerley [4],
- notre EoS, que nous appellerons MP-EoS (Multi-Phase Equation of State) par la suite.

Les simulations sont réalisées à l'aide du code lagrangien multidimensionnel FCI2

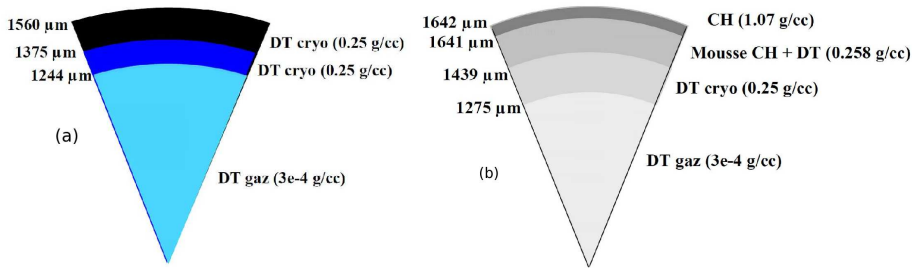


FIG. 7.1: (a) Cible type allumage par choc (b) Cible LMJ. La proportion de DT dans les cibles est de 50/50. La proportion de DT/mousse de CH dans la cible LMJ est de 95/5. Les cibles sont initialement à la température de 19 K.

[5], en une dimension sphérique. Au cours de l'implosion, les chemins thermodynamiques suivis par les DT gazeux et cryogénique vont au delà du domaine pour lequel nous avons établi notre MP-EoS (voir figure FIG.7.3). Nous allons d'abord expliciter comment nous avons étendu cette équation d'état afin d'obtenir une EoS tout domaine, tout en conservant la précision des calculs *ab initio* dans le domaine d'étude initial.

## 7.1 Extension de la table à toutes les températures et densités

### 7.1.1 Extension de la table à toutes les températures

Nous avons montré dans le chapitre 3 que, quelle que soit la densité dans le domaine que nous avons étudié, le modèle de Chabrier et Potehkin [6, 7] pour les plasmas complètement ionisés retrouvait les résultats des calculs *ab initio* pour des températures supérieures à 100 000 K. Nous avons donc naturellement prolongé notre EoS en température à l'aide de ce modèle, qui intrinsèquement retrouve la limite du mélange idéal des gaz d'électrons et de protons à très haute température.

## 7.1.2 Extension de la table à toutes les densités

### 7.1.2.1 Extension aux très hautes densités

#### La transition solide moléculaire-solide atomique

Il est généralement admis que l'hydrogène solide se rencontre sous la forme d'un cristal atomique métallique à très haute pression [8–10]. A très haute densité, la structure monoatomique bcc est unanimement reconnue comme étant la structure de l'état fondamental [11, 12]. L'énergie cinétique électronique domine largement toutes les autres contributions (écranage, échange et corrélation), de telle sorte que les électrons peuvent être considérés comme un gaz de fermions dégénérés, constituant uniquement un fond neutralisant dans la limite  $r_s \rightarrow 0$ . Ce système peut être très bien décrit par un modèle OCP (One Component Plasma), dont nous avons utilisé une forme générique d'équation d'état pour notre modèle. Dans sa version classique, l'équation d'état de l'OCP dépend uniquement du paramètre de couplage  $\Gamma$ . La transition solide-liquide du modèle OCP classique, déterminée par le critère de Lindemann, est estimée entre  $\Gamma_m = 172$  et  $\Gamma_m = 178$  [13, 14]. Des calculs PIMC plus récents, prenant en compte l'énergie quantique des atomes [15], ont montré que la température de fusion atteint un maximum vers 17400 K et  $\rho \simeq 2850 \text{ g/cm}^3$  ( $\Gamma_m \simeq 185$ ) pour s'effondrer complètement jusqu'à  $T=0$  K pour  $\rho \simeq 5700 \text{ g/cm}^3$ , donnant un liquide quantique. Cependant, pour des densités inférieures à  $20 \text{ g/cm}^3$ , les courbes de fusion classique et quantique sont sensiblement égales.

La question de la validité de l'écranage linéaire se pose lorsque la densité diminue. En effet, pour des densités finies, mais suffisamment petites ( $r_s \ll 1$ ), l'interaction protons-électrons peut être traitée de manière perturbative par la théorie de l'écranage linéaire [16]. Cependant, la part des termes non linéaires dans l'interaction coulombienne proton-électron augmente avec  $r_s$ , c'est à dire lorsque la densité électronique devient de moins en moins uniforme autour des noyaux ( $\rho_e(\mathbf{r}) \neq \rho_e$ ), pouvant conduire à des structures cristallines atomiques différentes de la bcc, voire à une recombinaison en cristal moléculaire. Kohanoff et Hansen [17] ont ainsi montré que :

- si on compare les fonctions de corrélation de paire protons-électrons  $g_{pe}(r)$  cal-

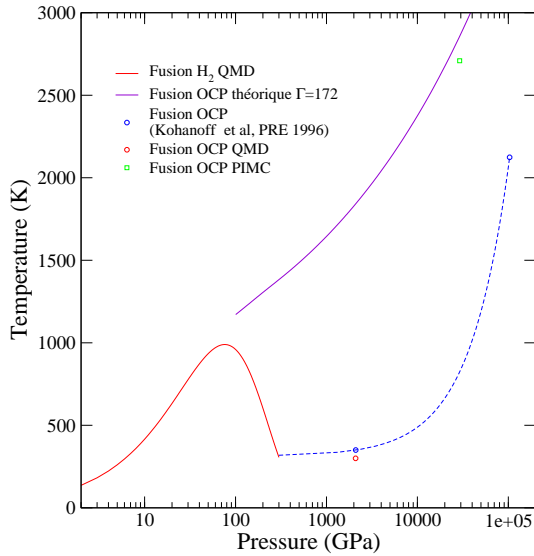


FIG. 7.2: Diagramme de phase de l'hydrogène incluant la courbe de fusion théorique du modèle OCP [13, 14], les points calculés par Kohanoff et Hansen [17] et un point calculé par comparaison d'enthalpies libres dans notre modèle.

- culées en LDA et par réponse linéaire, l'approximation de l'écrantage linéaire n'est plus valable pour  $r_s \geq 0.5$  ( $\rho \leq 20 \text{ g/cm}^3$ );
- en effectuant des calculs AIMD [18] à plusieurs densités et températures, pour  $r_s \geq 0.5$ , la structure bcc n'est plus stable à  $T = 0 \text{ K}$ ;
- en utilisant le même ratio de Lindeman que celui de l'OCP, la courbe de fusion à  $r_s = 0.5$  est estimée à  $T_m \simeq 2200 \text{ K}$  et à  $r_s = 1$  ( $\rho = 2.68 \text{ g/cm}^3$ ),  $T_m \simeq 350 \text{ K}$  (voir figure FIG.7.2).

A l'observation de la figure FIG.7.2, la question de l'existence d'une phase cristalline ou d'un liquide à  $T = 0 \text{ K}$  entre le solide moléculaire et le solide OCP reste posée [19–21]. La seule structure cristalline atomique proposée à ce jour au delà de 490 GPa est la structure I4<sub>1</sub>/amd [22]. Le comportement dynamique de cette structure n'a pas été étudié par Pickard et Needs car la question de la validité de l'approximation harmonique dans les phases monoatomiques de l'hydrogène reste en suspens [23]. Pour autant, notre calcul de point de fusion de cette structure, à  $r_s = 1$ , en tenant compte de l'énergie thermique des phonons, donne un résultat cohérent avec le calcul de Kohanoff et Hansen.

Néanmoins, si une description complète et précise de la transition entre le solide moléculaire et le cristal OCP est cruciale pour tracer des chemins de compression isentropiques vers de très fortes densités, elle n'est pas nécessaire pour l'application FCI que nous allons développer après. En effet, quand on regarde la figure FIG.7.3 qui montre les chemins thermodynamiques en  $T_i(\rho)$  suivis par les DT solide et gazeux, on constate qu'ils sont de plusieurs ordres de grandeurs supérieurs à la courbe de fusion de l'OCP.

Ainsi, pour étendre notre EoS aux très hautes densités, nous avons simplement lissé notre modèle du liquide avec celui du modèle de Chabrier et Potehkin, sans tenir compte de la cristallisation de l'OCP.

### 7.1.2.2 Extension aux très basses densités

La principale difficulté dans l'extension de notre EoS aux basses densités réside dans la physique de la dissociation et de l'ionisation, qui présentent des comportements opposés à faible et à forte densité (comme évoqué au paragraphe 1.2.2). Notre formulation d'énergie libre, ajustée sur un domaine où dissociation et ionisation sont quasi simultanées et essentiellement dues à la pression, n'est donc pas extrapolable en l'état. Une modélisation correcte de la partie basse densité nécessiterait d'une part de transiter de manière continue vers un domaine thermodynamique où la dissociation et l'ionisation sont peu affectées par la pression et dépendent principalement de la température, et d'autre part de prendre en compte la transition de phase liquide-vapeur, pour finalement retrouver un gaz parfait moléculaire à très basse densité. De nouveau, nous allons recentrer le problème par rapport au besoin de l'application FCI que nous allons étudier. Nous devons décrire correctement l'évolution du gaz au cours de l'implosion de la cible, qui devient très rapidement très chaud au cours de la compression ( $T = 100$  eV pour  $\rho \approx 10^{-3}$  g/cm<sup>3</sup>), pour atteindre rapidement le régime idéal du plasma cinétique. La partie très peu dense correspondant au gaz parfait moléculaire, et sa transition en température vers un plasma complètement dissocié et ionisé est considérée comme étant très bien décrite par les modèles chimiques, les interactions à N corps étant faibles dans ce domaine. Hu *et al.* [1] ont montré qu'il n'y avait pas de différences significatives entre une

table SESAME et les calculs *ab initio* en PIMC pour de telles températures. Pour étendre notre table, nous avons donc procédé en deux étapes :

- nous avons étendu notre courbe froide liquide à très basse densité en se calant sur des points expérimentaux du NIST (National Institute of Standards and Technology) [24],
- nous avons interpolé les contributions thermiques ioniques et électroniques de notre modèle avec celles données par la table de Kerley [4].

La figure FIG.7.3 résume ainsi l'ensemble des modèles et méthodes utilisés pour construire une équation d'état fiable sur l'ensemble du domaine thermodynamique exploré lors de la compression d'une cible pour la FCI. Pour des densités de DT supérieures à  $0.25 \text{ g/cm}^3$ , notre EoS est aussi précise que l'EoS de Hu et *al.* pour  $T \geq 1.35 \text{ eV}$ , et elle complète cette EoS jusqu'à  $T = 0$  avec une description *ab initio* des phases solide et liquide. Pour des densités de DT inférieures à  $0.25 \text{ g/cm}^3$ , notre EoS interpolée avec l'EoS de Kerley est aussi précise que l'EoS de Hu et *al.* dans le domaine thermodynamique traversé par le DT gazeux, où l'approche chimique est suffisante. La partie la moins précise de notre EoS correspond au domaine de densités et de températures non exploré lors de l'implosion des cibles ( $10^{-3} \text{ g/cm}^3 \leq \rho \leq 0.25 \text{ g/cm}^3$ ,  $T \leq 10^5 \text{ K}$ ).

## 7.2 La cible pour l'allumage par choc

### 7.2.1 optimisation de la cible en fonction de l'EoS

Nous étudions en premier lieu l'implosion de la cible conçue pour l'allumage par choc. Les paramètres d'implosion de la cible issus des simulations utilisant les deux équations d'état citées précédemment figurent dans les tableaux TAB.7.1. et 7.2

La compression de la cible a été initialement optimisée avec l'EoS de Kerley [3]. L'impulsion laser correspondante est indiquée sur la figure FIG.7.5. Lorsque nous remplaçons l'EoS de Kerley par notre équation d'état *ab initio* en conservant la même impulsion laser, nous constatons une variation importante de l'ensemble de ces paramètres, comme cela avait déjà été mis en évidence par Hu *et al* [1]. Dans le cas de la cible pour l'allu-

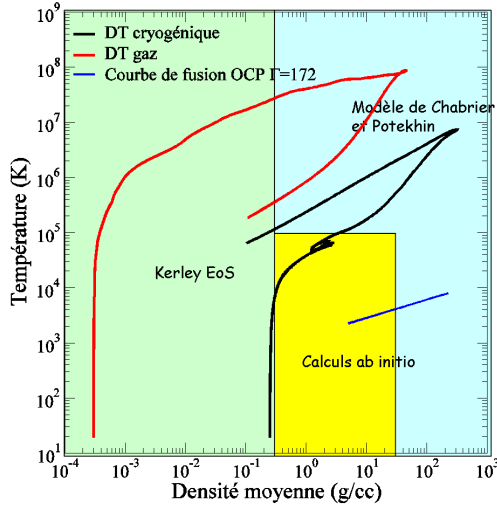


FIG. 7.3: Chemins thermodynamiques types d'une cible FCI contenant du DT cryogénique et du DT gazeux. La courbe de fusion théorique de l'OCP a été tracée à partir de  $5 \text{ g/cm}^3$ , qui correspond à la limite de nos calculs d'EoS.

	$V_{imp}$ (km/s)	$\alpha_s^{id}$	$\alpha_s$	$1 + \gamma$	$\rho_{moy}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$T$ (keV)	$P$ (Mbar)	$\rho R_{max}$ (g/cm <sup>2</sup> )	$E_{thn}$ (kJ)	$E_{Laser}$ (kJ)
Kerley EoS	289	2.74	4.09	0.99	319	0.635	1.59e+5	1.86	149	357
MP-EoS (0)	288	2.52	4.5	0.98	285	0.528	1.21e+5	1.73	68	357
MP-EoS (1)	286	2.46	4.39	0.98	313	0.545	1.38e+5	1.87	84	358
MP-EoS (2)	289	2.6	4.68	0.98	319	0.591	1.52e+5	1.89	109	366
MP-EoS (3)	292	2.76	5.03	0.99	328	0.651	1.71e+5	1.89	152	373

TAB. 7.1: Valeurs à la stagnation des paramètres caractéristiques de la cible pour l'allumage par choc, pour les différentes simulations effectuées avec l'équation d'état de Kerley [4] et notre équation d'état multi-phase (MP-EoS). Les indices des simulations effectuées avec la MP-EoS indiquent (0) une simulation effectuée avec la même loi laser que la simulation effectuée avec l'EoS de Kerley, (1) une simulation effectuée en optimisant la synchronisation des chocs mais sans changer la puissance du laser, (2) une simulation effectuée en optimisant la synchronisation des chocs et en augmentant la puissance du drive (puissance laser maximale) pour obtenir la même vitesse d'implosion maximale que celle donnée par la simulation effectuée avec l'EoS de Kerley, (3) une simulation effectuée en optimisant la synchronisation des chocs et en augmentant la puissance du drive pour obtenir la même énergie thermonucléaire que celle donnée par la simulation effectuée avec l'EoS de Kerley.  $\alpha_s^{id}$  correspond au rapport entre la pression du gaz d'électrons dégénérés et de la pression de Fermi à la densité  $\rho_{moy}$ .

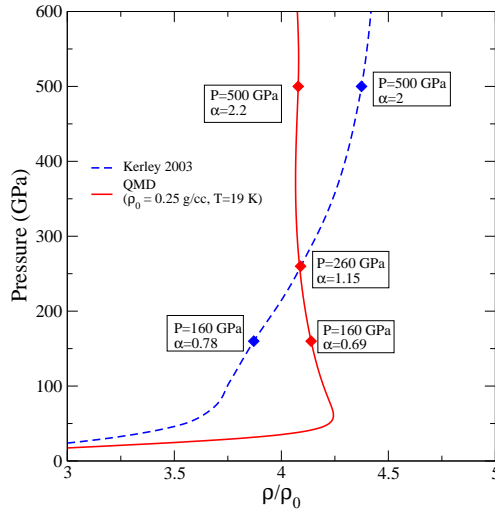


FIG. 7.4: Courbe d'Hugoniot principale donnée par la table de Kerley et notre MP-EoS. La densité du DT cryogénique derrière le choc généré par le pied de l'impulsion laser (dont on connaît la pression d'ablation) est donnée par ces courbes d'Hugoniot. Les losanges indiquent les pressions et densités atteintes derrière le premier choc lors des différentes simulations réalisées au cours de cette étude, et correspondent aux impulsions laser de la figure 7.5.

	$\alpha_{if}^{id}$	$\alpha_{if}$	$1 + \gamma$	$\rho_{moy}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$T$ (keV)	$P$ (Mbar)
Kerley EoS	1.21	1.39	0.9	12.40	1.77e-2	199
MP-EoS (0)	1.32	1.63	0.79	11.55	2.15e-2	210
MP-EoS (1)	1.26	1.50	0.85	13.98	2.19e-2	265
MP-EoS (2)	1.28	1.54	0.86	15.68	2.42e-2	330
MP-EoS (3)	1.28	1.56	0.86	16.67	2.54e-2	369

TAB. 7.2: Valeurs en vol des paramètres caractéristiques de la cible pour l'allumage par choc, pour les différentes simulations effectuées avec l'équation d'état de Kerley [4] et notre équation d'état multi-phase (MP-EoS). Les indices des simulations effectuées avec la MP-EoS indiquent (0) une simulation effectuée avec la même loi laser que la simulation effectuée avec l'EoS de Kerley, (1) une simulation effectuée en optimisant la synchronisation des chocs mais sans changer la puissance du laser, (2) une simulation effectuée en optimisant la synchronisation des chocs et en augmentant la puissance du drive pour obtenir la même vitesse d'implosion maximale que celle donnée par la simulation effectuée avec l'EoS de Kerley, (3) une simulation effectuée en optimisant la synchronisation des chocs et en augmentant la puissance du drive pour obtenir la même énergie thermonucléaire que celle donnée par la simulation effectuée avec l'EoS de Kerley.



mage par choc, la densité surfacique  $\rho R_{max}$  est réduite de 7% (voir figure FIG.7.7(a)), la densité volumique  $\rho_{max}$  de 18% (voir figure FIG.7.8(a)), la vitesse d'implosion  $V_{imp}$  de 0.35% (voir figure FIG.7.9(a)). Le changement d'EoS induit une désynchronisation des chocs à l'intérieur de la cible. En effet, l'impulsion laser initiale a été optimisée pour une compression dynamique utilisant la table de Kerley. Le premier choc induit par le pied de l'impulsion laser amène la coquille à une pression  $P \approx 160$  GPa, soit à une densité avec notre EoS supérieure de 6.6% à celle obtenue avec la table de Kerley (voir figure FIG.7.4). Ainsi, le deuxième choc va plus vite dans notre simulation et rattrape le premier choc à l'intérieur de la coquille, ce qui la place sur une isentrope plus élevée avant la phase de décélération ( $\alpha_{if} = 1.63$  avec notre MP-EoS alors que  $\alpha_{if} = 1.39$  avec l'EoS de Kerley). Nous devons donc dans un premier temps resynchroniser ces chocs en augmentant la durée du pied de l'impulsion laser de près de 600 ps (voir sur la figure FIG.7.5(b) l'impulsion (1)), afin que les premier et deuxième chocs convergent de nouveau sur la face interne de la coquille. Nous retrouvons la valeur initiale du  $\rho R_{max}$  (figure FIG.7.7(a)), mais la vitesse d'implosion a très légèrement diminué (figure FIG.7.9(a)). La pression d'ablation reste identique entre les deux simulations, seule la synchronisation des deux premiers chocs a été modifiée. La différence de compressibilité entre les deux équations d'état est significative uniquement sur le premier choc. De ce fait, l'optimisation de la synchronisation des troisième choc et suivants est quasiment sans effet sur les paramètres de la cible.

En resynchronisant les chocs, nous avons légèrement diminué la vitesse d'implosion de 0.7%. Nous cherchons à travailler avec une vitesse d'implosion constante pour que l'énergie investie dans le DT soit identique dans les deux cas. Ainsi, nous pouvons retrouver la vitesse d'implosion initiale donnée par la simulation avec l'EoS de Kerley en augmentant la puissance maximale de l'impulsion laser de 2.6% (voir sur la figure FIG.7.5(a) l'impulsion (2)). Nous constatons ainsi qu'à vitesse d'implosion identique, nous parvenons à la stagnation avec notre MP-EoS à la même densité moyenne de combustible  $\rho_{moy}$ , avec un  $\rho R_{max}$  légèrement plus élevé (1.6%). Cependant, nous constatons que l'énergie thermonucléaire produite est quand même inférieure de 27% à celle obtenue avec l'EoS de Kerley. En effet, bien que les  $\rho R_{max}$  soient sensiblement égaux dans les deux cas, la température ionique à la stagnation lorsqu'on utilise notre MP-EoS est inférieure de 6% à celle obtenue avec l'EoS de Kerley. Cette baisse de température affecte

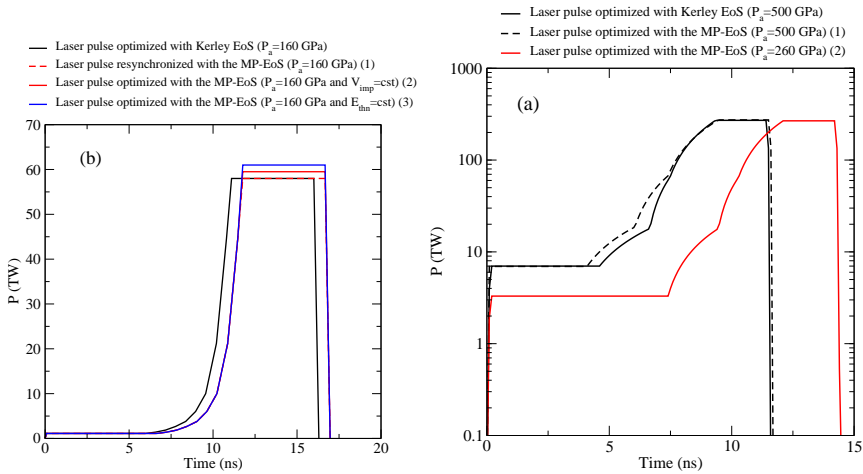


FIG. 7.5: (a) Optimisation de l'impulsion laser pour la cible pour l'allumage par choc, dans le cas où la pression d'ablation  $P_a$  derrière le premier choc est de 160 GPa, avec l'EoS de Kerley et notre MP-EoS (b) Optimisation de l'impulsion laser pour la cible LMJ, dans le cas où la pression d'ablation  $P_a$  derrière le premier choc est de 500 GPa, puis dans le cas où  $P_a = 260$  GPa, avec l'EoS de Kerley et notre MP-EoS.

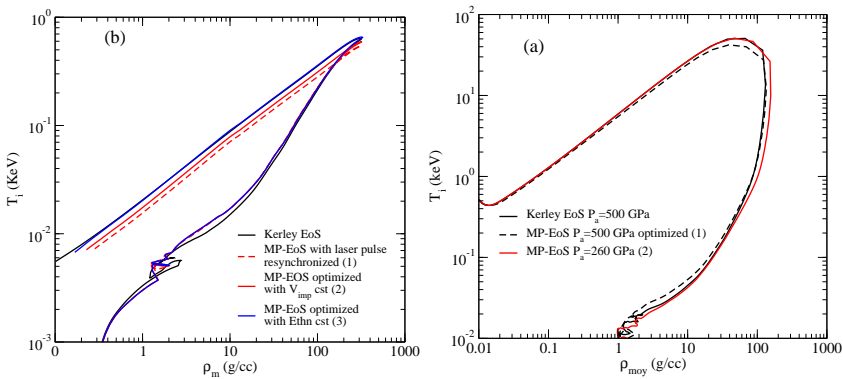


FIG. 7.6: (a) Chemins thermodynamiques du DT cryogénique de la cible pour l'allumage par choc issus des simulations générées par les impulsions laser de la figure FIG.7.5.  $\rho_m$  et  $T_i$  correspondent aux densités et températures ioniques moyennes (b) Chemins thermodynamiques du DT cryogénique de la cible LMJ issus des simulations générées par les impulsions laser de la figure FIG.7.5.

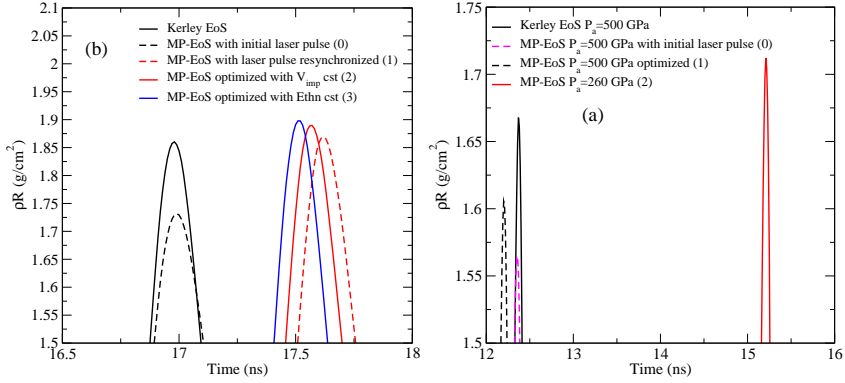


FIG. 7.7: Densités surfaciques en fonction de l'équation d'état et de la loi laser pour (a) la cible pour l'allumage par choc et (b) la cible LMJ en attaque directe.

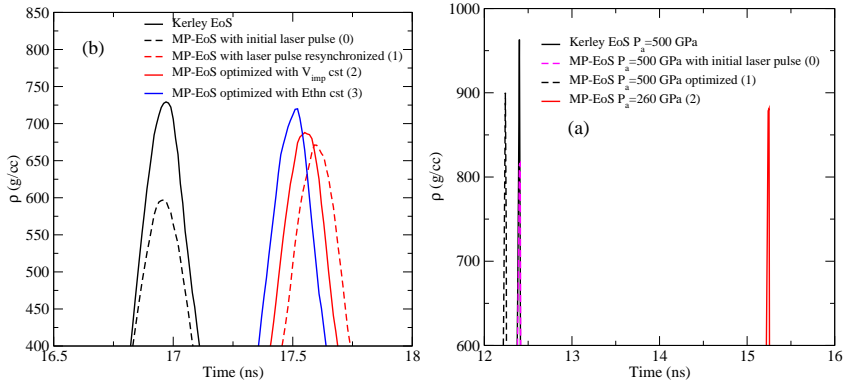


FIG. 7.8: Densités massiques en fonction de l'équation d'état et de la loi laser pour (a) la cible pour l'allumage par choc et (b) la cible LMJ en attaque directe.

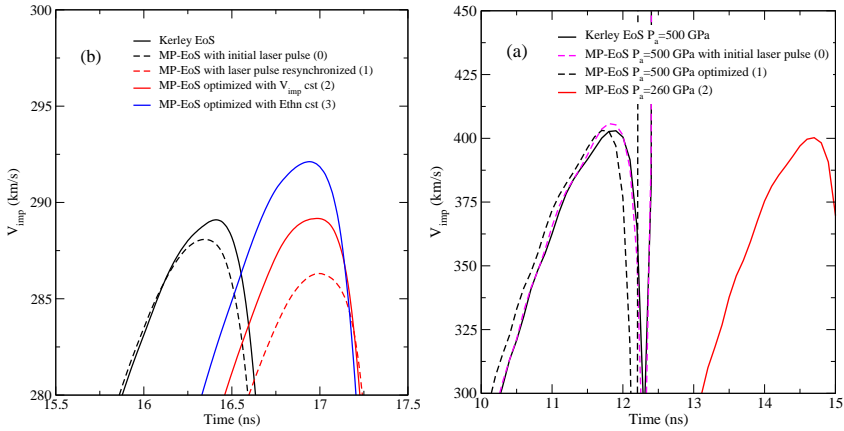


FIG. 7.9: Vitesses d'implosion (a) de la cible pour l'allumage par choc et (b) de la cible LMJ.

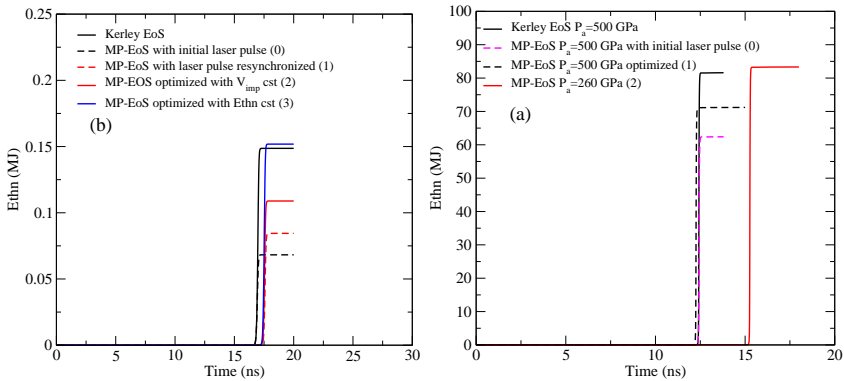


FIG. 7.10: Energie thermonucléaire dégagée par (a) la cible pour l'allumage par choc et (b) la cible LMJ.

directement le taux de réactions via la fonction  $B(T)$  (voir équations (5.32)-(5.33)). Cette différence de température implique qu'une part plus importante de l'énergie cinétique a été convertie en entropie dans le cas de la simulation réalisée avec notre MP-EoS. En effet, on peut approximativement écrire que la variation d'énergie interne du DT entre l'instant initial et la stagnation est donnée par :

$$E_{stag} - E_0 \approx E_{cin} = \frac{1}{2} M_{DT} V_{imp}^2 = - \int PdV + \int TdS \quad (7.1)$$

Ainsi, si on compare les simulations réalisées avec l'EoS de Kerley et MP-EoS (2) à l'aide des paramètres figurant dans le tableau TAB.7.1, on constate que la variation d'énergie interne est identique (les vitesses d'implosion sont égales), et que le travail de compression est légèrement inférieur dans le cas de la simulation MP-EoS (2) (la densité moyenne à la stagnation est la même que dans la simulation réalisée avec l'EoS de Kerley, mais avec une pression finale inférieure). Le terme  $\int TdS$  est donc plus élevé dans le cas de la simulation MP-EoS (2), ce qui implique une variation d'entropie plus élevée, et ce d'autant plus que la température finale est plus faible.

Pour compenser cette dissipation de l'énergie cinétique en entropie, nous devons donc légèrement augmenter l'énergie interne investie en augmentant la puissance maximale de l'impulsion laser de 2.5%, ce qui augmente la vitesse d'implosion de 1% (simulation MP-EoS (3)). Au final, le gain  $G_{DT}$  défini comme le rapport entre l'énergie thermonucléaire produite sur l'énergie laser est sensiblement le même (0.41) dans le cas de la simulation réalisée avec l'EoS de Kerley et la simulation MP-EoS (3). Les chemins thermodynamiques du DT cryogénique après la stagnation sont identiques entre ces deux simulations (voir figure FIG.7.6(a)).

Cette dissipation supplémentaire de l'énergie interne en entropie a un impact sur le seuil d'allumage de la cible. Nous rappelons que le seuil est défini comme étant l'énergie minimale qu'il faut investir dans le DT pour que la cible soit auto-allumante. Nous allons déterminer ce seuil d'allumage pour la cible destinée à l'allumage par choc, tout en maintenant constants la vitesse d'implosion et le taux d'entropie  $\alpha$ . Pour cela, nous faisons varier les dimensions de la cible d'un facteur homothétique  $f$  (les rayons des couches

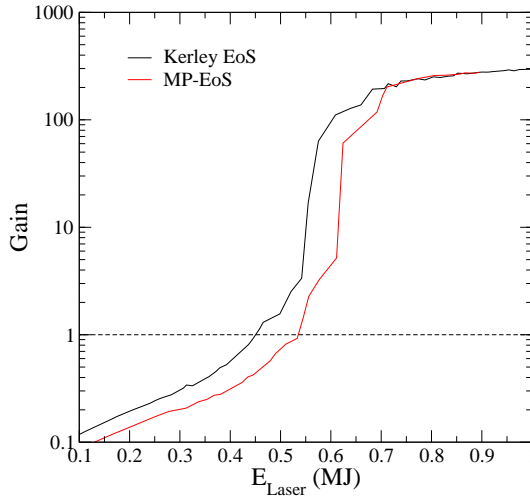


FIG. 7.11: Gain thermonucléaire en fonction de l'énergie laser pour une famille de cibles homothétiques correspondant à la cible pour l'allumage par choc définie précédemment ( $0.5 \leq f \leq 1.5$ ).

de DT de la cible sont multipliées par  $f$ ). L'énergie investie dans le DT augmente ainsi selon  $f^3$  (voir équation (5.104)). Pour maintenir la vitesse d'implosion et  $\alpha$  constants, les temps de l'impulsion laser sont multipliés par  $f$ , et les puissances par  $f^2$ . Nous faisons varier  $f$  entre 0.5 et 1.5, en utilisant l'EoS de Kerley et l'impulsion initiale, ainsi que notre MP-EoS et l'impulsion laser optimisée (2). Les résultats de ces simulations sont reportés sur la figure FIG.7.11. Le seuil correspond au gain  $G_{DT} = 1$ . Nous constatons que ce seuil est différent selon l'EoS utilisée, et il est plus élevé lorsqu'on utilise notre MP-EoS ( $E_{Laser} = 535$  kJ) plutôt que l'EoS de Kerley ( $E_{Laser} = 451$  kJ), ce qui implique que, pour  $\alpha$  et  $V_{imp}$  fixés, il faut investir plus d'énergie dans le DT avec notre MP-EoS pour allumer la cible, et que pour une énergie laser donnée, le gain est moins important qu'avec l'EoS de Kerley lorsqu'on se situe près du seuil d'allumage.

### 7.3 La cible LMJ

L'impulsion laser nécessaire à la compression de la cible LMJ présentée sur la figure FIG.7.1 a été initialement optimisée avec l'EoS de Kerley [2] pour imploser à la

	$V_{imp}$ (km/s)	$\alpha_s^{id}$	$\alpha_s$	$1 + \gamma$	$\rho_{moy}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$T$ (keV)	$P$ (Mbar)	$\rho R_{max}$ (g/cm <sup>2</sup> )	$E_{thn}$ (MJ)	$E_{laser}$ (MJ)
EoS Kerley	403	94	186	1	131	13.577	1.37e+6	1.67	81.59	0.989
MP-EoS (0)	406	123	243	1	122	17.057	1.59e+6	1.56	62.40	0.989
MP-EoS (1)	403	82	163	1	135	12.142	1.26e+6	1.61	71.19	1.049
MP-EoS (2)	400	60	119	1	156	9.792	1.17e+6	1.71	83.32	0.972

TAB. 7.3: Valeurs à la stagnation des paramètres caractéristiques de la cible LMJ, pour les différentes simulations effectuées avec l'équation d'état de Kerley [4] et notre équation d'état multi-phase (MP-EoS). Les indices des simulations effectuées avec la MP-EoS indiquent (0) une simulation effectuée avec la même loi laser que la simulation réalisée avec l'EoS de Kerley, (1) une simulation effectuée en optimisant l'impulsion laser pour conserver la vitesse d'implosion constante, (2) une simulation effectuée en optimisant l'impulsion laser pour conserver l'énergie thermonucléaire constante.  $\alpha_s^{id}$  correspond au rapport entre la pression du gaz d'électrons dégénérés et de la pression de Fermi à la densité  $\rho_{moy}$ .

	$\alpha_{if}^{id}$	$\alpha_{if}$	$1 + \gamma$	$\rho_{moy}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$T$ (keV)	$P$ (Mbar)
EoS Kerley	2.13	3.23	1	5.07	2.90e-2	105
MP-EoS (0)	2.56	4.11	0.97	4.97	3.63e-2	130
MP-EoS (1)	2.41	3.93	0.96	10.04	5.35e-2	403
MP-EoS (2)	2.03	3.05	0.92	5.7	2.97e-2	121

TAB. 7.4: Valeurs en vol des paramètres caractéristiques de la cible LMJ, pour les différentes simulations effectuées avec l'équation d'état de Kerley [4] et notre équation d'état multi-phase (MP-EoS). Les indices des simulations effectuées avec la MP-EoS indiquent (0) une simulation effectuée avec la même loi laser que la simulation réalisée avec l'EoS de Kerley, (1) une simulation effectuée en optimisant l'impulsion laser pour conserver la vitesse d'implosion constante, (2) une simulation effectuée en optimisant l'impulsion laser pour conserver l'énergie thermonucléaire constante.

vitesse de 403 km/s, avec un premier choc plaçant le combustible sur une isentrope  $\alpha \approx 2$  ( $P_a \approx 500$  GPa, voir figure FIG.7.4).

Lorsque nous remplaçons l'EoS de Kerley par notre MP-EoS, tout en conservant l'impulsion laser initiale, nous constatons les mêmes effets que sur la cible pour l'allumage par choc, à savoir un abattement du  $\rho R_{max}$  de 7%, du  $\rho_{max}$  de 18%, et de l'énergie thermonucléaire dégagée de 27%. Nous pouvons améliorer ces résultats en resynchronisant les chocs comme dans le cas de la cible pour l'allumage par choc. Dans le cas présent, à 500 GPa, le DT est moins compressible avec notre MP-EoS qu'avec l'EoS de Kerley

(voir figure FIG.7.4). La vitesse du premier choc est donc ralentie lorsqu'on change de table, et les premier et deuxième chocs convergent dans le gaz. Nous devons donc raccourcir la durée du pied de l'impulsion laser de près de 500 ps (voir figure FIG.7.5(b) simulation (1)). La synchronisation des chocs étant ainsi réoptimisée, nous augmentons les valeurs des grandeurs précédemment citées, et retrouvons la vitesse d'implosion initiale. Pour autant, nous avons encore un abattement de 4% sur la valeur du  $\rho R_{max}$ , de 7% sur la valeur du  $\rho_{max}$ , et de 13% sur l'énergie thermonucléaire produite. Comme dans le cas de la cible pour l'allumage par choc, cet écart est dû à une dissipation supplémentaire de l'énergie cinétique sous forme d'entropie, que nous pouvons illustrer avec la figure FIG.7.12. Sur cette figure, nous avons tracé les phases de décélération du DT cryogénique entre le temps où la vitesse d'implosion est maximale et la stagnation, pour les simulations réalisées avec les EoS de Kerley et MP-EoS réoptimisée (1) avec et sans réactions de fusion. Dans toutes ces simulations, la vitesse d'implosion maximale est identique (403 km/s). Lorsque les réactions nucléaires sont activées, le temps de stagnation intervient plus tôt que lorsqu'elles sont coupées. A ce temps de stagnation avec fusion correspond une réserve d'énergie cinétique dans le cas sans fusion. Nous constatons ainsi que dans le cas des simulations réalisées avec l'EoS de Kerley, la réserve d'énergie cinétique est plus importante que dans les simulations réalisées avec notre Mp-EoS (14% de réserve en plus). Ceci indique clairement qu'il faut investir plus d'énergie cinétique en énergie interne du point chaud pour atteindre les mêmes conditions thermodynamiques à l'allumage lorsqu'on utilise notre MP-EoS.

Ainsi, de la même manière qu'avec la cible pour l'allumage par choc, nous avons tenté d'améliorer les résultats donnés par la simulation MP-EoS (1) en augmentant progressivement la puissance maximale de l'impulsion laser et donc la vitesse d'implosion. L'énergie thermonucléaire maximale que nous pouvons ainsi obtenir reste inférieure de 6% à celle obtenue avec l'EoS de Kerley. Ceci s'explique simplement en considérant les formules isovitesse du  $\rho R$  et du gain  $G_{DT}$  que nous rappelons ici :



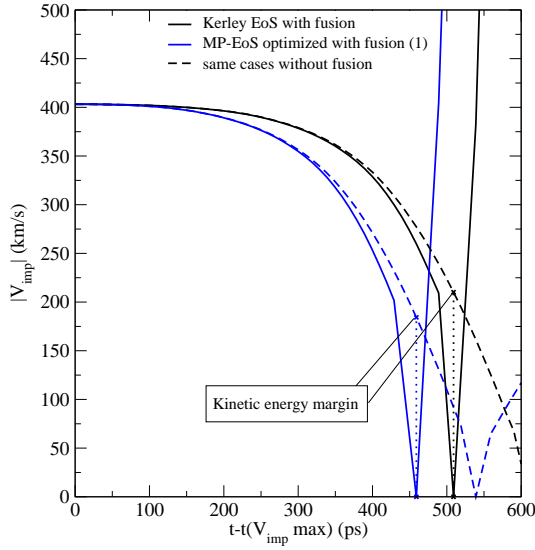


FIG. 7.12: Vitesses d'implosion de la cible LMJ dans le cas des simulations réalisées avec l'EoS de Kerley et MP-EoS optimisé pour  $P_a = 500$  GPa, avec et sans les réactions de fusion.

$$\rho R = f \rho R_{h,cb} + 1.48 \times 10^{-3} (\epsilon T_h)^{3/5} \frac{(1+\gamma)b}{V_{imp}^2} \times \left\{ \left( 3.92 (f \rho R_{h,cb})^3 + \frac{4.84 \times 10^3 a}{b(1+\gamma)(\epsilon T_{h,cb})^{3/5}} \right)^{1/3} - 1.58 f \rho R_{h,cb} \right\}, \quad (7.2)$$

$$G_{DT} = 3.39 \times 10^{18} \frac{\rho R}{\rho R + 6} \frac{M_c}{E_{DT}}. \quad (7.3)$$

Lorsque les conditions d'allumage sont atteintes ( $\rho R_{h,cb} = 0.19$  g/cm<sup>2</sup>,  $T_h = 77$  MK,  $\gamma \approx 1$ ), les formules ci-dessus s'écrivent :

$$\rho R = 0.19 f + 1.68 \times 10^{15} \frac{f}{V_{imp}^2}, \quad (7.4)$$

$$G_{DT} = \frac{6.78 \times 10^{18}}{V_{imp}^2} \frac{0.19 V_{imp}^2 + 1.68 \times 10^{15}}{(0.19 + \frac{6}{f}) V_{imp}^2 + 1.68 \times 10^{15}}. \quad (7.5)$$

L'augmentation de la vitesse d'implosion entraîne l'augmentation d'énergie investie dans le DT ( $E_{DT} \propto V_{imp}^2$ ), mais également une diminution du gain et du temps de confinement ( $\rho R$  et  $G_{DT} \propto \frac{1}{V_{imp}^2}$ ). L'énergie thermonucléaire produite ne croît donc pas indéfiniment avec la vitesse d'implosion.

Une autre manière de compenser la production d'entropie lors de la compression est de réduire le paramètre d'entropie  $\alpha$ . En effet, selon la formule (5.104), l'énergie investie dans le DT  $E_{DT} \propto \alpha^3$ . Réduire  $\alpha$  permet d'investir moins d'énergie dans le DT pour allumer la cible et donc d'augmenter le gain. Pour cela, nous construisons une impulsion laser dont le pied délivre un premier choc de pression moins élevée. Nous avons ainsi optimisé une impulsion laser dont le pied crée une pression derrière le premier choc de 260 GPa ( $\alpha = 1.15$ , voir figure FIG.7.4), tout en maintenant une vitesse d'implosion de 400 km/s (voir impulsion laser MP-EoS(2) sur la figure 7.5(b)). La plus grande compressibilité du DT derrière le premier choc par rapport à une pression d'ablation de 500 GPa nous oblige à augmenter la durée du pied de l'impulsion de près de 3 ns afin que les premier et deuxième choc soient parfaitement synchronisés. La réduction de  $\alpha$  derrière le premier choc d'un facteur 2 permet ainsi de retrouver l'énergie thermonucléaire délivrée lors de la simulation réalisée avec l'EoS de Kerley (voir figure FIG.7.10(b)). Les chemins thermodynamiques du DT cryogénique après la stagnation sont identiques dans le cas de la simulation réalisée avec l'EoS de Kerley et la simulation MP-EoS(2) (voir figure FIG.7.6(b)).

### 7.3.1 Pertinence du paramètre $\alpha$

Tout au long des discussions précédentes, nous avons utilisé le paramètre  $\alpha$  pour désigner le taux d'entropie du combustible. Nous rappelons que ce paramètre a été défini en prenant comme hypothèse que le combustible se comporte comme un gaz d'électrons dégénérés. Or, lorsqu'on compare les valeurs de  $\alpha^{id} = P_{id}(\rho_{moy}, T)/P_F(\rho_{moy})$  et de  $\alpha = P(\rho_{moy}, T)/P_F(\rho_{moy})$ , que ce soit à la stagnation ou bien en vol (voir tableaux TAB.7.1,7.2,7.3,7.4), il est clair que ce paramètre ne représente pas dans l'absolu l'entropie d'un gaz d'électrons dégénérés. En effet, en vol comme à la stagnation, l'EoS du matériau n'est pas celle d'un gaz d'électrons dégénérés, soit parce que, en vol, la densité

est trop faible, soit parce que, à la stagnation, la température est trop élevée pour qu'on puisse négliger la contribution ionique. Néanmoins, comme le montre les valeurs du coefficient  $1 + \gamma$  à la stagnation, nous ne sommes pas loin de la limite du gaz idéal (gaz idéal de protons et d'électrons dégénérés).

Le paramètre  $\alpha$  représente simplement l'écart entre la pression donnée par l'EoS utilisée et la pression de Fermi à la même densité. De ce fait, il est nécessairement dépendant de l'EoS utilisée. Ainsi, pour une cible dont la masse de combustible  $M_c$  et la vitesse d'implosion  $V_{imp}$  sont fixées, l'énergie investie dans le DT sera sensiblement la même quelle que soit l'EoS utilisée puisque  $E_{DT} \approx \frac{1}{2} M_c V_{imp}^2$ . Par contre, les chemins thermodynamiques et donc le  $\alpha$  peuvent être différents. Lorsqu'on réoptimise une rampe de compression pour une cible donnée avec une nouvelle EoS, il ne faut pas chercher à conserver  $\alpha$  constant en changeant de table. Pour autant, la méthode d'optimisation des cibles, se basant sur les trois critères que sont  $\alpha_s$ ,  $V_{imp}$  et  $\alpha_{if}$  reste valable dans la mesure où ces paramètres sont optimisés en fonction de l'EoS utilisée.

## 7.4 Conclusion

L'utilisation de notre MP-EoS dans les simulations de compression de cibles FCI, en lieu et place de l'EoS de Kerley, a un fort impact sur l'optimisation des lois laser. La meilleure description du domaine de couplage fort et de dégénérescence partiel par notre MP-EoS a deux impacts majeurs : une différence de compressibilité le long de l'Hugoniot principale qui va affecter la synchronisation des chocs, et une création plus importante d'entropie lors de la compression qui va modifier le transfert d'énergie cinétique en énergie interne du point chaud lors de la phase de décélération. Cette perte d'énergie en entropie conduit ainsi à un déplacement du seuil d'allumage vers de plus hautes énergies laser, et à une réduction de l'énergie thermonucléaire dégagée. Retrouver le gain thermonucléaire prédit par les simulations réalisées avec l'EoS de Kerley nécessite soit d'augmenter la vitesse d'implosion et donc l'énergie laser, soit de diminuer le facteur d'entropie  $\alpha$  en réduisant la puissance du premier choc généré par le pied de l'impulsion laser. Dans ce cas des cibles à  $\alpha$  élevé (type LMJ), la conservation du gain implique une forte modification du timing des chocs par rapport à la loi laser optimisée avec l'EoS de Kerley.

## Bibliographie

- [1] S.X. Hu, B. Militzer, V.N. Goncharov, and S. Skupsky. *Phys. Rev. Lett.*, **104** :235003, 2010.
- [2] B. Canaud, X. Fortin, F. Garaude, C. Meyer, F. Philippe, M. Temporal, S. Atzeni, and A. Schiavi. *Nucl. Fusion*, **44** :1118, 2004.
- [3] B. Canaud and M. Temporal. *New J. Phys.*, **12** :043037, 2010.
- [4] G.I. Kerley. *Tech. Rep. SAND2003-3613*. Sandia national laboratories, 2003.
- [5] E. Buresi, J. Coutant, and R. Dautray. *Las. Part. Beam*, **4** :531, 1986.
- [6] G. Chabrier and A.Y. Potekhin. *Phys. Rev. E.*, **58** :4941, 1998.
- [7] A.Y. Potekhin and G. Chabrier. *Contrib. Plasmas. Physics*, **50** :82–87, 2010.
- [8] E. Wigner and H.B Huntington. *J. Chem. Phys.*, **3** :764, 1935.
- [9] H k. Mao and R.J. Hemley. *Rev. Mod. Phys.*, **66** :671, 1994.
- [10] N.W. Ashcroft. *Phys. Rev. Lett.*, **21** :1748–1799, 1968.
- [11] M. Baus and J.P. Hansen. *Phys. Rep.*, **59** :1, 1980.
- [12] S. Ichimaru, H. Iyetomi, and S. Tanaka. *Ibid*, **149** :91, 1987.
- [13] H.M. Van Horn. *Phys. Lett.*, **28A** :706, 1969.
- [14] R.T. Farouki and S. Hamaguchi. *Phys. Rev. E*, **47** :4330, 1993.
- [15] M.D. Jones and D.M. Ceperley. *Phys. Rev. Lett.*, **76** :4572, 1996.
- [16] S. Galam and J.P. Hansen. *Phys. Rev. A*, **14** :816, 1976.
- [17] J. Kohanoff and J.P. Hansen. *Phys. Rev. E*, **54** :768, 1996.
- [18] R. Car and M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, **55** :2471–2474, 1985.

- [19] N.W. Ashcroft. *J. Phys. Condens. Matter.*, **12** :A129–A137, 2000.
- [20] E. Babaev, S. Asle, and N.W. Ashcroft. *Nature (London)*, **431** :666, 2004.
- [21] S.A. Bonev, E. Schwegler, T. Ogitsu, and G. Galli. *Nature*, **431**, 2004.
- [22] J.C. Pickard and R.J. Needs. *Nature Physic*, **3** :473–476, 2007.
- [23] V. Natoli, R.M. Martin, and D.M. Ceperley. *Phys. Rev. Lett.*, **70** :1952, 1993.
- [24] NIST is a non-regulatory federal agency within the U.S. Department of Commerce. NIST's mission is to promote U.S. innovation and industrial competitiveness by advancing measurement science, standards, and technology.

## Conclusion

En conclusion, nous disposons maintenant d'une table d'équation d'état multi-phase de l'hydrogène avec la précision des calculs *ab initio* sur un large domaine de densités et de températures, du solide à température nulle jusqu'au plasma dense. Les comparaisons avec les diverses mesures expérimentales disponibles dans le domaine de la matière dense et tiède sont très satisfaisantes. Le domaine initial de notre équation d'état *ab initio* a pu être étendu en température et en densité à l'aide de modèles physiques ou chimiques pour produire une table parfaitement adaptée à l'étude de l'implosion d'une cible FCI. Nous avons pu ainsi montrer que le point de fonctionnement d'une cible, c'est à dire l'optimisation du couple cible-impulsion laser, était fortement dépendant de l'équation d'état utilisée. Il serait également intéressant de tester l'impact de cette nouvelle équation d'état sur les modèles d'intérieurs des planètes géantes, ce que nous n'avons pas eu le temps de traiter au cours de cette thèse.

En plus de la construction d'une table d'équation d'état précise sur tout le domaine thermodynamique, notre travail a permis de mettre en évidence des différences de comportement isotopique entre l'hydrogène et le deuterium à haute pression et très basse température, notamment sur la courbe de fusion. Au delà du fait qu'il serait intéressant de tenter de confirmer expérimentalement l'existence de ce shift isotopique, notre approche met plus généralement en évidence le fait que les propriétés quantiques des noyaux d'hydrogène ne peuvent être négligées à basse température, et que l'exploration du diagramme de phase en dessous de 1000 K, et les incertitudes qui s'y rapportent (la nature des phases cristallines II et III, la courbe de fusion, l'existence ou non d'un superfluide entre le cristal moléculaire et le cristal OCP), ne peuvent être totalement appréhendées par

la DFT. Notre équation d'état est robuste par rapport à ces incertitudes. Cependant, elles constituent un champ d'investigation qui pourra dans un futur proche être traité par des méthodes *ab initio* incluant les effets quantiques des noyaux à basse température comme la dynamique moléculaire par intégrale de chemin (Path Integral Molecular Dynamique ou PIMD). Une application intéressante sera alors de regarder des schémas de compression isentropique de cibles pré-comprimées de  $D_2$  pour atteindre le régime de la fusion pycno-nucléaire, où les réactions de fusion interviennent même à température nulle par effet tunnel, grâce à la réduction du potentiel de répulsion coulombien entre les noyaux par l'écrantage électronique.

## Liste des publications et présentations

- [1] L. Caillabet, S. Mazevet, and P. Loubeyre. Multiphase equation of state of hydrogen from *ab initio* calculations in the range 0.2 to 5 g/cc up to 10 ev. *Phys. Rev. B*, **83** :094101, 2011.
- [2] L. Caillabet, B. Canaud, S. Mazevet, P. Loubeyre, and G. Salin. Effect of deuterium-tritium multiphase equation of state in inertial confinement fusion. *Phys. Rev. Lett.* en cours de soumission.
- [3] L. Caillabet, S. Mazevet, and P. Loubeyre. Etude de l'équation d'état de l'hydrogène et modélisation de son comportement sous forte sollicitation dynamique. In *GDR DFT++*, Dourdan, 2009.
- [4] L. Caillabet, S. Mazevet, and P. Loubeyre. A multi-phase model of the equation of state of hydrogen : a first application for an isentropic compression experiment. In *European Physical Society - 36th Conference on Plasma Physics, Sofia*, 2009.
- [5] L. Caillabet, S. Mazevet, and P. Loubeyre. A first-principle equation of state of hydrogen : the molecular solid and liquid phases and an application to isentropic compression. In *European Physical Society - 37th Conference on Plasma Physics, Dublin*, 2010.
- [6] L. Caillabet, S. Mazevet, and P. Loubeyre. Building multi-phases hydrogen equation of state from *ab initio* calculations. In *Workshop on Matter under Extreme Conditions, Paris*, 2010.







## Le modèle IIT

Le modèle IIT [1] donne une expression analytique de l'énergie libre d'excès d'un gaz d'électrons pour une large gamme de paramètre de couplage ( $0.001 \leq \Gamma \leq 300$ ) et de dégénérescence ( $0.1 \leq \theta \leq 5$ ). Nous rappelons que ces paramètres sont donnés par :

$$\Gamma = \frac{e^2}{ak_B T}, \quad (\text{A.1})$$

$$\theta = \frac{k_B T}{\varepsilon_F}, \quad (\text{A.2})$$

où  $a$  est le rayon de la sphère électronique, et  $\varepsilon_F$  l'énergie de Fermi du gaz d'électrons.

Les calculs sur lesquels sont ajustés ces expressions analytiques sont réalisés dans l'approximation Singwi-Tosi-Land-Sjölander (STLS) [2], afin de traiter les effets de couplage fort au delà de l'approximation RPA (Random Phase Approximation) qui sous-estime l'énergie d'interaction. L'énergie libre d'excès dans le modèle IIT est une fonction de  $\Gamma$  et de  $\theta$ , elle est donnée par les équations suivantes :

$$a(\theta) = \frac{1}{\pi\alpha} \frac{0.75 + 3.04363\theta^2 - 0.092270\theta^3 + 1.70350\theta^4}{1.0 + 8.31051\theta^2 + 5.1105\theta^4} \tanh\left(\frac{1}{\theta}\right) \quad (\text{A.3})$$

$$b(\theta) = \theta^{1/2} \frac{0.341308 + 12.070873\theta^2 + 1.148889\theta^4}{1.0 + 10.495346\theta^2 + 1.326623\theta^4} \tanh\left(\frac{1}{\theta^{1/2}}\right) \quad (\text{A.4})$$

$$c(\theta) = 0.872496 + 0.025248 \exp(-1/\theta) \quad (\text{A.5})$$

$$d(\theta) = \theta^{1/2} \frac{0.614925 + 16.996055\theta^2 + 1.489056\theta^4}{1.0 + 10.109350\theta^2 + 1.221840\theta^4} \tanh\left(\frac{1}{\theta^{1/2}}\right) \quad (\text{A.6})$$

$$e(\theta) = \theta \frac{0.539409 + 2.522206\theta^2 + 0.178484\theta^4}{1.0 + 2.555501\theta^2 + 0.146319\theta^4} \tanh\left(\frac{1}{\theta}\right) \quad (\text{A.7})$$

$$\begin{aligned} -\frac{F_{ex}}{Nk_B T} &= c\Gamma + \frac{2}{e}(b - cd)\Gamma^{1/2} + \frac{1}{e}\left(a - c - \frac{d}{e}(b - cd)\right) \ln(e\Gamma + d\Gamma^{1/2} + 1) \\ &- \frac{2}{e(4e - d^2)^{1/2}} \left(d(a - c) + \left(2 - \frac{d^2}{e}\right)(b - cd)\right) \left(\tan^{-1}\left(\frac{2e\Gamma^{1/2} + d}{(4e - d^2)^{1/2}}\right)\right) \\ &- \tan^{-1}\left(\frac{d}{(4e - d^2)^{1/2}}\right) \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Cette expression de l'énergie libre d'excès reproduit les résultats classiques [3, 4] et les calculs de l'état fondamental [5, 6] avec une précision meilleure que 0.6%. Dans le domaine de dégénérescence intermédiaire ( $\theta \approx 1$ ), leur expression est en parfait accord avec les calculs variationnels [7].

## Bibliographie

- [1] S. Ichimaru, H. Iyetomi, and S. Tanaka. *Phys. Rep.*, **149** :91, 1987.
- [2] K.S. Singwi, M.P. Tosi, R.H. Land, and A. Sjölander. *Phys. Rev.*, **176** :589, 1968.
- [3] F. Brami, J.P. Hansen, and B. Joly. *Physica. A.*, **95** :505, 1979.
- [4] W.L. Slattery, G.D. Doolan, and H.E. DeWitt. *Phys. Rev. A*, **26** :2255, 1982.
- [5] D.M. Ceperley and B.I. Alder. *Phys. Rev. Lett.*, **45** :566, 1980. parametrized in J.P. Perdew, and A. Zunger, *Phys. Rev. B.*, **23**, 5048 (1981).
- [6] S.H. Vosko L. Wilk and M. Nusair. *Can. J. Phys*, **58** :1200–1211, 1980.
- [7] M.A. Pokrant. *Phys. Rev. A.*, **16** :413, 1977.





## Tables d'équation d'état

Les tables suivantes contiennent les résultats des simulations QMD réalisées en phase liquide sur l'hydrogène, avec des boîtes de simulation de 256 atomes et une grille de points  $\mathbf{k}$  de  $2^3$ .

T (K)	P (GPa)	E (eV/atome)
500	$3.12 \pm 0.4$	$-15.70 \pm 0.02$
1000	$4.12 \pm 1.4$	$-15.58 \pm 0.04$
2500	$7.8 \pm 1.4$	$-15.00 \pm 0.06$
5000	$10.18 \pm 1.6$	$-14.83 \pm 0.07$
10000	$18 \pm 1.7$	$-14.05 \pm 0.1$

TAB. B.1: Equation d'état de l'hydrogène pour  $\rho = 0.2$  g/cc.

T (K)	P (GPa)	E (eV/atome)
300	211 ± 2	-14.47 ± 0.01
400	214 ± 2	-14.44 ± 0.01
500	220 ± 4	-14.41 ± 0.01
600	227 ± 2	-14.39 ± 0.01
800	228 ± 2	-14.33 ± 0.01
1000	227 ± 2	-14.28 ± 0.01
2500	227 ± 2	-13.92 ± 0.07
5000	261 ± 2	-13.50 ± 0.07

TAB. B.2: Equation d'état de l'hydrogène pour  $\rho = 1$  g/cc.

T (K)	P (GPa)	E (eV/atome)
300	299 ± 2	-14.13 ± 0.02
400	300 ± 2	-14.10 ± 0.02
500	300 ± 3	-14.06 ± 0.03
600	300 ± 2	-14.02 ± 0.02
800	294 ± 5	-13.93 ± 0.04
1000	295 ± 3	-13.87 ± 0.03
2500	320 ± 3	-13.60 ± 0.06
5000	361 ± 4	-13.17 ± 0.07

TAB. B.3: Equation d'état de l'hydrogène pour  $\rho = 1.15$  g/cc.

T (K)	P (GPa)	E (eV/atome)
300	339 ± 2	-13.98 ± 0.01
400	343 ± 2	-13.95 ± 0.01
500	344 ± 3	-13.92 ± 0.01
600	344 ± 3	-13.89 ± 0.01
800	331 ± 3	-13.78 ± 0.02
1000	335 ± 2	-13.73 ± 0.02
2500	362 ± 3	-13.44 ± 0.03
5000	405 ± 6	-12.99 ± 0.05

TAB. B.4: Equation d'état de l'hydrogène pour  $\rho = 1.21$  g/cc.

T (K)	P (GPa)	E (eV/atome)
300	485 ± 2	-13.49 ± 0.01
400	486 ± 2	-13.47 ± 0.01
500	472 ± 5	-13.40 ± 0.02
600	472 ± 3	-13.37 ± 0.02
800	476 ± 3	-13.32 ± 0.02
1000	481 ± 5	-13.28 ± 0.04
2500	516 ± 3	-12.97 ± 0.03
5000	568 ± 5	-12.53 ± 0.04

TAB. B.5: Equation d'état de l'hydrogène pour  $\rho = 1.4$  g/cc.

T (K)	P (GPa)	E (eV/atome)
300	603 ± 6	-13.10 ± 0.01
400	598 ± 4	-13.06 ± 0.01
600	602 ± 5	-13.00 ± 0.02
800	609 ± 6	-12.96 ± 0.02
2500	653 ± 4	-12.61 ± 0.03
5000	711 ± 5	-12.15 ± 0.04

TAB. B.6: Equation d'état de l'hydrogène pour  $\rho = 1.56$  g/cc.

T (K)	P (GPa)	E (eV/atome)
300	778 ± 7	-12.61 ± 0.01
400	775 ± 4	-12.58 ± 0.01
500	779 ± 1	-12.55 ± 0.01
600	781 ± 4	-12.52 ± 0.01
800	787 ± 3	-12.47 ± 0.01
1000	793 ± 2	-12.42 ± 0.01
2500	838 ± 4	-12.11 ± 0.02
5000	901 ± 12	-11.66 ± 0.11

TAB. B.7: Equation d'état de l'hydrogène pour  $\rho = 1.74$  g/cc.

T (K)	P (GPa)	E (eV/atome)
500	1066 ± 3	-11.86 ± 0.01
1000	1085 ± 2	-11.74 ± 0.01
2500	1136 ± 5	-11.43 ± 0.03
5000	1211 ± 10	-10.96 ± 0.05
10000	1278 ± 21	-10.37 ± 0.14

TAB. B.8: Equation d'état de l'hydrogène pour  $\rho = 2$  g/cc.



T (K)	P (GPa)	E (eV/atome)
300	2563 ± 6	-9.05 ± 0.01
1200	2618 ± 4	-8.83 ± 0.01
2400	2680 ± 5	-8.56 ± 0.02
4800	2760 ± 26	-8.11 ± 0.18
9600	2920 ± 40	-7.37 ± 0.24

TAB. B.9: Equation d'état de l'hydrogène pour  $\rho = 3$  g/cc.

T (K)	P (GPa)	E (eV/atome)
600	4681 ± 9	-5.98 ± 0.02
1200	4726 ± 6	-5.83 ± 0.01
2400	4814 ± 18	-5.51 ± 0.13
4800	4929 ± 32	-5.05 ± 0.18
9600	5138 ± 51	-4.29 ± 0.22

TAB. B.10: Equation d'état de l'hydrogène pour  $\rho = 4$  g/cc.

T (K)	P (GPa)	E (eV/atome)
300	7303 ± 21	-3.01 ± 0.04
600	7323 ± 14	-2.94 ± 0.02
1200	7381 ± 10	-2.79 ± 0.02
2400	7498 ± 33	-2.41 ± 0.16
4800	7643 ± 38	-1.97 ± 0.15
9600	7937 ± 81	-1.08 ± 0.31

TAB. B.11: Equation d'état de l'hydrogène pour  $\rho = 5$  g/cc.