



HAL
open science

Etude expérimentale et théorique de la structure électronique de l'aluminium en conditions extrêmes par spectroscopie d'absorption X

Floriane Festa

► **To cite this version:**

Floriane Festa. Etude expérimentale et théorique de la structure électronique de l'aluminium en conditions extrêmes par spectroscopie d'absorption X. Physique des plasmas [physics.plasm-ph]. Ecole Polytechnique X, 2013. Français. NNT: . pastel-00904122

HAL Id: pastel-00904122

<https://pastel.hal.science/pastel-00904122>

Submitted on 13 Nov 2013

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 à l'École Polytechnique pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : Physique

par

Floriane FESTA

ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ALUMINIUM EN CONDITIONS EXTREMES PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION X

Présentée et soutenue publiquement le 5 Avril 2013
devant le jury composé de :

M. Dimitri Batani

Mme Alessandra Benuzzi-Mounaix

M. Victor Malka

M. Stéphane Mazevet

M. Patrick Renaudin

M. Gilles Zérah

Rapporteur

Directrice de thèse

Président du jury

Directeur de thèse

Examineur

Rapporteur

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction | 1 |
| 1 Généralités sur la Warm Dense Matter | 1 |
| 1.1 La Warm Dense Matter | 2 |
| 1.1.1 Définition et paramètres | 2 |
| 1.1.2 Modèles pour décrire la WDM | 5 |
| 1.2 Générer la WDM en laboratoire | 9 |
| 1.2.1 Interaction laser - matière | 10 |
| 1.2.2 Onde de choc | 15 |
| 1.3 Comment sonder la WDM ? | 25 |
| 1.3.1 Etude par les équations d'état | 25 |
| 1.3.2 Diagnostics X | 27 |
| 1.3.3 La spectroscopie d'absorption X | 32 |
| 1.4 Conclusion | 36 |
| 2 Dispositif expérimental et résultats | 37 |
| 2.1 Objectifs | 38 |
| 2.2 Présentation générale du dispositif expérimental | 38 |
| 2.2.1 Présentation de l'installation laser LULI 2000 / PICO 2000 | 38 |
| 2.2.2 Dispositif expérimental général | 39 |
| 2.2.3 Cibles | 39 |
| 2.2.4 Conditions laser pour la compression de la cible principale | 46 |
| 2.2.5 Création de la source X | 48 |
| 2.3 Les diagnostics | 52 |
| 2.3.1 VISAR | 52 |
| 2.3.2 Le diagnostic SOP | 60 |
| 2.3.3 Présentation des résultats | 62 |
| 2.3.4 Diagnostic X : le spectromètre d'absorption | 68 |
| 2.4 Conclusion | 74 |
| 3 Description d'un plasma dense par la dynamique moléculaire <i>ab initio</i> | 77 |
| 3.1 Description d'un plasma dense | 78 |
| 3.1.1 Description du problème | 78 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 3.1.2 | Approximation de Born-Oppenheimer | 79 |
| 3.1.3 | Théorie de la Fonctionnelle de la Densité | 81 |
| 3.2 | Résolution numérique | 87 |
| 3.2.1 | Les bases d'ondes planes | 87 |
| 3.2.2 | La dynamique moléculaire quantique | 90 |
| 3.2.3 | L'ensemble isocinétique | 92 |
| 3.3 | Les pseudopotentiels | 93 |
| 3.3.1 | Généralités | 93 |
| 3.3.2 | Formulation d'un pseudopotentiel | 95 |
| 3.3.3 | La méthode PAW | 96 |
| 3.3.4 | Construction d'un pseudopotentiel | 99 |
| 3.4 | Calcul <i>ab initio</i> de spectres d'absorption XANES | 104 |
| 3.4.1 | La théorie de la réponse linéaire et la formule de Kubo-Greenwood | 105 |
| 3.4.2 | Propriétés de transport | 107 |
| 3.4.3 | XANES dans le formalisme PAW | 108 |
| 3.4.4 | Modèle d'impureté | 111 |
| 4 | Résultats en conditions extrêmes | 117 |
| 4.1 | Introduction | 118 |
| 4.2 | Description des résultats | 119 |
| 4.2.1 | Domaine ρ , T exploré | 119 |
| 4.2.2 | Spectres d'absorption le long de l'Hugoniot rechoquée | 120 |
| 4.2.3 | Description qualitative des spectres XANES | 121 |
| 4.2.4 | Comparaison qualitative des spectres XANES théoriques et expérimentaux | 124 |
| 4.3 | Méthodologie de l'analyse | 126 |
| 4.3.1 | Fit linéaire | 127 |
| 4.3.2 | Méthode TH | 127 |
| 4.3.3 | Méthode du spectre dérivé | 127 |
| 4.3.4 | Sources d'incertitudes | 128 |
| 4.4 | Comparaison théorie et expérience | 130 |
| 4.4.1 | Interpolation des données <i>ab initio</i> | 130 |
| 4.4.2 | Analyse de la pente du flanc-K | 132 |
| 4.4.3 | Analyse du shift : dépendance en densité et en température | 133 |
| 4.4.4 | Conclusions | 142 |
| 4.5 | Pente du flanc K : diagnostic simple de la température ? | 143 |
| 4.5.1 | Modèle de Fermi-Dirac | 143 |
| 4.5.2 | Analyse des spectres | 145 |
| 4.5.3 | Validité du modèle | 148 |
| 4.5.4 | Conclusions sur l'utilisation du modèle de Fermi Dirac | 148 |
| 5 | Résultats dans le régime de la transition métal - non métal | 151 |

| | | |
|-------|---|------------|
| 5.1 | Généralités sur la transition métal - non métal | 152 |
| 5.2 | Eléments de théorie sur la transition métal - non métal | 153 |
| 5.2.1 | Transition de Mott à température nulle | 153 |
| 5.2.2 | Transition de Mott à température finie | 154 |
| 5.3 | La conductivité le long de la transition métal - non métal | 156 |
| 5.3.1 | Mesures expérimentales | 156 |
| 5.3.2 | Description théorique | 157 |
| 5.4 | Les spectres XANES le long de la transition métal - non métal | 164 |
| 5.4.1 | Expérience effectuée et comparaison avec les calculs | 164 |
| 5.4.2 | Interprétation | 166 |
| 5.4.3 | Limites de la modélisation <i>ab initio</i> | 169 |
| 5.5 | Conclusions | 172 |
| | Conclusion et perspectives | 173 |
| | Annexe : le modèle plasma dense | 175 |
| | Références bibliographiques | 181 |

Introduction

Contexte

Parmi les quatre états de la matière, l'état plasma est celui qui est le plus présent dans l'univers. On dit qu'il compose près de 99 % de la matière visible (étoiles, nébuleuses, quasars, ...) mais il est très peu présent sur Terre. Quelques manifestations sont néanmoins observables comme les aurores boréales, les flammes ou encore la foudre. Il existe une grande diversité de plasmas qui peuvent être classés selon le régime de densité et de température dans lequel on les rencontre. La figure 1 illustre cette diversité avec quelques exemples connus.

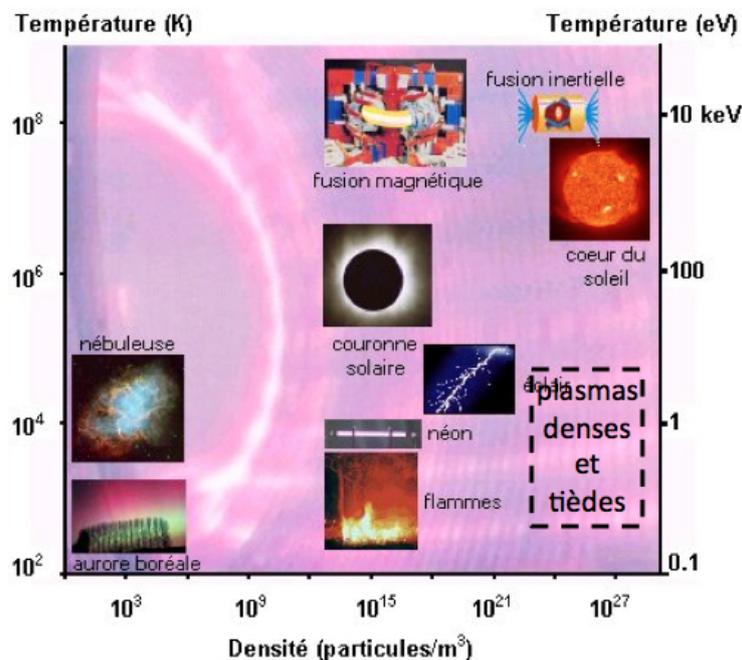


FIGURE 1: Localisation des différents types de plasmas selon leurs régimes de densité et de température.

Les plasmas denses et tièdes étudiés dans cette thèse sont des plasmas dans lesquels la matière est suffisamment comprimée pour que les effets collectifs, liés aux interactions entre les particules gouvernent son comportement et dans lesquels les électrons sont dégénérés. Une définition plus détaillée sera donnée dans le chapitre suivant mais tout d'abord nous allons voir pourquoi on s'intéresse à ce type de matière. Ce type de plasmas se rencontre dans des systèmes

physiques assez divers, comme les intérieurs planétaires ou encore le long de la trajectoire thermodynamique de la cible de Deutérium - Tritium dans le schéma de la Fusion par Confinement Inertiel (FCI).

Les plasmas denses et tièdes ont une importance particulière dans le domaine de l'astrophysique car de nombreux objets comme les planètes de notre système solaire ainsi que les exoplanètes, les naines brunes ou encore les astres compacts en sont constitués entièrement ou partiellement. Nous pouvons citer comme exemple les planètes géantes de notre système solaire : Jupiter et Saturne. Ces deux planètes sont très majoritairement composées d'hydrogène et d'hélium. Cependant leur structure interne n'est pas connue de façon précise. Les recherches sont actuellement très actives pour déterminer avec précision leur structure interne. Cela permettrait alors de comprendre le processus de leur formation, de savoir si des changements de phase ont lieu (notamment si le mélange hydrogène - hélium se métallise à haute pression) ou encore de prédire l'existence d'un cœur solide ou non. Ces études sont basées sur des données expérimentales en laboratoire qui ont permis d'établir les équations d'état des éléments en jeu. En parallèle les modèles théoriques sont sans cesse affinés pour décrire les plasmas dans les conditions extrêmes de densité et de température qui règnent au cœur de ces planètes.

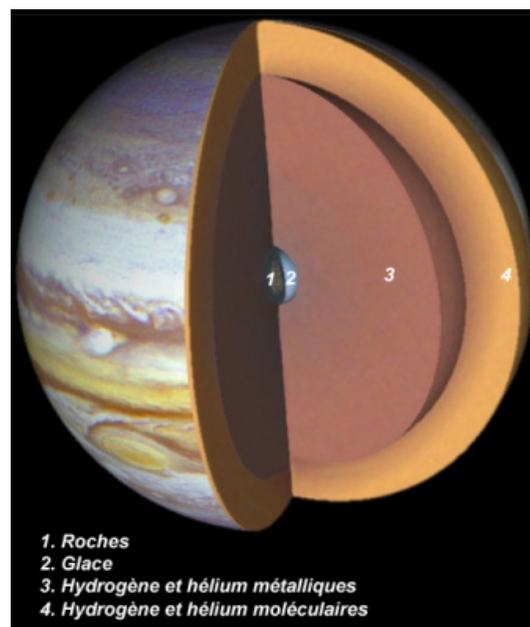


FIGURE 2: Coupe de l'intérieur de Jupiter. Sa structure interne présentée ici fait encore à l'heure actuelle l'objet de nombreuses études.

Dans le schéma de fusion par confinement inertiel, l'idée est de produire de l'énergie non plus par la fission de deux atomes lourds comme c'est le cas actuellement dans un réacteur à fission, mais par la fusion de deux éléments légers : le deutérium et le tritium. Si on chauffe suffisamment un nombre important de noyaux, ils vont s'approcher assez près les uns des autres pour que les réactions de fusion s'enclenchent. Lors de ces réactions, une quantité énorme d'énergie est dégagée : c'est le principe de la fusion thermonucléaire. Dans le schéma par

confinement inertiel, on va porter à très haute densité et température un petit volume de combustible pendant un temps extrêmement court à l'aide de lasers très puissants. Cette idée de production nouvelle d'énergie fait l'objet de projets de recherche extrêmement actifs articulés autour de deux installations laser gigantesques : le National Ignition Facility (NIF) aux Etats Unis et le Laser Méga Joules (LMJ), basé en France. Avant que la cible constituée d'une capsule

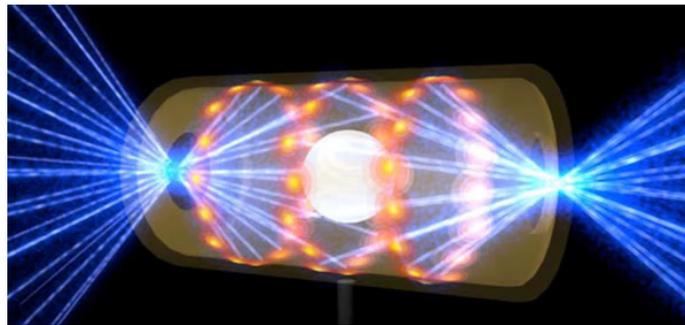


FIGURE 3: Schéma d'une cible de deutérium - tritium dans une cavité en or. Cette cavité permet de convertir l'énergie des lasers en rayonnement X pour faire imploser la cible.

sphérique en plastique contenant le mélange de D-T, n'implose et que les réactions de fusion ne s'amorcent, la cible parcourt tout un chemin thermodynamique et passe notamment par le régime des plasmas denses et tièdes. A tout moment, la connaissance de l'état du plasma est primordiale pour que la fusion puisse être réalisée et obtenir un gain en énergie. Des modèles théoriques prédictifs sont alors indispensables pour espérer un jour produire de l'énergie par cette voie.

A travers ces deux exemples dans lesquels on rencontre des plasmas denses, on comprend que l'étude, à la fois expérimentale et théorique est primordiale pour contraindre les modèles existants et améliorer notre compréhension de ce régime de la matière. Les recherches menées ont des implications dans la recherche fondamentale comme pour l'astrophysique mais ont aussi des enjeux sociétaux pour la production future d'énergie.

Objectifs de la thèse

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier à l'échelle microscopique le régime particulier de cette matière dense et tiède que nous présenterons au chapitre suivant. Pour cela, nous allons baser ce travail sur l'étude des spectres d'absorption X près du flanc-K. Ces spectres d'absorption seront obtenus de façon expérimentale et de façon théorique. Ce travail se compose essentiellement de trois parties :

- La mise en place d'une expérience utilisant un laser de puissance pour comprimer par choc la matière et la sonder grâce à la spectroscopie X d'absorption. Un soin particulier sera apporté à la détermination des conditions de densité et de température associées aux spectres d'absorption grâce à des diagnostics indépendants.
- Le calcul de spectres d'absorption par une méthode *ab initio* dans les mêmes conditions que celles sondées expérimentalement.

- L'analyse et l'interprétation des résultats expérimentaux à l'aide des résultats théoriques. Une analyse fine de ces spectres sera consacrée à récolter des informations précises sur la structure électronique du plasma.

Plan de la thèse

Le manuscrit comporte cinq chapitres et s'organise de la façon suivante.

Le premier chapitre est consacré à la présentation du régime des plasmas denses. On décrira ses caractéristiques ce qui permettra de comprendre le défi que représente son étude expérimentale et théorique. Les techniques expérimentales pour générer la WDM seront ensuite exposées en mettant l'accent sur le choc généré par laser. Enfin, nous aborderons les diagnostics capables de sonder la WDM, en particulier la spectroscopie d'absorption X qui fait l'objet de ce travail.

Le chapitre 2 est consacré à l'expérience de spectroscopie d'absorption X de l'aluminium qui a été réalisée dans le cadre de cette thèse. L'échantillon a été porté dans des conditions extrêmes de densité et température de la WDM par un choc laser. L'ensemble des diagnostics utilisés sera décrit.

La théorie relative aux calculs *ab initio* sera exposée dans le chapitre 3. En particulier, l'intérêt d'utiliser des pseudopotentiels dans les calculs sera exposé. Puis, la mise en place du calcul d'un spectre d'absorption sera détaillée.

Les chapitres 4 et 5 seront consacrés à l'analyse des spectres d'absorption expérimentaux et théoriques dans les deux régimes sondés : le régime de compression et le régime de détente. La comparaison des données expérimentales et théoriques permettra de mettre en lumière les limites de la modélisation *ab initio* mise en œuvre.

Chapitre 1

Généralités sur la Warm Dense Matter

Sommaire

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1.1 | La Warm Dense Matter | 2 |
| 1.1.1 | Définition et paramètres | 2 |
| 1.1.2 | Modèles pour décrire la WDM | 5 |
| 1.2 | Générer la WDM en laboratoire | 9 |
| 1.2.1 | Interaction laser - matière | 10 |
| 1.2.2 | Onde de choc | 15 |
| 1.3 | Comment sonder la WDM ? | 25 |
| 1.3.1 | Etude par les équations d'état | 25 |
| 1.3.2 | Diagnostics X | 27 |
| 1.3.3 | La spectroscopie d'absorption X | 32 |
| 1.4 | Conclusion | 36 |

Nous avons brièvement décrit dans l'introduction le rôle que joue la Warm Dense Matter (WDM) dans les domaines comme la planétologie ou encore la fusion par confinement inertiel. Cependant, cet état de la matière est un type de plasma dense un peu particulier. Dans ce chapitre, nous allons alors commencer par décrire les caractéristiques de ce plasma pour voir ce qui fait sa spécificité ainsi que les modèles qui existent pour le décrire. Nous verrons que ces spécificités rendent la modélisation délicate. Dans un deuxième temps, nous décrirons les techniques expérimentales pour générer ce type de matière. Nous nous intéresserons tout particulièrement à la technique de compression par un choc généré par laser utilisée lors de l'expérience décrite dans le chapitre 2. Enfin, nous verrons quels sont les moyens capables de sonder cette matière. Nous nous intéresserons particulièrement à la spectroscopie d'absorption X qui fait l'objet de ce travail.

1.1 La Warm Dense Matter

1.1.1 Définition et paramètres

1.1.1.1 Paramètre de couplage

Considérons un plasma dans lequel on prend en compte les interactions coulombiennes entre les particules chargées. Ce plasma sera dit idéal si l'énergie cinétique moyenne par particule K est très supérieure à l'énergie moyenne d'interaction coulombienne par particule \mathcal{V} .

Le critère d'idéalité s'écrit en fonction du paramètre de couplage Γ tel que :

$$\Gamma \equiv \frac{\mathcal{V}}{K} \ll 1. \quad (1.1)$$

Le cas d'un plasma idéal peut être illustré avec l'exemple d'un plasma gazeux à basse densité. Dans ce cas, les collisions sont rares et la trajectoire des particules est balistique avec très peu d'interactions à plusieurs particules. Lorsque l'on comprime un tel plasma, le temps moyen entre deux collisions diminue et les collisions à plusieurs particules deviennent importantes. A partir d'une certaine densité, l'énergie moyenne d'interaction coulombienne devient comparable ou supérieure à l'énergie cinétique moyenne. La dynamique du plasma devient alors très différente de celle d'un plasma idéal en raison de l'effet des interactions à plusieurs corps. Le plasma est alors dit non-idéal.

Nous allons donner les expressions de K et \mathcal{V} pour définir les limites des différents régimes de plasmas existants.

Energie d'interaction coulombienne moyenne

Considérons un plasma de N particules de charge q_i . L'énergie coulombienne moyenne par particule s'écrit :

$$\mathcal{V} = \frac{1}{N} \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1.2)$$

où r_{ij} est la distance entre les deux particules i et j .

Pour simplifier les notations, considérons à présent un plasma dit *one component plasma* (OPC) défini par N particules d'une seule espèce de charge q et de masse m , occupant un volume total V , de densité numérique moyenne $n = N/V$ ¹. Pour N particules réparties de façon homogène dans un volume V , on a :

$$\frac{1}{N} \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \underset{N \rightarrow \infty}{=} \frac{1}{r_{WS}} \quad (1.3)$$

où r_{WS} est appelé le rayon de Wigner-Seitz. Ce rayon correspond au rayon de la sphère contenant en moyenne une seule particule. Il est défini par : $\frac{4\pi}{3} r_{WS}^3 = \frac{V}{N} = n^{-1}$. Pour un plasma de type OPC, on a alors :

$$\mathcal{V} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_{WS}} \propto n^{1/3}. \quad (1.4)$$

Energie cinétique moyenne

Pour évaluer l'énergie cinétique moyenne par particule, il est nécessaire de distinguer deux cas selon que le plasma obéit à une statistique classique ou à une statistique quantique. Dans le cas d'une statistique classique, l'énergie cinétique est proportionnelle à la température :

$$K = K_C = \frac{3}{2} k_B T. \quad (1.5)$$

Dans le cas d'une statistique quantique, à température nulle K est proportionnelle à l'énergie de Fermi :

$$K = K_Q \approx E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (1.6)$$

On note que pour des températures non nulles, l'énergie cinétique moyenne par particule d'un gaz d'électrons libres s'obtient en intégrant la distribution de Fermi-Dirac :

$$K = \frac{1}{N} \int_0^\infty \epsilon f_{FD}(\epsilon) d\epsilon \quad (1.7)$$

où $f_{FD}(\epsilon)$ est la distribution de Fermi-Dirac. Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, l'effet de la température peut être négligé pour une première estimation de l'énergie cinétique.

On peut alors réécrire le paramètre de couplage selon le type de plasma considéré. Pour un plasma classique, le paramètre de couplage s'écrit :

$$\Gamma_C = \frac{\mathcal{V}}{K_C} \propto T^{-1} n^{1/3}. \quad (1.8)$$

1. En toute rigueur, il faudrait ajouter un fond continu neutralisant de densité de charge égale et opposée à la densité de charge moyenne de la population considérée.

Dans le cas d'un plasma quantique, le paramètre de couplage s'écrit :

$$\Gamma_Q = \frac{\mathcal{V}}{K_Q} \propto n^{-1/3}. \quad (1.9)$$

On constate alors que dans le cas d'un plasma classique, un plasma sera d'autant plus idéal qu'il est chaud ou dilué. En revanche, un plasma quantique, qui obéit à la statistique de Fermi-Dirac, sera d'autant plus idéal qu'il sera dense.

1.1.1.2 Paramètre de dégénérescence

Le paramètre de dégénérescence, Λ , sert à déterminer le régime de validité des formules que nous venons de donner. Il permet d'évaluer l'importance des effets quantiques dans le plasma. Lorsque les fonctions d'onde des particules individuelles commencent à se recouvrir spatialement, on ne peut plus considérer ces particules comme étant classiques. Pour une population à la température T , il faut alors comparer la distance interparticulaire moyenne r_{WS} à la longueur d'onde thermique de de Broglie λ_{dB} . On définit alors le paramètre de dégénérescence par :

$$\Lambda \equiv \frac{\lambda_{dB}}{r_{WS}}. \quad (1.10)$$

Il faut donc considérer les effets quantiques lorsque $\Lambda \gtrsim 1$. A l'inverse, on peut considérer que le plasma est classique lorsque $\Lambda \ll 1$.

La longueur d'onde thermique de de Broglie a pour expression :

$$\lambda_{dB} = \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}}. \quad (1.11)$$

Le paramètre de dégénérescence s'écrit aussi comme le rapport des énergies cinétiques quantique et classique :

$$\Lambda \propto \sqrt{\frac{K_Q}{K_C}}. \quad (1.12)$$

1.1.1.3 Régime de la WDM : intérêts et défis

Maintenant que nous avons défini les paramètres permettant de caractériser un plasma, nous allons localiser la WDM dans le plan densité - température. La figure 1.1 reprend les différentes quantités que nous venons de définir. La WDM se définit par une densité comprise entre 0.1 et 10 ρ_0 , avec ρ_0 la densité du solide, et une température entre 0.1 et 100 eV. Nous notons que ceci correspond à l'interface entre ces différents régimes bien définis. Le domaine de la WDM est délimité vers les basses températures par les solides et les liquides. A plus haute température et pour des densités plus basses, nous trouvons les plasmas classiques idéaux. A plus haute densité, nous avons les liquides de Fermi idéaux et vers les basses températures et les faibles densités, les plasmas fortement non-idéaux. On commence alors à comprendre la complexité de cet état de la matière autant d'un point de vue expérimental que théorique.

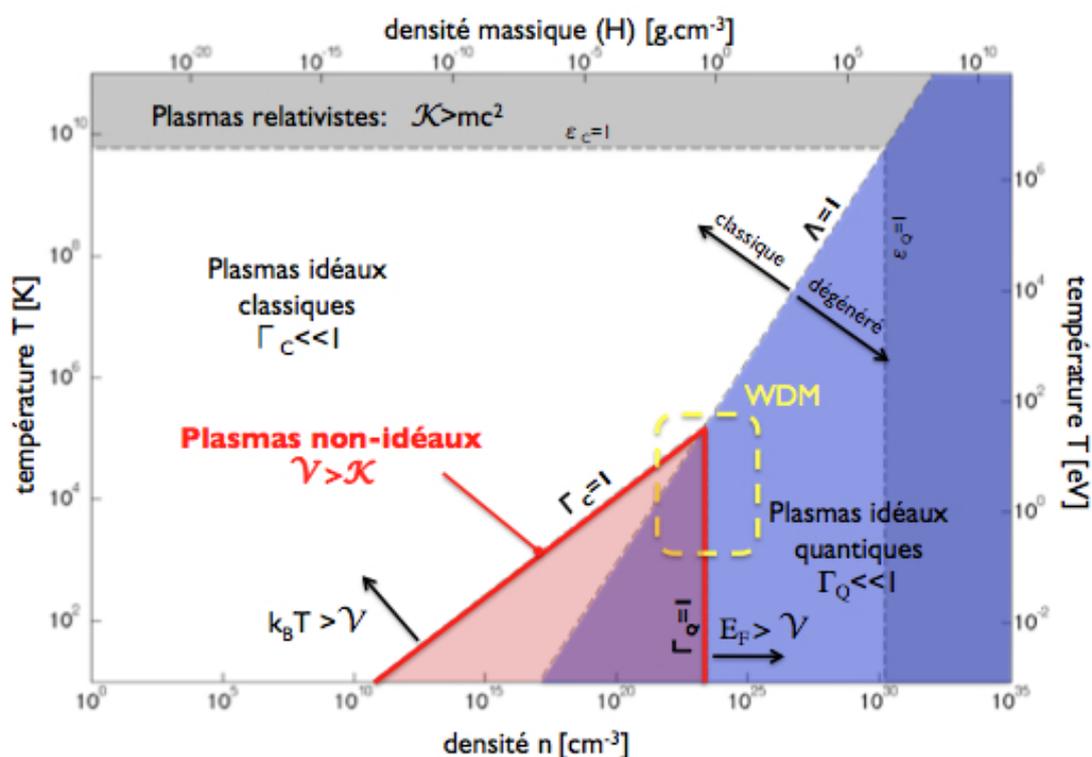


FIGURE 1.1: Diagramme température en fonction de la densité d'un OCP. Les différents régimes sont délimités par les valeurs des paramètres de dégénérescence et/ou de couplage. L'échelle massique est obtenue en supposant un plasma d'hydrogène entièrement ionisé. (Cela n'est pas vrai à basse densité et température.)

La figure 1.2 illustre le challenge que représente l'étude de cet état de la matière d'un point de vue théorique. Les différents modèles utilisés pour établir la table d'équation d'état SESAME du cuivre sont représentés dans le plan densité - température [77]. On remarque alors que la WDM se situe à la limite de validité de ces différents modèles. Les outils théoriques d'ordinaire utilisés pour la physique du solide, la matière condensée ou encore la physique des plasmas ne sont alors jamais tout à fait adaptés pour décrire ce régime de densité et de température.

1.1.2 Modèles pour décrire la WDM

1.1.2.1 Modèle atome moyen

Les modèles dits "atome moyen" ont été développés dans le but de calculer des équations d'état dans une large gamme de densité et de température. Ils sont particulièrement adaptés pour décrire le régime intermédiaire entre les modèles de plasmas de basse densité idéaux (Debye-Hückel) et haute densité (Thomas-Fermi). Dans ces modèles, la structure électronique moyenne par atome est calculée en adoptant une représentation simplifiée de l'environnement. Les calculs sont effectués en faisant l'hypothèse que le problème est à symétrie sphérique.

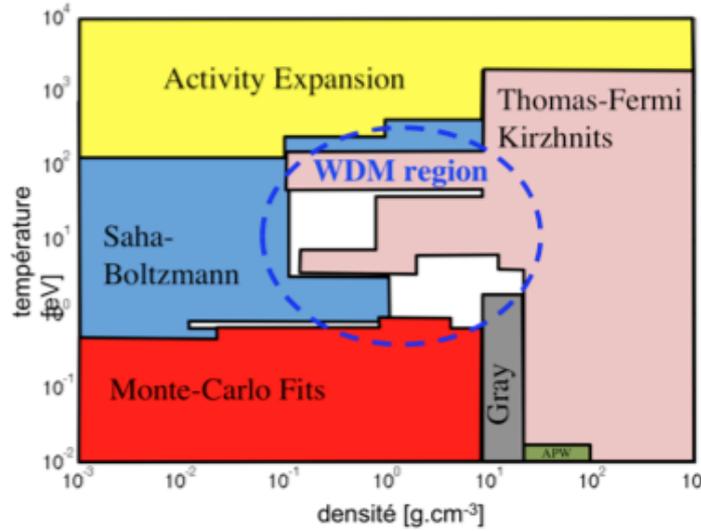


FIGURE 1.2: Modèles utilisés dans la base de données SESAME pour l'équation d'état du cuivre dans le plan densité - température. La région occupée par la WDM est située dans une région où aucun modèle n'est vraiment adapté.

De nombreuses variations de cette approche ont été élaborées au cours des années mettant en place des approximations d'une complexité croissante [81] [38] [71] [17] [111].

Cette approche peut être illustrée en s'appuyant sur un modèle récent, le modèle de Johnson, qui est une version quantique du modèle généralisé de Thomas-Fermi [58]. Le plasma est ici composé de cellules électriquement neutres qui contiennent chacune Z électrons autour d'un noyau de charge Z au centre de la cellule. Le rayon de chaque cellule est le rayon de Wigner-Seitz, r_{WS} , défini précédemment par :

$$r_{WS} = \left(\frac{3}{4\pi n_a} \right)^{1/3} \quad (1.13)$$

avec n_a la densité atomique volumique. Au-delà de la surface définie par r_{WS} , l'environnement est décrit par un plasma homogène et neutre, une densité de charge uniforme positive est neutralisée par une densité de charge égale et opposée représentant respectivement les ions et les électrons. A l'intérieur d'une cellule, chaque électron subit le potentiel auto-cohérent qui simule l'influence de tous les autres électrons. La structure électronique est alors calculée à partir de l'équation de Schrödinger pour un électron :

$$\left[\frac{p^2}{2m} - \frac{Z}{r} + V \right] u_a(\mathbf{r}) = \epsilon u_a(\mathbf{r}) \quad (1.14)$$

où a désigne les nombres quantiques tels que $a = (n, l)$ pour les états liés et (ϵ, l) pour les états du continuum. Le potentiel V dans une cellule est décomposé en deux parties : $V(r) = V_{dir} + V_{exc}$. En dehors de la cellule, le potentiel V est nul. La partie directe V_{dir} du potentiel est

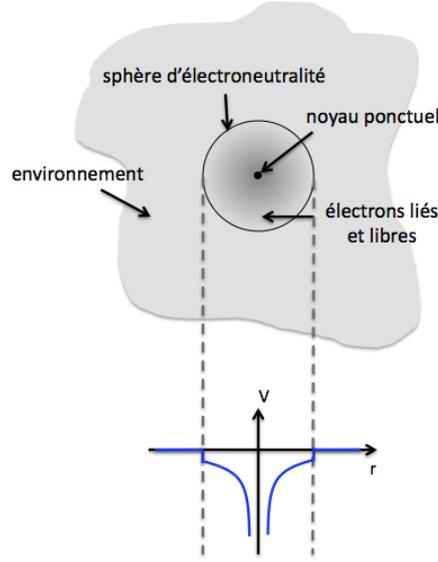


FIGURE 1.3: Principe du modèle atome moyen.

définie par :

$$\nabla^2 V_{dir} = -4\pi\rho \quad (1.15)$$

où la densité électronique ρ s'écrit à partir des contributions des électrons du continuum, ρ_c et liés, ρ_b :

$$\rho = \rho_b + \rho_c \quad (1.16)$$

La partie échange du potentiel est déterminée par une forme choisie. Par exemple, l'approximation de la densité locale donne :

$$V_{exc} = - \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3}. \quad (1.17)$$

La contribution des états liés à l'expression de la densité s'écrit :

$$4\pi r^2 \rho_b(r) = \sum_{nl} 2(2l+1) f_{nl} P_{nl}^2(r) \quad (1.18)$$

où P_{nl} est la fonction d'onde radiale des états liés. f_{nl} est la distribution de Fermi-Dirac pour un état de nombres quantiques n et l . Elle est donnée par :

$$f_{nl} = \frac{1}{1 + \exp[(\epsilon_{nl} - \mu)/k_B T]} \quad (1.19)$$

où μ est le potentiel chimique et T la température. Pour les états du continuum, l'équation 1.18 se réécrit :

$$4\pi r^2 \rho_c(r) = \sum_l \int_0^\infty 2(2l+1) f_{el} P_{el}^2(r) d\epsilon. \quad (1.20)$$

Enfin, le potentiel chimique μ assure l'électroneutralité de la cellule. On pose :

$$Z = \int_{r < r_{WS}} \rho(r) d^3r \equiv \int_0^{r_{WS}} 4\pi r^2 \rho(r) dr. \quad (1.21)$$

Les équations 1.14 - 1.21 sont résolues de façon auto-cohérente pour en déduire le potentiel chimique μ , le potentiel électrostatique $V(r)$ et la densité électronique $\rho(r)$.

Ce modèle permet de calculer une équation d'état pour un système donné sur une large gamme de densité et de température avec un coût numérique relativement faible. Ce type de modèle permet de calculer la structure électronique dans un formalisme de champ moyen relativement simple. Les contraintes imposées par l'environnement sont simplifiées : la densité du plasma impose la taille de la cellule. Celle-ci impose les conditions aux limites pour le calcul de la structure électronique. Les propriétés optiques du plasma peuvent ensuite être déduites en appliquant la théorie de la réponse linéaire, qui est une version de la formulation de Kubo-Greenwood [68]. Dans ces modèles "atome moyen", l'environnement peut être pris en compte de manière plus précise en calculant par exemple de manière auto-cohérente la fonction de corrélation ion-ion ou en incluant les effets d'échange et de corrélation de manière plus précise.

1.1.2.2 Dynamique moléculaire quantique

La dynamique moléculaire quantique est une méthode permettant de simuler la dynamique d'un système d'électrons et d'ions qui sont traités respectivement quantiquement et classiquement. Cette méthode bénéficie des avancées de la théorie de la structure électronique développée en physique du solide. Les premières implémentations de cette méthode, très coûteuse en temps de calcul, sont dues à Car et Parinello [26]. Le problème de la structure électronique y était traité en même temps que celui du mouvement des ions afin de rendre le calcul réalisable. Avec le développement du calcul intensif, l'utilisation de cette méthode s'est généralisée à de nombreux domaines allant de la chimie quantique à la physique du solide et des matériaux. Celle-ci a permis de nombreuses avancées en incluant notamment l'étude des liquides, des plasmas denses et des solides au-delà de l'approximation harmonique. Elle permet également d'étudier des problèmes divers et complexes comme les transitions de phase, les réactions chimiques impliquant des molécules complexes.

Dans cette approche, on considère N atomes de coordonnées \mathbf{R}_i dans une boîte de simulation périodique. Les trajectoires \mathbf{R}_i des atomes sont évaluées en intégrant les équations du mouvement de Newton à l'aide des forces évaluées à chaque pas de temps. La différence essentielle entre la dynamique moléculaire quantique et la dynamique moléculaire classique réside dans le fait que les forces sont évaluées à partir d'un traitement quantique des électrons. Cela permet de décrire les phénomènes complexes, par exemple l'ionisation, la polarisation, la formation ou la rupture de liaison, qui ont lieu dans les plasmas typiques rencontrés dans le régime de WDM. Cette méthode est donc particulièrement adaptée à l'étude de la WDM car elle ne nécessite pas de prédéfinir les espèces chimiques ou ioniques ainsi que leur abondance pour des

conditions de densité et de température données. Celle-ci permet au contraire de caractériser sans approximation au préalable l'état de la matière aux conditions étudiées. C'est cette méthode de simulation que nous allons utiliser dans ce travail. Nous n'entrons donc pas ici plus dans le détail. Une description détaillée sera donnée dans le chapitre concernant les calculs *ab initio*.

Différents codes de calcul permettent de simuler un plasma en utilisant la dynamique moléculaire quantique. Dans notre étude, nous avons utilisé le code ouvert Abinit [45].

Nous avons donc vu que la WDM se situe à la frontière entre la physique du solide et la physique des plasmas denses ce qui rend particulièrement difficile sa modélisation. Il apparaît alors nécessaire de collecter des données expérimentales pour contraindre ces modèles et les raffiner. Nous allons donc nous intéresser à présent aux techniques expérimentales pour générer la WDM.

1.2 Générer la WDM en laboratoire

L'étude expérimentale de la WDM est difficile car il est nécessaire d'atteindre des températures allant d'une fraction d'eV ($1\text{eV} = 11604\text{ K}$) à une dizaine d'eV et d'autre part d'avoir des densités proches ou supérieures à celle du solide. Ceci peut être fait de manière statique en utilisant des cellules à enclume diamant chauffées par laser [56]. Cette technique est limitée à des pressions allant jusqu'à quelques Mbar et des températures allant jusqu'à 5000K. Pour atteindre des pressions plus importantes, il faut faire appel à des techniques dynamiques basées sur la génération d'une onde de choc. Au fil des années, les techniques se sont sophistiquées partant de l'utilisation d'explosifs [39] [11] [19] ou de canons à gaz [98] sur des échantillons de taille macroscopique, à l'utilisation de lasers ou de pression magnétique dans les Z-pinch [63] pour les applications les plus récentes. Les chocs créés par laser sont aujourd'hui le seul moyen permettant d'atteindre des pressions allant jusqu'à 100 Mbar [16]. Par ailleurs il est possible d'atteindre le régime de la WDM en utilisant des lasers sans produire de choc mais en faisant appel au chauffage par protons ou à l'illumination directe. Nous allons présenter brièvement ces techniques comme celles-ci ont été utilisées lors des premières expériences XANES sur l'aluminium dans le régime de la WDM.

Chauffage isochore Chauffer de manière isochore, c'est-à-dire à densité constante et proche de celle du solide, permet d'atteindre le régime de la WDM si la température est élevée, quelques eV, avant que la détente hydrodynamique n'ait lieu. Ceci peut être atteint soit par illumination laser directe soit en utilisant un faisceau de protons.

- chauffage par protons : une impulsion laser très intense ($I > 10^{18}\text{ W/cm}^2$) est focalisée sur une cible solide. Des protons sont alors produits et accélérés en face arrière. Le faisceau de protons créé est très intense (environ 10^{13} protons [144]) et appartient à une gamme d'énergie large, allant de quelques centaines d'eV à plusieurs MeV [40] [2]. Ces faisceaux intenses ont une durée qui peut aller jusqu'à environ 20 ps. Les protons présentent l'avantage de déposer leur énergie de manière uniforme dans l'échantillon.

Cela permet d'atteindre des températures allant jusqu'à environ 20 eV [5] [101].

- chauffage par laser : la matière peut également être chauffée en utilisant une impulsion laser ultra brève, sub-picoseconde. La durée du dépôt de l'énergie laser est du même ordre de grandeur que celle de l'impulsion laser, c'est-à-dire quelques dizaines de femtosecondes. Le temps caractéristique de la détente hydrodynamique est de quelques picosecondes à quelques dizaines de picosecondes. Cependant, la zone chauffée pouvant être considérée comme homogène correspond à l'épaisseur dite de peau. Cette zone est très réduite et mesure quelques dizaines d'angström. Pour des cibles de taille supérieure à cette épaisseur de peau, il existera alors un gradient de température dans l'échantillon. Ceci peut être évité avec des cibles de quelques dizaines d'angström d'épaisseur [142] [33].

Dans ces deux techniques, le chauffage se traduit par un transfert de l'énergie aux électrons. Le laser ou les protons interagissent en effet avec ces derniers. Aux premiers instants, le système est donc fortement hors équilibre avec des électrons dont la température s'élève à quelques eV tandis que les ions restent à leur température initiale et dans leur position cristalline. Les électrons transfèrent ensuite leur énergie aux ions jusqu'à atteindre un état d'équilibre en quelques picosecondes ou dizaines de picosecondes suivant les matériaux. Lorsque ce transfert est rapide tel que pour l'aluminium, quelques picosecondes, cet état d'équilibre peut être associé au régime de la WDM. Enfin, la matière se détend hydrodynamiquement. Pour l'étude de la WDM, il faut donc sonder la matière pendant ce temps court où la matière est à l'équilibre et avant sa détente hydrodynamique.

Choc laser Une autre technique, largement plus répandue, est utilisée pour générer et étudier la WDM expérimentalement, il s'agit de la compression par choc créé par laser. A la suite de l'interaction entre une cible solide et un laser intense ($I > 10^{12} \text{W/cm}^2$), d'impulsion longue (d'environ 100 ps à quelques ns) et de forte énergie (100 J à 1 kJ), un plasma en face avant de la cible est créé et va commencer à se détendre. Par effet fusée, une onde de choc commence alors à se propager vers l'intérieur de la cible. La matière est soumise à de fortes pressions et voit sa température et sa densité augmenter sensiblement. Nous verrons par la suite qu'une température proche de 10 eV et une densité environ égale à trois fois la densité du solide ont été atteintes lors de notre expérience mettant en œuvre un choc généré par laser.

Nous allons à présent nous intéresser plus en détail à cette technique de choc laser qui est à la base de l'étude expérimentale effectuée dans ce travail.

1.2.1 Interaction laser - matière

Dans cette section, nous allons détailler les processus qui ont lieu lors de l'interaction entre le laser de puissance (durée longue, de l'ordre de la ns) et la cible, puis les phénomènes qui donnent naissance à une onde de choc.

1.2.1.1 Profils de densité et température

Lorsqu'un laser intense ($I > 10^{12} \text{W/cm}^2$) irradie une cible solide, la matière est rapidement ionisée sur des temps inférieurs ou de l'ordre de la picoseconde. Un plasma, appelé couronne, se forme à l'avant de la cible et se détend rapidement dans le vide. Lors de sa propagation, la relation de dispersion de l'onde électromagnétique est alors modifiée par la présence du gradient de densité et s'écrit pour ω la fréquence, λ la longueur d'onde et k le vecteur d'onde :

$$c^2 k^2 = \omega^2 - \omega_p^2 \quad (1.22)$$

où c est la vitesse de la lumière et ω_p est la fréquence plasma, définie par :

$$\omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e} \quad (1.23)$$

Si $\omega = \omega_p$ alors $k = 0$, l'énergie du laser est absorbée jusqu'à une densité critique n_c à partir de laquelle le laser ne se propage plus et est totalement réfléchi. Cette densité critique s'écrit :

$$n_c = \frac{\omega^2 \epsilon_0 m}{e^2} = \frac{1.1 \times 10^{21}}{\lambda^2 [\mu\text{m}]} \text{ cm}^{-3} \quad (1.24)$$

La figure 1.4 présente les profils typiques de densité et de température dans la cible lors de l'interaction avec un laser pour un matériau de $Z \leq 10$. Quatre zones se distinguent : les grandeurs macroscopiques qui les caractérisent et les mécanismes physiques auxquelles elles sont soumises sont différents. La figure 1.4 montre que nous avons :

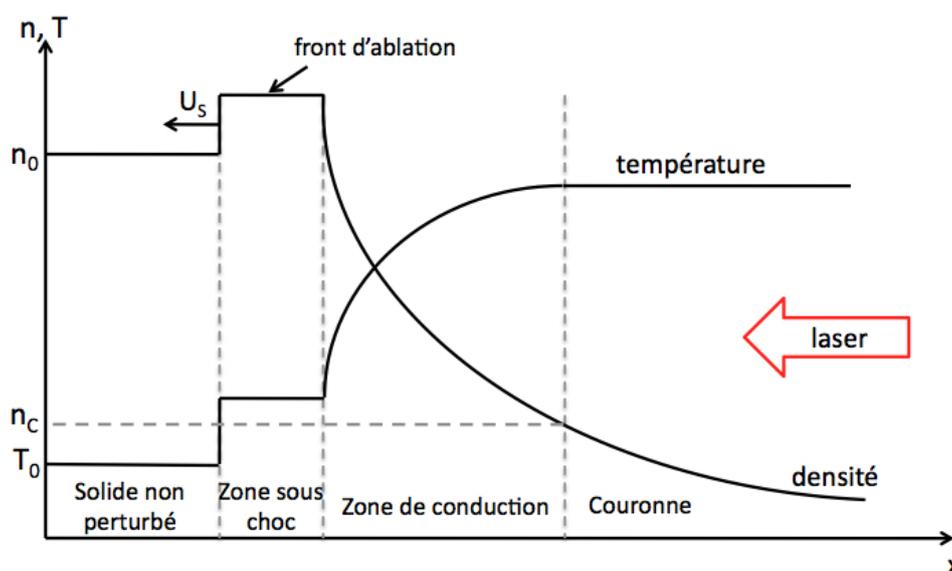


FIGURE 1.4: Profils caractéristiques de température et de densité pour un matériau de $Z \leq 10$.

- **la couronne** : dans cette zone, la densité est inférieure à n_c . Le laser dépose son énergie par absorption dans le plasma avec une densité voisine de la densité critique. Cette énergie est absorbée par les électrons qui se thermalisent au bout de quelques picosecondes. Cette température électronique est de l'ordre du keV.
- **la zone de conduction** : dans cette zone, la densité est comprise entre la densité critique n_c et la densité du solide n_0 . L'énergie y est transportée vers l'intérieur de la cible, c'est-à-dire vers des densités plus élevées, par conduction thermique et/ou par rayonnement X et X-UV. Dans cette zone, la température est comprise entre 10 eV et 1 keV.

On définit le front d'ablation comme le plan où la densité électronique du plasma est égale à celle du solide n_0 .

- **la zone sous choc** : cette zone est caractérisée par des densités supérieures à n_0 et par la propagation de l'onde de choc. Lorsque la matière commence à se détendre juste derrière le front d'ablation, le solide situé devant le front d'ablation est comprimé par effet fusée. Cette compression rapide provoque une onde de choc. La température de la zone sous choc est de quelques eV.
- **le solide non perturbé** : cette zone n'a pas encore été traversée par l'onde de choc.

1.2.1.2 Absorption de l'énergie laser

Nous avons vu que dans la couronne, les phénomènes d'absorption sont à l'origine des transferts d'énergie entre le laser et la cible. Il existe deux principaux mécanismes d'absorption : l'absorption résonnante et l'absorption collisionnelle. Nous allons détailler chacun d'eux.

- **Absorption résonnante** : l'absorption résonnante est un des mécanismes d'absorption qui a lieu là où la densité présente un gradient et lorsque le laser est en incidence oblique. Ce type d'absorption existe lorsque le laser est polarisé P, c'est-à-dire lorsque le champ électrique du laser a une composante parallèle au gradient de densité.

L'origine de l'absorption résonnante est liée à la divergence du champ électrique à la densité critique quand la fréquence de collision tend à s'annuler. L'onde électromagnétique incidente excite de façon résonnante une perturbation de type plasma électronique dans le voisinage de la densité critique.

Cette perturbation peut avoir une amplitude très grande comparée à l'amplitude de l'onde incidente et peut provoquer une forte accélération des électrons du plasma. Ces électrons supra-thermiques générés peuvent pénétrer en profondeur dans la cible et la préchauffer. Il est donc nécessaire de limiter cet effet néfaste qui perturbe la matière avant l'arrivée de l'onde de choc.

Des études théoriques ont montré que l'absorption résonnante est négligeable devant

l'absorption collisionnelle si [41] :

$$I_{laser}[W/cm^2] \leq \frac{10^{14}}{\lambda^2[\mu m]} \quad (1.25)$$

Comme nous le verrons plus loin, dans notre cas nous considérerons l'interaction d'un laser nanoseconde, $\lambda = 0.527\mu m$, avec la cible principale. Dans notre étude, l'incidence est quasi-normale et l'intensité laser sera toujours inférieure à $3.6 \times 10^{14} W/cm^2$ et cet effet pourra être négligé.

En revanche, pour la cible secondaire nous avons l'interaction entre un laser picoseconde et une cible de Dysprosium et l'absorption résonnante n'est plus négligeable. En effet, l'impulsion utilisée a une énergie d'environ 20 J, une longueur d'onde de 527 nm, une durée de 3.5 ps et une tache focale de $40\mu m$ sur la cible. L'intensité est alors de :

$$I_{laser} = \frac{E[J]}{\Delta t[s] d^2[cm]} \simeq 3.5 \times 10^{17} W/cm^2 \quad (1.26)$$

Nous allons voir dans la suite que cette absorption résonnante fait partie des phénomènes à prendre en compte pour la génération d'une source X.

- **Absorption collisionnelle** : l'absorption collisionnelle, appelée *Bremsstrahlung inverse*, correspond au processus d'absorption d'un photon par un électron lorsque celui-ci passe au voisinage d'un ion. L'énergie d'oscillation des électrons dans le champ laser est transférée en énergie thermique par collision électron - ion.

L'absorption de l'intensité laser s'écrit :

$$\frac{dI_{laser}}{dx} = -\alpha I_{laser} \quad (1.27)$$

où α est le coefficient d'absorption en cm^{-1} . Dans le cadre du modèle classique de Lorentz qui décrit l'effet de l'onde laser sur le plasma, on a :

$$\alpha = \frac{\nu_{ei} \omega_{pe}^2}{c \omega^2 \Re(n) [1 + (\nu_{ei}/\omega)^2]} \quad (1.28)$$

où ν_{ei} est la fréquence de collision électron - ion et $\Re(n)$ la partie réelle de l'indice de réfraction. En utilisant l'équation de Fokker-Planck, la fréquence de collision s'écrit [130] :

$$\nu_{ei} = 3 \times 10^{-6} \ln \Lambda \frac{n_e[cm^{-3}] Z^*}{T_e^{3/2}[eV]} \quad (1.29)$$

avec Z^* le degré moyen d'ionisation. $\ln \Lambda$ est le logarithme coulombien donné par :

$$\ln \Lambda = \ln \frac{\lambda_D}{b_0} \quad (1.30)$$

où λ_D est la longueur de Debye et b_0 est le paramètre d'impact pour un angle de déflexion

tion de 90 °.

Pour les conditions créées dans la couronne et pour le laser utilisé, nous avons $\nu_{ei} \ll \omega$. Le coefficient d'absorption s'écrit alors :

$$\alpha[cm^{-1}] = 8.7 \times 10^{-38} \frac{\ln \Lambda Z^* n_e^2[cm^{-3}] \lambda^2[\mu m]}{T_e^{3/2}[eV] (1 - n_e/n_c)} \quad (1.31)$$

On constate que l'absorption est fonction, entre autres, du degré d'ionisation Z^* , de la densité et de la température. Des densités importantes et proches de n_c ainsi que des éléments de Z élevés sont favorables à une absorption forte. En revanche, l'absorption diminue lorsque la température augmente.

1.2.1.3 Le transport thermique

Dans le cas des éléments légers, $Z < 10$, l'énergie dans la zone de conduction est transportée vers l'intérieur de la cible essentiellement par conduction thermique électronique². Selon la théorie de Spitzer-Härm [135], le flux de chaleur est donné par :

$$Q_{SH} = -k_0 T_0^{5/2} \frac{dT_e}{dx} \quad (1.32)$$

où k_0 est la conductivité thermique électronique. Cette formule s'applique uniquement lorsque la longueur du gradient de température est supérieure au libre parcours moyen des électrons. Dans la zone de conduction, les gradients peuvent être très raides, ce qui rend l'équation 1.32 invalide. On peut alors utiliser les expressions heuristiques suivantes :

$$Q = \epsilon \min(|Q_{SH}|, f, N_e, kT_e) \quad (1.33)$$

$$Q^{-1} = (Q_{SH})^{-1} + (\epsilon f N_e kT_e)^{-1} \quad (1.34)$$

où la constante f est le facteur de flux limite et ϵ est le signe de dT_e/dx . Une formule plus raffinée a également été proposée par Luciani *et al.* [76]. Dans les simulations que nous avons réalisées, l'expression 1.34 est utilisée avec $f = 0.06$. Cela donne un résultat équivalent à celui de Luciani *et al.*

1.2.1.4 Processus d'ablation

Dans l'expérience réalisée dans le cadre de ce travail (présentée en détails dans le chapitre suivant), nous avons généré un choc pour porter la matière dans des conditions de fortes densités et températures. Nous présentons ici le processus d'ablation qui est à la base de la formation d'une onde de choc. Ce processus est une conséquence directe de l'expansion du plasma dans le vide. Cette expansion du plasma peut être traitée comme un problème d'hydrodynamique à un fluide. Ceci conduit à une loi d'échelle pour la pression d'ablation, c'est-à-dire la pression

2. Dans le cas où $Z \gg 10$, l'énergie est transportée essentiellement par le rayonnement X.

du choc, en fonction de la longueur d'onde du laser λ , de sa durée d'impulsion τ , du numéro atomique du matériau Z et de son degré d'ionisation Z^* . Des travaux ont montré [91] que pour des intensités laser ne dépassant pas une valeur critique I_c

$$I_c[W/cm^2] \approx 2.10^{13} \lambda^{-5} [\mu m] \left(\frac{Z^*}{3.5} \right)^{3/2} \left(\frac{A}{2Z} \right)^{5/4} \tau^{3/2} [ns] \quad (1.35)$$

le taux d'ablation \dot{m}_a et la pression d'ablation p_a s'écrivent :

$$p_a[Mbar] = 11.6 I^{3/4} [10^{14} W/cm^2] \lambda^{-1/4} [\mu m] \left(\frac{A}{2Z} \right)^{7/16} \left(\frac{Z^* \tau [ns]}{3.5} \right)^{-1/8} \quad (1.36)$$

$$\dot{m}_a[kg/s.cm^2] = 143 I^{3/4} [10^{14} W/cm^2] \lambda^{-4/3} [\mu m] \left(\frac{A}{2Z} \right)^{2/8} \left(\frac{Z^* \tau [ns]}{3.5} \right)^{-1/4} \quad (1.37)$$

En revanche, pour des intensités supérieures à I_c , Fabbro *et al.* ont montré que dans ce cas la pression et le taux d'ablation s'écrivent [35] :

$$p_a[Mbar] = 12.3 I^{2/3} [10^{14} W/cm^2] \lambda^{-2/3} [\mu m] \left(\frac{A}{2Z} \right)^{1/3} \quad (1.38)$$

$$\dot{m}_a[kg/s.cm^2] = 150 I^{1/3} [10^{14} W/cm^2] \lambda^{-4/3} [\mu m] \left(\frac{A}{2Z} \right)^{2/3} \quad (1.39)$$

Dans notre expérience, $\lambda = 0.527 \mu m$ et $\tau = 0.5$ ns. Le matériau ablateur de notre cible est du plastique, pour lequel on suppose que $Z^* = 3.5$. L'équation 1.35 donne alors :

$$I_c \approx 1.5 \times 10^{14} W/cm^2 \quad (1.40)$$

Les intensités atteintes par le laser lors de notre expérience sont inférieures à $8 \times 10^{13} W/cm^2$ et donc légèrement inférieures à I_c . La pression d'ablation sera alors de l'ordre de 10 Mbar.

1.2.2 Onde de choc

Nous venons de voir qu'une onde de choc peut être définie de façon générale comme une compression rapide et soudaine de la matière suite au processus d'ablation. Nous allons à présent définir une onde de choc d'un point de vue plus formel, comme le résultat du développement d'effets non-linéaires dans un fluide dynamique. Lorsque une forte pression est soudainement appliquée à un système fluide, on ne se trouve plus dans le régime linéaire de la propagation d'une onde sonore et une onde de choc se forme.

1.2.2.1 Définition d'une onde de choc

La propagation d'une onde dans un fluide ou un plasma correspond à la propagation d'une perturbation. D'un point de vue hydrodynamique, un fluide parfait satisfait les équations de

conservation de la masse, de l'impulsion et de l'énergie. Pour un élément de volume donné, elles s'écrivent respectivement :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u) = 0 \quad (1.41)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial x}(P + \rho u^2) = 0 \quad (1.42)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(\epsilon + \frac{1}{2} u^2 \right) \right] = - \frac{\partial}{\partial x} \left[\rho u \left(\epsilon + \frac{1}{2} u^2 \right) + P u \right] \quad (1.43)$$

où ρ est la densité, P la pression, u la vitesse fluide et ϵ l'énergie.

Dans le cas où la perturbation de la densité $\Delta \rho$ et de la pression ΔP sont très inférieures aux valeurs à l'équilibre, ρ_0 et P_0 , et si la vitesse fluide u est petite devant la vitesse du son, définie plus tard, on peut chercher des solutions de ces équations dans l'approximation linéaire. De petites oscillations de la pression, de la vitesse et de la densité autour de leurs valeurs d'équilibre sont appelées "ondes sonores". La densité et la pression peuvent être écrites respectivement $\rho = \rho_0 + \Delta \rho$ et $P = P_0 + \Delta P$, avec $\frac{\Delta \rho}{\rho_0} \ll 1$ et $\frac{\Delta P}{P_0} \ll 1$. La vitesse fluide, elle, peut s'écrire : $u = u_0 + \Delta u$. En négligeant les termes de second ordre et en considérant le cas d'un fluide plan, uniforme et initialement au repos, c'est-à-dire que $u_0 = 0$, on peut réécrire les équations de conservation de masse et de l'impulsion, équations 1.41 et 1.42, telles que :

$$\frac{\partial \Delta \rho}{\partial t} + \rho_0 \frac{\partial \Delta u}{\partial x} = 0 \quad (1.44)$$

$$\frac{\partial \Delta u}{\partial t} + \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \Delta P}{\partial x} = 0 \quad (1.45)$$

Dans le cas d'une onde sonore, les échanges de chaleur n'ont pas le temps de se faire. De plus, les variations étant réversibles, on considère que le mouvement d'une particule est isentropique. On définit alors :

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S \Delta \rho = c^2 \Delta \rho \quad (1.46)$$

où c est la vitesse du son, définie par : $c = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S^{1/2}$. A partir des équations 1.44 et 1.45, on peut écrire une équation d'onde pour la perturbation :

$$\frac{\partial^2 \Delta \phi}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 \Delta \phi}{\partial x^2} \quad (1.47)$$

où ϕ peut représenter ρ , P ou u . L'équation d'onde 1.47 a deux familles de solutions : $\Delta \phi = \Delta \phi(x - t)$ et $\Delta \phi = \Delta \phi(x + t)$. Si c est la racine positive $c = + \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S}$, la première solution décrit une perturbation qui se propage dans la direction des x positifs. La seconde solution décrit le même mouvement dans la direction opposée. La solution générale est une combinaison des deux solutions particulières, correspondant aux ondes qui se propagent dans

la direction des x positifs et négatifs.

Considérons maintenant le cas où la condition de petite perturbation n'est plus respectée. L'approximation linéaire ne peut donc plus être appliquée. Le profil d'une onde acoustique se déforme jusqu'à la formation d'une discontinuité, l'onde de choc. Nous allons essayer de donner une description la plus qualitative possible de ce phénomène. Reprenons les équations de la dynamique d'un fluide : l'équation de la conservation de la masse (eq. 1.41) et l'équation de la conservation de l'impulsion (eq. 1.42). En faisant encore l'hypothèse d'isentropie et en introduisant la vitesse du son, l'équation 1.41 se réécrit :

$$\frac{1}{\rho c} \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{u}{\rho c} \frac{\partial P}{\partial x} + c \frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad (1.48)$$

En ajoutant cette équation à l'équation 1.42, on obtient :

$$\left[\frac{\partial u}{\partial t} + (u + c) \frac{\partial u}{\partial x} \right] + \frac{1}{\rho c} \left[\frac{\partial P}{\partial t} + (u + c) \frac{\partial P}{\partial x} \right] = 0 \quad (1.49)$$

De la même façon, en soustrayant une équation à l'autre, on obtient :

$$\left[\frac{\partial u}{\partial t} + (u - c) \frac{\partial u}{\partial x} \right] - \frac{1}{\rho c} \left[\frac{\partial P}{\partial t} + (u - c) \frac{\partial P}{\partial x} \right] = 0 \quad (1.50)$$

On peut montrer que ces deux dernières équations sont des différentielles totales exactes $du + dp/\rho c$ et $du - dp/\rho c$ le long de courbes particulières, appelées caractéristiques, définies respectivement par :

$$C^+ : \frac{dx}{dt} = u(x, t) + c(x, t) \quad (1.51)$$

et

$$C^- : \frac{dx}{dt} = u(x, t) - c(x, t) \quad (1.52)$$

Le long de ces courbes, on a les relations suivantes :

$$\int_{C^+} du + \frac{dP}{\rho c} = u + \int_{C^+} c \frac{dP}{\rho} = \text{constante} \equiv J^+ \quad (1.53)$$

et

$$\int_{C^-} du - \frac{dP}{\rho c} = u - \int_{C^-} c \frac{dP}{\rho} = \text{constante} \equiv J^- \quad (1.54)$$

Ces constantes du mouvement, J^+ et J^- sont appelées les invariants de Riemann. On obtient l'expression de ρ en fonction de u en résolvant l'équation 1.53 ou l'équation 1.54. La condition d'isentropie permet alors d'exprimer n'importe quel paramètre thermodynamique, y compris la vitesse du son, comme une fonction de ρ . A partir de ces observations, on peut écrire n'importe quelle variable thermodynamique comme une fonction de u seulement. En particulier, on peut exprimer la vitesse du son telle que : $c = g(u)$.

On peut intégrer l'équation 1.51, et on obtient :

$$x = [u + c(u)]t + F(u) \quad (1.55)$$

Cette équation définit u comme une fonction implicite de x et t . La solution est une onde se propageant dans la direction des x positifs :

$$u = f\{x - [u + c(u)]t\} \quad (1.56)$$

$$c = g \circ f^{-1}\{x - [u + c(u)]t\} \quad (1.57)$$

De la même façon, on peut obtenir une onde se propageant dans la direction opposée avec la vitesse $c(u) - u$.

Il est important de remarquer que contrairement au cas d'une onde de faible amplitude, ici la vitesse de propagation n'est pas constante mais dépend de l'amplitude de l'onde. Par conséquent, les crêtes de l'onde se propagent plus vite à cause de la vitesse du son et de la vitesse du gaz qui sont plus importantes. Le profil initial se déforme alors. Cette distorsion augmente avec le temps, comme le montre la figure 1.5, jusqu'à atteindre le profil final, caractérisé par une discontinuité.

1.2.2.2 Relations de Rankine-Hugoniot

Les lois de conservation qui s'appliquent pour un choc s'appellent les équations de Rankine-Hugoniot. Elles assurent la conservation des quantités thermodynamiques du fluide choqué et non-choqué. Considérons un fluide au repos dans lequel se propage une onde de choc. Nous allons nous placer dans le référentiel de l'onde de choc. Le choc voit arriver un fluide non-perturbé avec la vitesse u_0 tandis qu'un fluide perturbé s'éloigne avec la vitesse u_1 . En intégrant les équations 1.41 - 1.43 sur une petite épaisseur de part et d'autre du choc, on obtient par exemple pour la conservation de la masse :

$$\int_{x_1}^{x_0} \frac{\partial \rho}{\partial t} dx' = - \int_{x_1}^{x_0} \frac{\partial}{\partial x} (\rho u) dx' = \rho u|_{x_1} - \rho u|_{x_0} \quad (1.58)$$

Si $x_0 - x_1$ tend vers 0, le premier terme de l'équation 1.58 devient infinitésimal et on se retrouve avec :

$$\rho_1 u_1 = \rho_0 u_0 \quad (1.59)$$

De la même manière, à partir des équations 1.42 et 1.43, on obtient :

$$P_1 + \rho_1 u_1^2 = P_0 + \rho_0 u_0^2 \quad (1.60)$$

$$E_1 + \frac{P_1}{\rho_1} + \frac{u_1^2}{2} = E_0 + \frac{P_0}{\rho_0} + \frac{u_0^2}{2} \quad (1.61)$$

Les équations 1.59 - 1.61 sont appelées les équations de Rankine-Hugoniot.

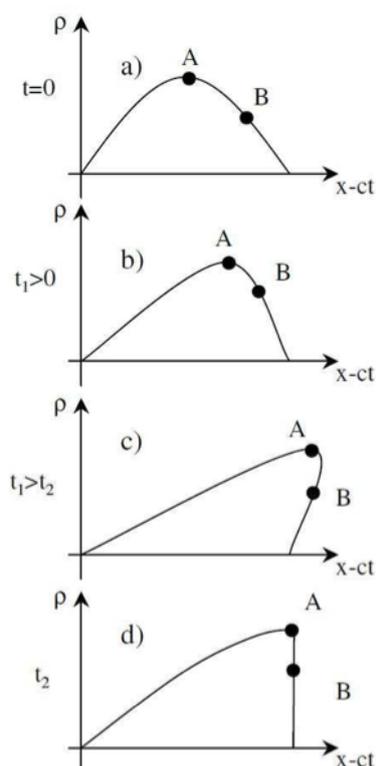


FIGURE 1.5: Processus de formation de l'onde de choc : a) Profil de l'onde au temps $t=0$. b) D'après la définition de la vitesse du son, pour un gaz parfait, plus la densité est élevée, plus le point se déplace vite. Le point A se déplace donc plus vite que le point B et l'onde commence à se déformer. 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.

En pratique, les expériences sont réalisées dans le cadre du laboratoire, c'est-à-dire dans un référentiel inertiel. Il est alors intéressant de réécrire ces équations dans le référentiel du laboratoire dans lequel le fluide en amont du choc est au repos. On appelle le fluide en amont le fluide qui n'a pas encore été perturbé par le choc. Dans ce référentiel, le choc se propage avec une vitesse $U_s = -u_0$. Le fluide sous choc a la vitesse $U_P = u_1 - u_0 = u_1 + U_s$. On réécrit alors les équations 1.59-1.61 :

$$\rho_0 U_s = \rho_1 (U_s - U_P) \quad (1.62)$$

$$P_1 - P_0 = \rho_0 U_s U_P \quad (1.63)$$

$$E_1 - E_0 = \frac{U_P^2}{2} + \frac{P_0 U_P}{\rho_0 U_s} \quad (1.64)$$

Du point de vue expérimental, ces équations sont fondamentales car elles sont le point de départ des mesures d'équations d'état. L'équation d'état d'un matériau est une relation entre différentes variables d'état de ce matériau à l'équilibre thermodynamique, typiquement sa tem-

pérature, sa pression et son volume. Cette relation caractérise le matériau et permet de déduire ses propriétés.

1.2.2.3 Chocs multiples

Les relations de Rankine-Hugoniot que nous venons de définir ne posent aucune hypothèse sur l'état du système. En réalité, chaque quantité thermodynamique, P , E , ρ , est reliée aux autres par une relation appelée équation d'état. Si on connaît l'équation d'état $f(P, \rho, E) = 0$, on peut réécrire la relation de conservation de l'énergie telle que :

$$E_1 - E_0 = \frac{1}{2} (P_1 + P_0) (V_0 - V_1) \quad (1.65)$$

où $V = 1/\rho$ est le volume spécifique. On définit alors la courbe appelée courbe d'Hugoniot dans le plan (P, V) par :

$$P_1 = H(V_1, P_0, V_0) \quad (1.66)$$

Cette courbe représente tous les états accessibles par un choc à partir d'un état initial connu. Cette courbe est une fonction à deux paramètres : la pression initiale P_0 et le volume initial V_0 . Ceci n'est pas le cas pour la courbe d'isentrope qui est une courbe à un seul paramètre : $P = P_S(V, S)$ où le paramètre en question, l'entropie, est la quantité conservée.

Dans la limite d'un choc faible, on a $P_1 \approx P_0$. L'équation 1.65 se réduit alors à :

$$\Delta E \approx -P_0 \Delta V. \quad (1.67)$$

En dehors de cette limite, le processus de génération du choc est dissipatif et par conséquent fortement irréversible. L'augmentation d'entropie est alors d'autant plus importante que le choc est fort. Par exemple, considérons l'entropie d'un gaz parfait :

$$S = c_v \ln PV^\gamma + S_0, \quad (1.68)$$

où $c_v = \frac{PV}{T(\gamma-1)}$. L'accroissement d'entropie dans une transformation produite par une onde de choc est :

$$S_1 - S_0 = \frac{P_0 V_0}{T_0 (\gamma - 1)} \ln \left\{ \frac{P_1}{P_0} \left(\frac{(\gamma - 1) P_1 / P_0 + (\gamma + 1)}{(\gamma + 1) P_1 / P_0 + (\gamma - 1)} \right)^\gamma \right\}. \quad (1.69)$$

On retrouve bien que l'entropie augmente avec la pression et $S_1 - S_0 \approx 0$ quand $P_1/P_0 \approx 1$. Le saut d'entropie ΔS , comme les sauts ΔP et $\Delta \rho$, est déterminé uniquement par les lois de conservation alors que les mécanismes physiques qui le génèrent relèvent de la viscosité et de la conduction thermique.

Comme le montre la figure 1.6, une transformation par choc dépend des conditions initiales et diffère de l'isentrope. La transformation isentropique peut être décomposée en transformations isentropiques. Par exemple, sur la figure 1.6, la transformation de l'état A vers l'état A' suivie de celle de A' vers A₁ est équivalente à la transformation de l'état A vers l'état A₁. En revanche, la compression par choc ne permet pas une telle décomposition. En effet, lors d'un

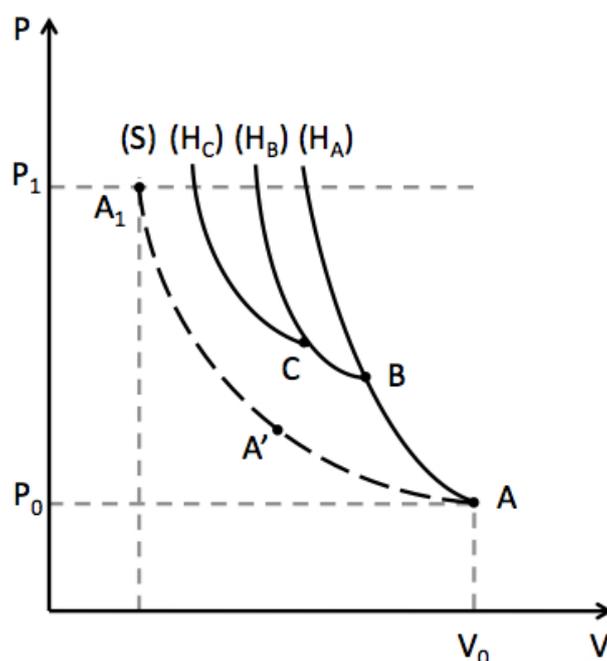


FIGURE 1.6: Dans le plan pression - volume spécifique : transformation isentropique (courbe pointillée (S)) et courbes d'Hugoniot issues des états A, B et C, respectivement courbes (H_A), (H_B) et (H_C).

choc, le système est modifié et son entropie augmente. L'Hugoniot (H_B) conduit à des états différents de ceux issus de l'état A. De même, l'Hugoniot (H_C) porte le système dans des états différents de ceux issus de l'état B. L'état final atteint n'est alors pas le même si on comprime un milieu par une succession de chocs plutôt qu'avec un seul choc de forte puissance.

En partant d'un même état final et en comprimant avec un choc fort et une série de chocs multiples, on peut atteindre la même pression finale mais la densité de l'état final sera différente, comme le montre la figure 1.6. Avec la série de chocs, on peut s'approcher d'une transformation isentropique pour laquelle la compression est maximale. Un choc comprime moins qu'une transformation isentropique car une part de l'énergie est utilisée pour chauffer le système.

Dans notre expérience, nous avons utilisé la technique du rechoc, comme cela sera présenté dans le chapitre suivant. Nous avons pu ainsi atteindre des conditions plus denses et plus froides par rapport à un choc simple à parité de pression.

1.2.2.4 Propagation d'un choc à l'interface entre deux milieux

L'étude de la propagation d'un choc à l'interface entre deux milieux permet de comprendre la technique de la désadaptation d'impédance. Cette technique est très largement utilisée dans les expériences de mesures d'équation d'état, comme nous le verrons au paragraphe 1.3.1.2.

Considérons une onde de choc qui se propage d'un matériau A à un matériau B. L'interface

entre ces deux milieux est une surface d'équilibre pendant et après la propagation du choc. Cela signifie que des deux côtés de l'interface, la vitesse fluide U_P et la pression P sont égales. Les autres quantités thermodynamiques sont elles régies par l'équation d'état. On note toutefois que la densité et la température peuvent être différentes de part et d'autre de l'interface. Pour une pression donnée, la densité du matériau A est fixée par sa propre équation d'état, indépendamment de la valeur de la densité du matériau B. Les densités finales dans les deux milieux peuvent donc être très différentes de même que les densités initiales. De la même façon, les températures finales peuvent être différentes si on considère qu'une transformation par choc est plus rapide que les échanges thermiques entre les deux milieux.

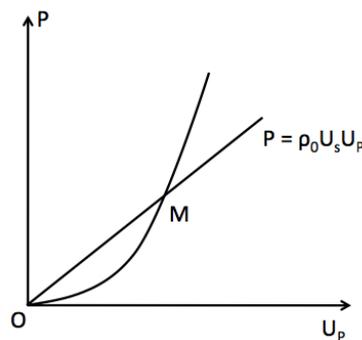


FIGURE 1.7: Polaire de choc partant des conditions initiales O. La pente de la droite OM est l'impédance du choc.

La courbe qui décrit les états finaux accessibles par une compression dans le plan (P, U_P) est appelée la polaire de choc. Si M est l'état final atteint par un choc simple, on appelle l'impédance du choc la pente de la droite OM, comme indiqué sur la figure 1.7. D'après l'équation 1.64, l'impédance s'exprime par :

$$Z = \rho_0 U_s \quad (1.70)$$

Lorsqu'un choc se propage entre deux milieux A et B, deux cas peuvent avoir lieu :

- Si $Z_A < Z_B$: un choc est transmis dans le matériau B avec une pression supérieure. Un choc de pression égale est réfléchi dans le matériau A.
- Si $Z_A > Z_B$: un choc est transmis dans le matériau B avec une plus faible pression. Une onde de détente se propage dans A.

Détaillons les processus dans chaque cas. On suppose que les équations d'état des matériaux A et B sont connues.

Cas $Z_A < Z_B$:

A l'interface, l'onde de choc porte le matériau A dans un état représenté par le point A_0 dans le plan $(P - U_P)$, figure 1.8. A partir de ce point, un choc se réfléchit dans le matériau A. Ce choc est décrit par la courbe H'_{AC} , qui est symétrique de H_{AC} par rapport à une droite verticale passant par A. Cette courbe H'_{AC} est appelée une polaire chaude car

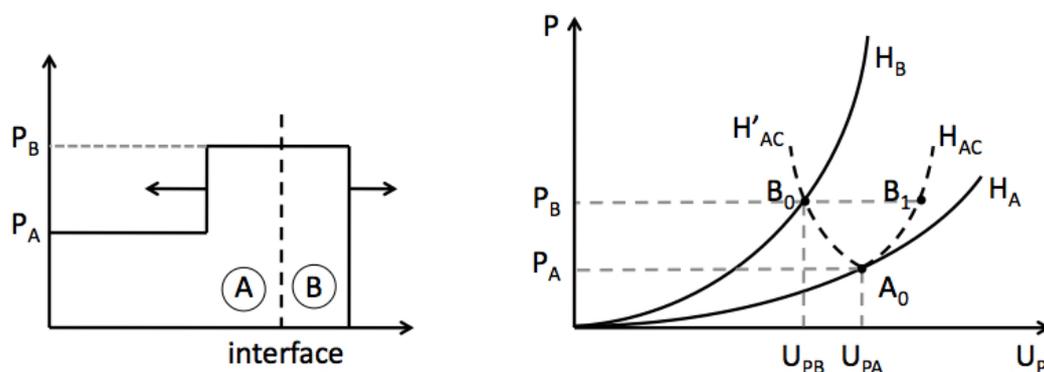


FIGURE 1.8: Profil de pression après le passage du choc à une interface où $Z_A < Z_B$ et représentation dans le plan (P, U_P) .

elle a comme origine un état déjà comprimé le long de l'Hugoniot H_A . En B, une onde de choc est transmise avec la même pression. La valeur de cette pression est donnée par l'intersection B_0 de H'_{AC} et H_B . On observe sur la figure 1.8 que cette onde de choc réfléchiée dans le matériau A permet d'atteindre des pressions, ou des densités, plus élevées qu'avec un seul choc. Nous notons de plus que pour des pressions équivalentes ces états rechoqués sont caractérisés par des températures plus faibles et des densités plus élevées que s'ils avaient été obtenus par un choc simple. Ceci est dû au saut d'entropie moins important par rapport à un choc simple, comme expliqué précédemment. Sur la figure 1.8, la température en B_0 est inférieure à celle en B_1 . Nous utiliserons cette propriété dans notre expérience pour atteindre des densités extrêmes.

Cas $Z_A > Z_B$:

Après le passage du choc à l'interface entre le matériau A et le matériau B, une onde

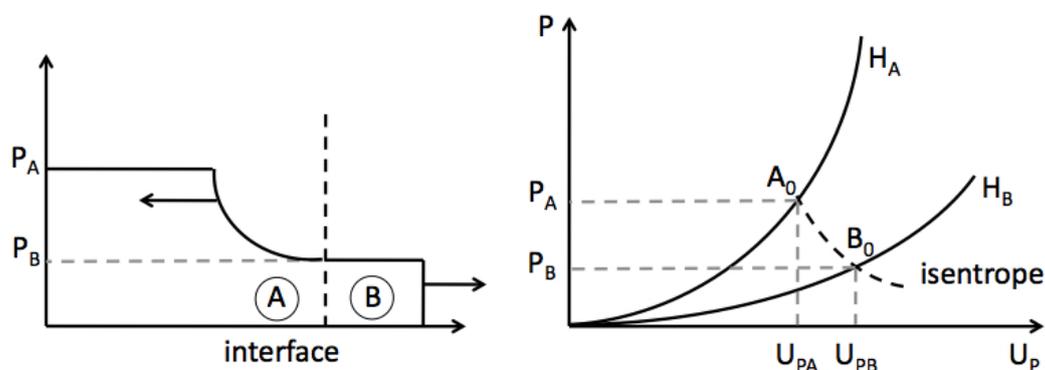


FIGURE 1.9: Profil de pression après le passage du choc à une interface où $Z_A > Z_B$ et représentation dans le plan (P, U_P) .

de détente va se réfléchir dans le matériau A. Un choc plus faible va se propager dans le

matériau B. Dans le plan (P, U_P) , la pression de A en détente partielle dans B est donnée par l'intersection B_0 de l'isentrope issue de la polaire H_A avec la polaire H_B , comme illustré sur la figure 1.9.

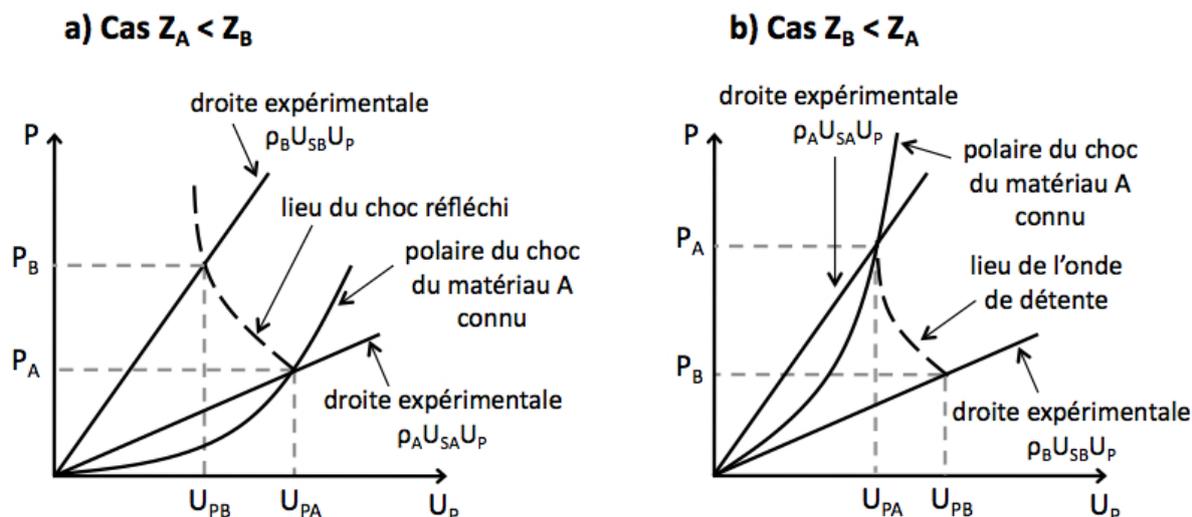


FIGURE 1.10: Méthode de la désadaptation d'impédance pour la mesure relative des équations d'état. a) cas $Z_A < Z_B$ et b) cas $Z_B < Z_A$ où A est le matériau de référence.

Comme nous le verrons au paragraphe 1.3.1.2, lorsque l'équation d'état d'un matériau n'est pas connue, il faut déterminer deux des cinq grandeurs, P , E , ρ , U_s et U_P pour pouvoir connaître toutes les autres. La méthode de désadaptation d'impédance est une méthode pour la mesure des équations d'état qui repose sur la mesure simultanée de la vitesse du choc dans deux milieux différents dont un dit de référence, c'est-à-dire dont on connaît son équation d'état. Nous allons présenter ici le principe de cette méthode.

La figure 1.10 présente la méthode de la désadaptation d'impédance dans le cas où $Z_A < Z_B$ (a) et dans le cas $Z_B < Z_A$ (b). Considérons deux matériaux A et B. Le matériau A est le matériau de référence et le matériau B est le matériau dont on cherche à déterminer l'équation d'état. En mesurant les vitesses U_{SA} et U_{SB} du choc dans A et B, on détermine deux droites sur le plan (P, u) , comme indiqué sur la figure 1.10. La polaire de choc de A est connue et son intersection avec la droite déterminée par la mesure de U_{SA} fixe un point de l'équation d'état de A d'où part la polaire, ou l'isentrope de détente, réfléchi en A. Les courbes représentatives des ondes réfléchies, de choc ou de détente dans le matériau A sont connues car A est le matériau de référence. D'après les conditions de transmission du choc entre deux matériaux discutées précédemment, l'intersection de la droite déterminée par la mesure de U_{SB} avec la courbe de l'onde réfléchi donne un point sur l'équation d'état du matériau B.

1.3 Comment sonder la WDM ?

Nous avons vu différentes manières de générer la WDM, en mettant l'accent sur la technique du choc laser. En effet, dans les années 90, de nombreuses études ont montré que des chocs de bonne qualité peuvent être utilisés dans des expériences de mesures d'équation d'état [75] [64] [14]. A présent, nous allons nous intéresser aux moyens de caractériser les propriétés physiques de la WDM et d'obtenir des informations microscopiques. La grande majorité des études sur la WDM se concentrent sur les équations d'état. Ces propriétés sont établies à partir de mesures de vitesses de choc dans la matière. Ceci permet de décrire le comportement d'un matériau sous choc par la variation de grandeurs thermodynamiques telles que la pression, l'énergie interne ou le volume. Ces mesures d'équations d'état ne permettent pas en revanche d'accéder aux modifications s'effectuant à l'échelle microscopique lorsqu'un système est porté à ces conditions de température et de densité. Pour connaître l'évolution structurale d'un matériau dans des conditions correspondantes à celles de la WDM, il est alors nécessaire d'utiliser une autre catégorie de diagnostics. Les diagnostics X, capables de sonder cette matière dense en volume, permettent d'obtenir des informations sur des grandeurs microscopiques du plasma telles que la fonction de corrélation entre les ions, l'organisation du réseau si le système est solide ou encore la structure électronique.

1.3.1 Etude par les équations d'état

Comme nous venons de le voir, les états atteints lors de la propagation d'un choc dans un matériau sont définis par les relations de Rankine - Hugoniot. Ces équations forment un système de trois équations et relient cinq grandeurs entre elles : la pression P , la densité ρ , l'énergie E , la vitesse de choc U_s et la vitesse particulière U_P . Il est alors nécessaire de mesurer deux de ces inconnues pour déterminer toutes les variables et caractériser l'état thermodynamique obtenu. En général, la vitesse du choc et la vitesse particulière sont les deux grandeurs qui sont mesurées. Dans ce cas on parle de mesure absolue.

1.3.1.1 Mesures absolues

Les mesures absolues reposent sur la mesure simultanée de deux grandeurs, typiquement U_s et U_P dans le matériau étudié. Ces mesures peuvent être réalisées de plusieurs manières : par radiographie transverse ou par des mesures avec marches.

La radiographie transverse résolue en temps a été utilisée dans des expériences sur des éléments de faible Z comme le deutérium, le beryllium et le polystyrène. C'est cette technique qui a notamment permis de déterminer l'équation d'état du deutérium [28]. Un choc est généré et se propage dans un échantillon de deutérium par le biais d'un poussoir d'aluminium. La cible est alors éclairée transversalement par des rayons X et on collecte le rayonnement transmis de l'autre côté de la cible par une caméra streak. On peut alors observer l'évolution du choc dans le temps et dans l'espace en distinguant les zones choquées des zones non-choquées, comme le montre la figure 1.11. La vitesse du poussoir, c'est-à-dire la vitesse matérielle, est alors déduite

de la pente de la droite au niveau de l'interface tandis que la vitesse U_s est donnée par la pente du front de choc. Les vitesses U_s et U_P sont ainsi mesurées simultanément.

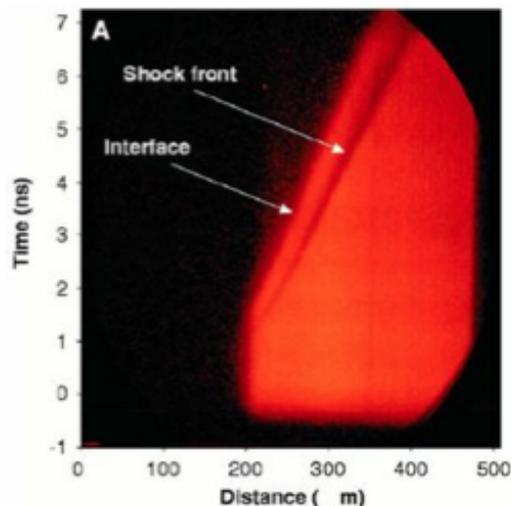


FIGURE 1.11: Radiographie X transverse résolue en temps d'une cellule de deutérium [28].

L'autre méthode consiste à utiliser une cible comportant des marches dont l'épaisseur est connue [15]. Le temps de transit du choc est alors mesuré dans une marche par une mesure interférométrique, un VISAR par exemple. Son épaisseur étant connue, on peut déduire la vitesse du choc et mesurer la vitesse de surface libre. Celle-ci correspond à la vitesse matérielle d'un matériau qui se détend dans le vide. Dans la limite de choc faible pour lequel le changement d'entropie est petit, la vitesse de surface libre V peut être exprimée en fonction de la vitesse matérielle du choc U_P par la relation : $V \approx 2U_P$ [148]. L'avantage de cette technique est qu'elle ne fait intervenir qu'un seul matériau et ne nécessite pas de matériau de référence. Il faut tout de même noter qu'on peut l'appliquer à des matériaux avec une température de fusion élevée pour lesquels la surface libre reste solide.

1.3.1.2 Mesures relatives

Dans ce type d'expériences, on va mesurer la vitesse du choc dans le matériau qu'on souhaite étudier et dans un matériau connu de référence, par exemple le quartz. Il n'est alors plus nécessaire de mesurer simultanément deux vitesses dans le même matériau. Grâce à la technique de la désadaptation d'impédance que nous avons vu précédemment, on mesure la vitesse dans le matériau de référence parfaitement connu. On peut alors remonter à la vitesse du choc dans le matériau étudié.

Cette technique a permis d'établir de nombreuses équations d'état comme celle de l'hydrogène et du deutérium [73] mais son utilisation repose sur l'hypothèse que l'équation d'état du matériau de référence est parfaitement connue sur l'ensemble du domaine de densité et de température étudié.

1.3.2 Diagnostics X

Traditionnellement les diagnostics utilisés dans les expériences laser pour l'étude des plasmas denses sont le plus souvent basés sur des mesures VISAR et d'émission au cours du temps. Le diagnostic VISAR (Velocity Interferometer System for Any Reflector) permet de déduire la vitesse d'une surface réfléchissante en mouvement dans un matériau. On peut alors établir son équation d'état par le biais des équations de Rankine-Hugoniot. Le fonctionnement du VISAR sera présenté au chapitre consacré à l'expérience. La mesure VISAR permet également d'obtenir la réflectivité à une longueur d'onde donnée d'un matériau dans le régime de la WDM. Cette mesure est couramment utilisée dans les expériences laser et donne une première information sur les propriétés de transport dans ces conditions. La mesure de l'émission au cours du temps couplée à celle de la réflectivité, est un diagnostic qui permet de déduire la température du matériau soumis à une forte pression. Cette mesure nécessite toutefois que la température du matériau soit suffisamment élevée pour produire une émission détectable.

Ces diagnostics ne sont toutefois pas suffisants pour caractériser de façon complète un plasma dans le régime de la WDM et sont peu contraignants pour les méthodes théoriques mises en œuvre. C'est pourquoi de nouveaux diagnostics, issus de l'étude des plasmas chauds, ont été adaptés et développés pour mieux caractériser les propriétés de ces plasmas. Ces diagnostics s'appuient sur l'utilisation d'une source secondaire, comme une source de particules (les protons par exemple pour la radiographie protonique) ou une source X, qui va venir sonder le plasma créé. Ces diagnostics permettent d'accéder directement aux paramètres du plasma, notamment la densité et la température pour la diffusion X ou aussi sa structure pour la diffusion et la diffraction X. Nous allons présenter tout d'abord le mécanisme de génération d'une source X à l'aide un laser bref, de type picoseconde, et intense, $I \sim 10^{17} \text{W/cm}^2$. Nous allons ensuite donner un rapide aperçu de ces trois diagnostics : radiographie, diffusion et diffraction. Nous nous intéresserons ensuite plus en détail à la spectroscopie d'absorption X qui est le diagnostic utilisé dans ce travail.

1.3.2.1 Interaction laser - matière dans le régime ps

Lors de l'interaction d'un laser bref, de l'ordre de la femto ou de la picoseconde, avec une cible solide, un plasma chaud et dense se crée en face avant de la cible. Différents processus physiques vont alors avoir lieu et font apparaître alors différentes régions comme le montre la figure 1.12.

Lorsque le laser illumine la cible, il dépose l'essentiel de son énergie en face avant. Le plasma ainsi créé se détend et il apparaît un gradient de densité électronique. Dans le cas d'une impulsion très brève, de l'ordre de la sub-picoseconde, ce gradient de densité est très important et s'établit sur une longueur petite comparée à la longueur d'onde du laser. Comme dans le régime nanoseconde, le laser se propage et dépose son énergie jusqu'à la densité critique, définie par l'équation 1.24. Au-delà, le laser ne se propage plus.

Sur la figure 1.12, deux zones sont définies : un plasma chaud et dense à l'avant de la cible d'une épaisseur de 100 à 1000 Å environ et une zone tiède voire froide et dense, située plus en

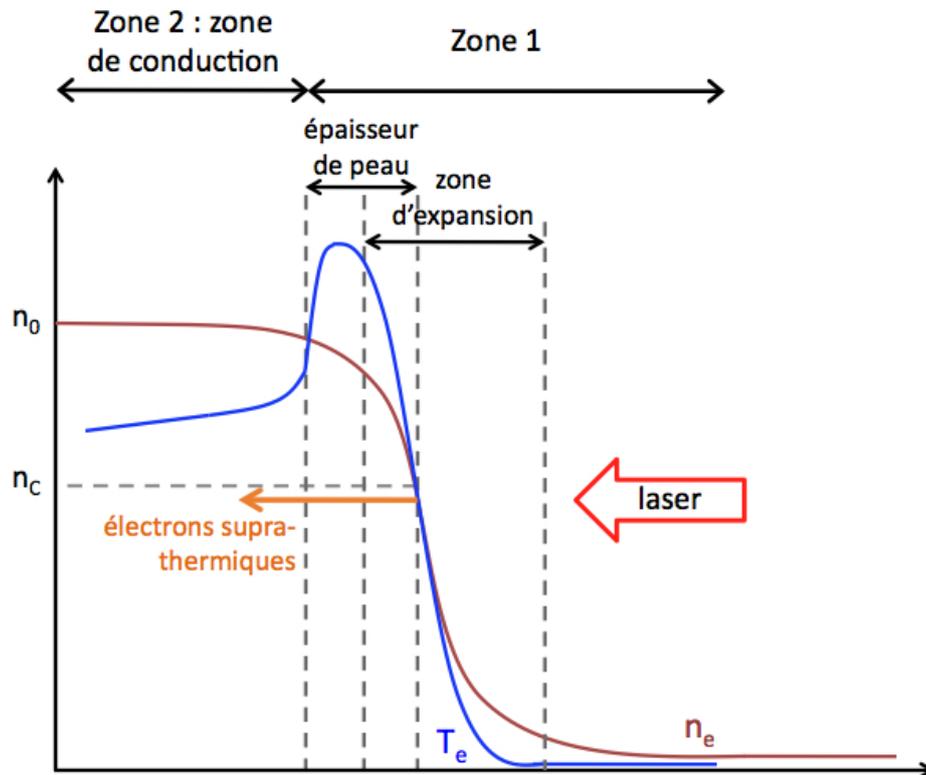


FIGURE 1.12: Profils de densité et de température d'un plasma obtenu par l'interaction d'une cible et d'un laser sub-picoseconde.

profondeur de la cible, d'une épaisseur d'au moins quelques μm .

Dans la première zone, différents processus ont lieu selon la valeur de la densité :

- **pour une densité** $n_e < n_c$: l'énergie laser est absorbée par absorption collisionnelle. Comme nous l'avons vu, équation 1.29, des densités n_e importantes et des éléments de Z élevé sont plus favorables à l'absorption laser. En revanche, l'absorption diminue lorsque la température augmente. Pour des impulsions laser de plusieurs ps, une couronne sous-critique a le temps de se former et d'être directement chauffée par le laser. On peut alors atteindre des températures très élevées.
- **pour** $n_e = n_c$: si le laser est polarisé P, le processus d'absorption résonnante a lieu. Pour une intensité laser élevée, il y a alors création d'électrons supra-thermiques qui pénètrent en profondeur dans la cible.
- **pour** $n_e > n_c$: le laser est amorti sur une longueur, dite épaisseur de peau λ_{peau} , telle que : $\lambda_{\text{peau}} = c/\omega_{pe}$, avec ω_{pe} la fréquence plasma électronique. En général, λ_{peau} vaut quelques centaines d'angström. Pour une impulsion laser sub-picoseconde, c'est dans cette épaisseur de peau que la température est la plus élevée.

La seconde zone, dite de conduction, est située plus en profondeur de la cible, au-delà de l'épaisseur de peau. Dans cette zone, la matière est chauffée essentiellement par conduction thermique. L'énergie est transportée par des électrons faiblement supra-thermiques, quelques $k_B T$, vers l'intérieur de la cible [67]. La température électronique, élevée dans l'épaisseur de peau, décroît alors jusqu'à la température ambiante dans l'arrière de la cible qui est froid.

Dans les deux zones que nous venons de décrire, les processus radiatifs qui vont avoir lieu dépendent des profils de densité et de température. On distingue l'émission thermique issue du plasma chaud et dense en face avant et l'émission créée par les électrons supra-thermiques plus en profondeur de la cible. Ces différentes zones sont représentées sur la figure 1.13.

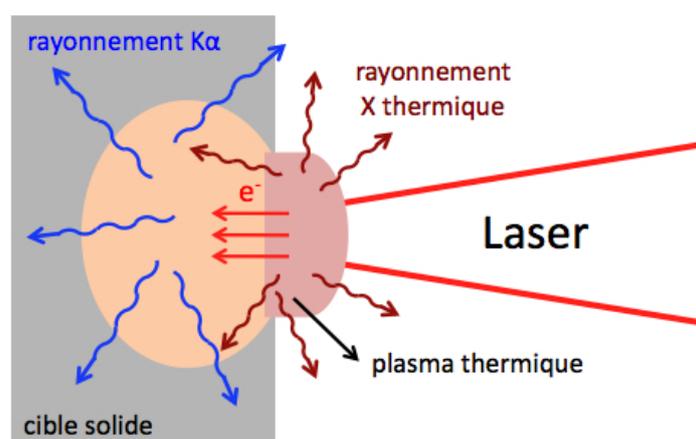


FIGURE 1.13: Structure d'une cible solide illuminée par un laser fs et les différents processus d'émission X qui ont lieu.

Emission induite par les électrons supra-thermiques

Les électrons supra-thermiques sont créés par des processus d'accélération comme celui dû à la force pondéromotrice ou à l'absorption résonnante lors de l'interaction du laser avec la cible. La fraction d'énergie laser convertie en électrons supra-thermiques est proportionnelle à $(I\lambda^2)^{3/4}$ [147]. Plus le laser est intense, plus il y a d'électrons supra-thermiques créés et donc plus l'émission X associée est favorisée. En effet, comme nous l'avons vu, les électrons supra-thermiques traversent la cible en profondeur et sont donc responsables d'un rayonnement X émis en dehors de la zone thermique. En se déplaçant dans la cible, les électrons supra-thermiques créent des lacunes dans les couches internes des atomes. Ces lacunes sont ensuite comblées par désexcitation radiative. Ceci produit entre autre l'émission de raies K_α . Les raies K_α proviennent donc de zones en profondeur de la cible et qui sont à des températures variables selon la zone (zone de conduction, arrière de la cible froide...). La durée de l'émission X correspond à la durée de l'impulsion laser et est donc de l'ordre de la picoseconde [60] [124] [37].

Des transitions de type libre - libre peuvent aussi être provoquées par les électrons supra-thermiques. L'émission Bremsstrahlung est produite lorsqu'un électron libre passe près

d'un ion et perd de l'énergie cinétique. Ceci correspond à une émission de fond continu. La pente du spectre d'émission est liée à la distribution en énergie des électrons supra-thermiques : $N = N_0 \exp[-E/k_B T_e]$ avec T_e la température des électrons. La pente de ce fond continu permet alors de déduire la température des électrons supra-thermiques. Cette émission Bremsstrahlung est également de l'ordre de la picoseconde.

Emission thermique

Dans la zone du plasma chaud et dense à l'avant de la cible, parmi tous les processus atomiques radiatifs possibles certains apparaissent comme étant prépondérants. C'est le cas de l'émission correspondant aux transitions lié - lié. Ce type de transition entre deux niveaux d'un même atome ou ion est fortement lié à la température électronique du plasma et à son état d'ionisation. A partir des caractéristiques des raies d'émission (intensité relative, largeur, position...), de nombreuses informations peuvent être déduites comme la densité et la température moyenne de la zone thermique du plasma émetteur [46] [103].

Un spectre d'émission d'un plasma chaud et dense créé par l'interaction d'un laser bref avec une cible solide est la superposition de plusieurs contributions. D'une part, le spectre est composé d'un fond continu correspondant à l'émission Bremsstrahlung. Ici cette émission est liée aux électrons thermiques du plasma chaud et dense en face avant de la cible. D'autre part, le spectre d'émission comporte des raies d'émission. Ces raies sont des transitions lié - lié et sont regroupées par couches K, L, M..., selon le niveau final d'énergie de la transition.

Le matériau utilisé pour créer la source X est défini en fonction de son spectre d'émission pour une énergie laser donnée et de la gamme spectrale sur laquelle on souhaite sonder le matériau. Nous allons illustrer cette optimisation en considérant deux matériaux : l'aluminium et l'erbium.

La figure 1.14 (a) présente un spectre d'émission large bande de l'aluminium calculé par le code Averroès - Transpec [110]. On note que les raies d'émission des couches L et M sont nombreuses et resserrées, contrairement aux raies de la couche K. Cela s'explique par le nombre plus important des niveaux correspondant à ces transitions et par leur proximité en énergie. On constate également que le spectre d'émission des couches L et M est très intense. Une expérience de spectroscopie d'absorption X nécessite une source X de large bande spectrale, environ 200 eV, et très intense sur cette large bande spectrale. La figure 1.14 (a) montre que l'émission de l'aluminium n'est pas adaptée. Le spectre comporte en effet trop de raies fines et un fond pas assez intense.

La figure 1.14 (b) compare ce spectre d'émission à celui de l'erbium calculé dans des conditions identiques de température et de densité électronique. On constate que le numéro atomique joue un rôle très important dans la position des structures du spectre. Plus le Z est élevé, plus les structures des différentes couches se décalent vers les hautes énergies. On remarque ainsi que l'émission de la couche K de l'aluminium se situe dans la gamme du keV. Pour l'erbium de Z plus élevé, cette gamme d'énergie correspond à l'émission de la couche M. On remarque également que les structures de l'émission de la couche M de l'erbium sont beaucoup plus larges que pour l'aluminium. Ces propriétés des spectres d'émission de la couche M vont être alors

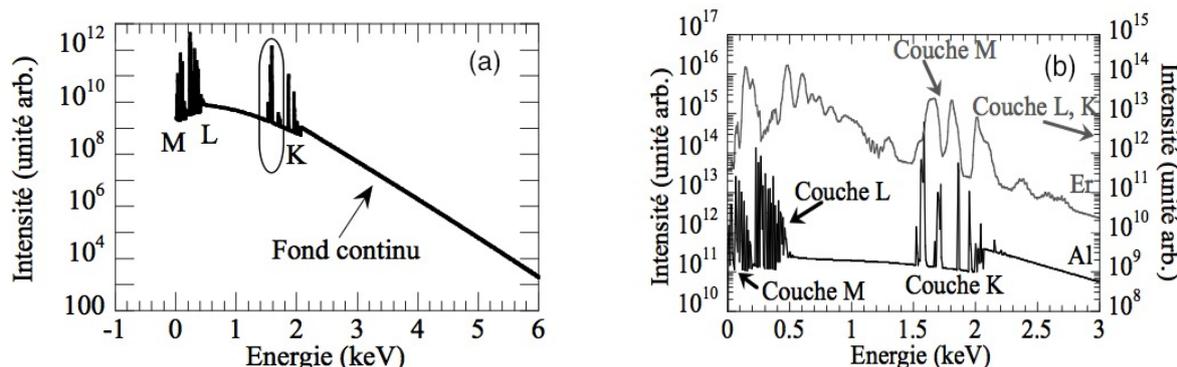


FIGURE 1.14: (a) Spectre d'émission large bande de l'aluminium, calculé avec le code Averroès - Transpec pour $T_e = 250$ eV, $N_e = N_c = 1.7 \times 10^{21}$ e-/cm³. (b) Spectres d'émission de plasmas d'aluminium et d'erbium obtenus avec le code Averroès - Transpec pour $T_e = 400$ eV et $N_e = N_c = 1.7 \times 10^{21}$ e-/cm³ [48].

utilisées pour créer une source large-bande et multi-keV pour la spectroscopie d'absorption X.

1.3.2.2 La radiographie, la diffraction X, la diffusion X

Il existe deux types de **radiographies** qui diffèrent par la nature de leur source qui peut être une source protonique ou une source X. Ce diagnostic permet d'obtenir une mesure de la densité d'un matériau préalablement comprimé par un choc laser par exemple. Les sources utilisées doivent être très énergétiques, de l'ordre de 10 keV pour la source X et de l'ordre de quelques dizaines de MeV pour la source protonique [117]. La radiographie est un diagnostic relativement bien adapté à l'étude de la WDM mais ne donne pas d'informations supplémentaires sur la structure du plasma.

La diffraction X permet de déterminer l'arrangement atomique lorsque celui est régulier sur de grandes échelles. Ce diagnostic est très utile pour des milieux ordonnés, comme les cristaux, mais devient limité dans le cas de la WDM où l'ordre reste local. En effet, son état plus désordonné fait disparaître le signal de diffraction [125] [126] [127]. La diffraction X est limitée à l'étude de la dynamique de transition d'un milieu ordonné vers un état désordonné ou entre deux structures ordonnées [133].

La diffusion X permet d'accéder à la structure atomique et aux corrélations sur de courtes distances par la mesure de l'intensité diffusée pour des angles de diffusion différents [72] [8]. Ce diagnostic a été utilisé initialement dans le domaine optique pour sonder des plasmas peu denses ($N_e < 10^{23}$ cm⁻³) et a été ensuite étendu au domaine X. Cela permet alors de sonder des plasmas plus denses. La diffusion Thomson X permet de remonter à la densité, aux températures ioniques et électroniques et à la structure par le biais d'un modèle [52] [118].

1.3.3 La spectroscopie d'absorption X

Nous allons à présent nous intéresser à la spectroscopie d'absorption X. Comme nous le verrons, ce diagnostic permet de sonder la structure locale de la matière tout en sélectionnant l'élément étudié dans le cas de systèmes constitués de plusieurs espèces atomiques. La forme d'un spectre d'absorption dépend des grandeurs caractéristiques du plasma comme la température, la densité électronique mais aussi des corrélations ion - ion. On comprend alors que son étude va permettre d'obtenir des informations sur l'état de la matière et comme nous allons le voir sur la structure électronique du système.

1.3.3.1 Définition

La spectroscopie d'absorption X correspond à la mesure de l'absorption d'un photon X par un atome ou un ion en fonction de l'énergie $E = h\nu$ de ce photon. Cette absorption a pour effet d'exciter un électron d'une couche interne d'énergie E_i vers un état final d'énergie E_f tel que $E_f > E_i$. Si l'état électronique initial est connu, alors l'absorption de ce photon permet de sonder l'état électronique final. Cet état final peut être de différente nature selon l'état de la matière. Il peut s'agir d'un état lié, d'un état du continuum ou encore d'un état complexe influencé par les atomes voisins.

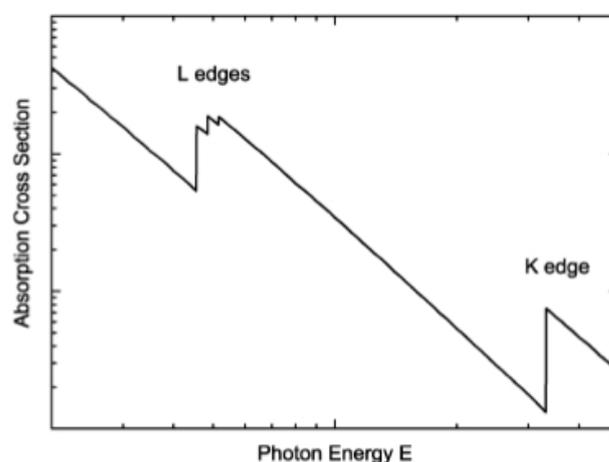


FIGURE 1.15: Variation du coefficient d'absorption X linéique d'un atome comme une fonction de l'énergie du photon [22].

La figure 1.15 montre un spectre d'absorption X typique d'un atome isolé. Ce spectre présente différentes caractéristiques :

- l'absorption dans son ensemble diminue lorsque l'énergie du photon augmente. En effet, la section efficace d'absorption est proportionnelle à la longueur d'onde [86].
- la présence de structures raides à certaines énergies. Ces structures sont appelées des flancs d'absorption et leur position en énergie est spécifique pour chaque type d'atome absorbant. Ces flancs apparaissent près des énergies d'ionisation des électrons des couches

internes et contiennent des formes dues aux transitions entre un état de cœur et un état vide de valence ou entre un état de cœur et le continuum.

- des structures oscillantes apparaissent pour des énergies au-dessus des seuils. Cet effet est présent dans les spectres d'absorption de molécules ou de solides mais est absent pour un atome isolé. Ces structures contiennent des informations sur la structure de la matière comme les distances interatomiques ou l'ordre local.

Les lettres K, L de la figure 1.15 correspondent aux flancs d'absorption des couches atomiques K, L etc dont est issu l'électron excité dans le continuum. Ces lettres désignent le nombre quantique principal des couches atomiques. Un flanc-K par exemple correspond à un électron issu de la couche 1s excité vers le continuum.

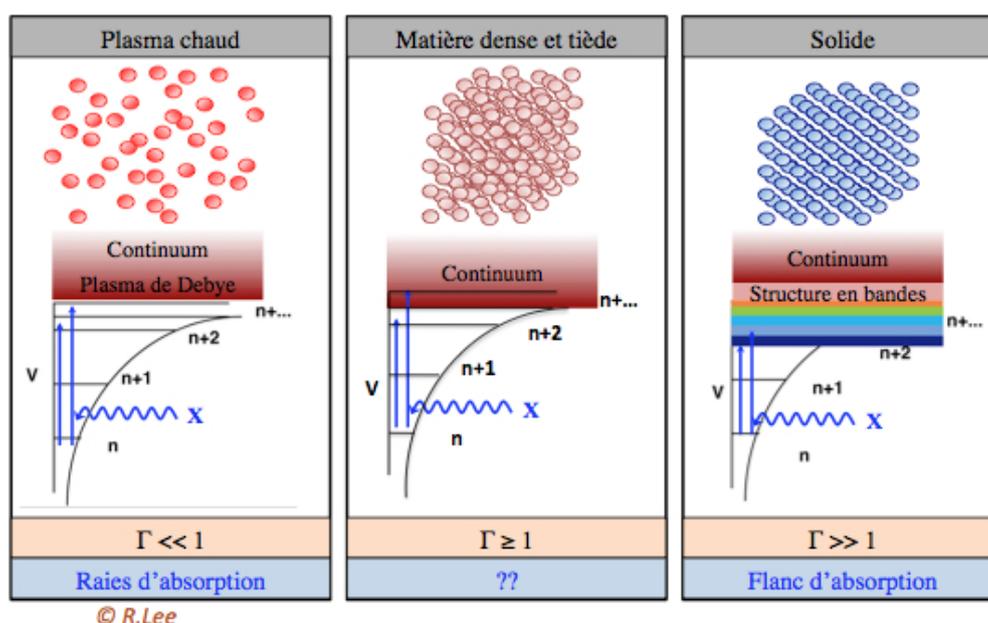


FIGURE 1.16: Principe de la spectroscopie d'absorption X pour différents états de la matière. Γ est le paramètre de couplage.

L'état du système a une grande influence sur les caractéristiques du spectre d'absorption. La figure 1.16 présente schématiquement le processus lié à l'absorption pour trois états différents de la matière : un plasma chaud et peu dense, un plasma dense comme ceux rencontrés dans le régime de la WDM et un solide.

Pour un plasma peu dense, où les atomes sont ionisés et les effets de densité sont faibles, le spectre d'absorption est composé de raies d'absorption et de flancs. Cette structure correspond aux processus de transition entre deux états liés et l'excitation d'un électron d'une orbitale donnée vers le continuum. Des expériences de spectroscopie d'absorption ont été menées pour mesurer les caractéristiques de ces raies [109] [27]. En effet, les intensités, les rapports et les largeurs de raies donnent des informations sur l'état du plasma, comme par exemple son degré

d'ionisation.

Pour un solide, on remarque que le spectre d'absorption est composé de flancs d'absorption. Or on sait que dans un solide, les électrons libres sont dégénérés du fait de la forte densité. Pour les orbitales de valence, nous n'avons plus d'états discrets mais une structure de bandes. Les flancs correspondent alors à des transitions entre des niveaux atomiques profonds peu perturbés par l'environnement vers des bandes vides ou partiellement occupées. A température nulle, ces bandes correspondent à celles dont l'énergie est supérieure à l'énergie de Fermi.

Pour un plasma dense, le continuum ne correspond pas à un ensemble d'états correspondants à des électrons libres mais garde une structure de bandes qui dépend du matériau, de la densité et de la température. Nous sommes dans une situation semblable à celle rencontrée dans un solide mais avec des bandes qui n'ont pas de symétrie associée à la structure cristalline. Comme nous le verrons plus loin, ces bandes sont sensibles à l'environnement local. Cela se traduit par une structure caractéristique après le flanc.

1.3.3.2 Spectre d'absorption X près du seuil K

Considérons un atome isolé. Un photon X sera absorbé par l'atome si l'énergie $h\nu$ du photon est supérieure à celle d'un seuil d'ionisation E_0 . L'absorption du photon X s'accompagne de l'émission d'un photoélectron dans le continuum. Ce processus est appelé la photoionisation. La section efficace correspondante $\sigma_{i,f}(\nu)$ relie l'état initial lié ϕ_i à l'état final libre ϕ_f par la relation :

$$\sigma_{i,f}(\nu) = a h\nu |\langle \phi_f | \mathbf{R} | \phi_i \rangle|^2 \quad (1.71)$$

avec a une constante. La fonction d'onde initiale $|\phi_i\rangle$ correspond à un état de cœur de l'atome absorbant et la fonction d'onde finale $|\phi_f\rangle$ à la fonction d'onde du photoélectron. \mathbf{R} est l'opérateur dipolaire électrique. Les états initiaux et finaux suivent les règles de sélection habituelles qui régissent les transitions possibles. Par exemple, pour un état initial $1s$, $l = 0$, seuls les états p , $l \pm 1$, peuvent être atteints par le photoélectron.

Dans un plasma peu dense, l'atome absorbant est entouré d'ions dans un bain d'électrons libres. Si les électrons sont dégénérés, c'est-à-dire si ils suivent une distribution de Fermi-Dirac, l'expression de la section efficace globale de photoionisation devient :

$$\sigma_{i,f}(\nu) = a h\nu |\langle \phi_f | \mathbf{R} | \phi_i \rangle|^2 D_l (1 - f(E)) \quad (1.72)$$

avec D_l la densité d'état partielle correspondant aux états de nombre quantique l accessibles par le photoélectron. $f(E)$ est la distribution de Fermi - Dirac et $1 - f(E)$ est le facteur d'occupation des états qui s'écrit :

$$1 - f(E) = 1 - \frac{1}{1 + \exp[(E - \mu(\rho, T_e))/k_B T_e]} \quad (1.73)$$

où $\mu(\rho, T_e)$ est le potentiel chimique défini par : $\mu(\rho, T = 0) = E_F$, avec E_F l'énergie de Fermi. Par abus de langage, dans la suite de ce travail, nous ne distinguerons pas l'énergie de

Fermi du potentiel chimique. On considèrera : $\mu(\rho, T_e) \equiv E_F(\rho, T_e)$.

Dans le cas de l'étude du flanc-K d'absorption d'un métal, l'équation 1.72 peut être simplifiée. Tout d'abord pour un flanc-K, on s'intéresse à un électron de la couche 1s excité vers les états p vides ou partiellement occupés du continuum. D'autre part, dans le cas d'un métal comme par exemple l'aluminium, la densité d'état partielle des états p est très plate spectrale-ment comme le montre la figure 1.17. L'équation 1.72 se réécrit alors :

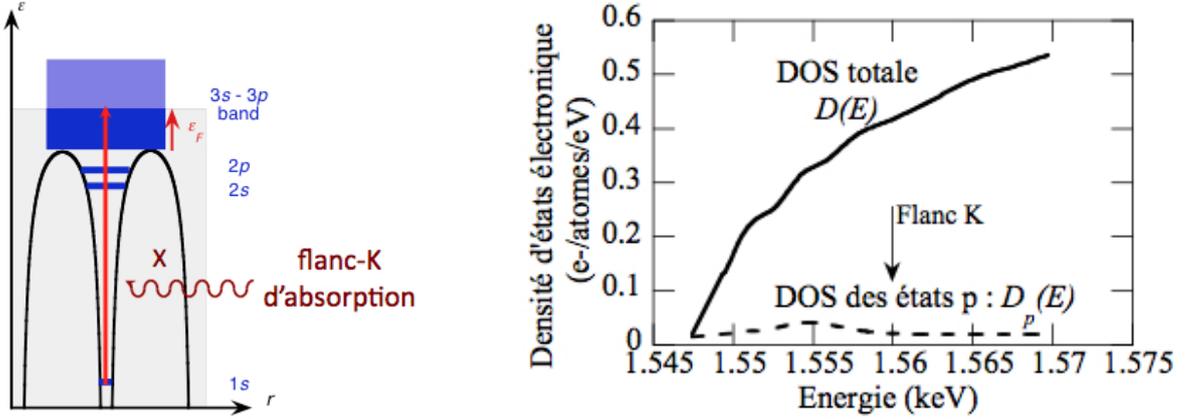


FIGURE 1.17: A gauche, schéma de principe du flanc-K d'absorption. A droite, densité des états totale, $D(E)$ et densité d'état partielle des états p [48].

$$\sigma_{i,f}(\nu) = a h\nu |\langle \phi_f | \mathbf{R} | \phi_i \rangle|^2 (1 - f(E)) \tag{1.74}$$

A partir de la spectroscopie d'absorption X et du flanc-K, on ne sonde donc que les états p vides ou partiellement occupés du continuum. On a alors accès à une information précise sur la structure électronique du plasma.

Comme nous l'avons dit, l'atome absorbant n'est pas isolé mais est dans un bain d'électrons libres et entouré d'ions voisins. La fonction d'onde finale du photoélectron est donc la superposition de la fonction d'onde du photoélectron libre excité dans le continuum et de la fonction d'onde du photoélectron diffusé sur les atomes voisins, comme le montrent l'équation 1.75 et la figure 1.18.

$$|\phi_f\rangle = |\phi_{libre}\rangle + |\phi_{diffuse}\rangle \tag{1.75}$$

Cette équation 1.75 montre également que la fonction d'onde finale contient des informations sur l'arrangement des ions autour de l'atome absorbant, c'est-à-dire de l'ordre ionique local.

Ceci nous amène ici à faire la distinction entre deux régions du spectre d'absorption comme illustré sur la figure 1.18. La région s'étendant jusqu'à environ 50 eV après le flanc correspond aux nombreuses interactions, diffusions multiples, d'un photoélectron de faible énergie avec les ions voisins. On appelle cette région le spectre XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy). La zone du spectre située au-delà de 50 eV correspond à l'interaction simple, une rétro-diffusion, d'un photoélectron plus énergétique avec les ions voisins. Cette région est appe-

l'analyse du spectre EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Par l'étude des oscillations

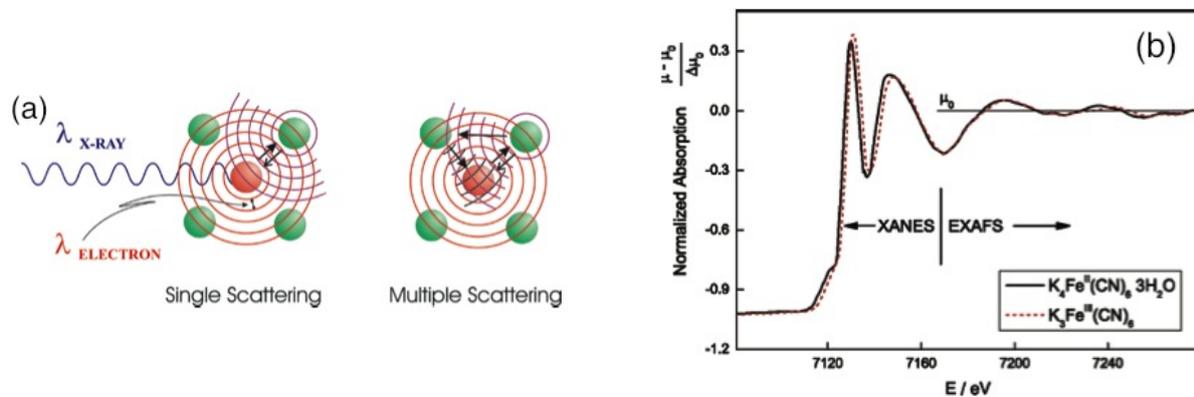


FIGURE 1.18: (a) Schéma de principe de la rétro-diffusion et des diffusion multiples. (b) Spectre d'absorption près du flanc K du fer [22].

XANES et/ou EXAFS, on a alors accès à une information sur la structure locale autour de l'atome absorbant et donc du plasma.

1.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons brossé le portrait du régime particulier associé à la WDM. Nous avons également vu que le diagnostic de spectroscopie d'absorption X près des seuils permet d'obtenir des informations d'une part sur la structure électronique du plasma mais aussi sur l'ordre local.

Notre étude va alors s'appuyer sur le diagnostic du flanc K du spectre d'absorption de l'aluminium. L'objectif de ce travail est d'étudier la structure électronique de l'aluminium dans des conditions extrêmes de densité et de température par le biais de spectre d'absorption près du flanc-K. Des spectres XANES théoriques, obtenus par des calculs *ab initio* seront ensuite comparés à des spectres XANES expérimentaux pour tester les simulations développées pour décrire cet état de la matière.

Chapitre 2

Dispositif expérimental et résultats

Sommaire

| | | |
|------------|---|-----------|
| 2.1 | Objectifs | 38 |
| 2.2 | Présentation générale du dispositif expérimental | 38 |
| 2.2.1 | Présentation de l'installation laser LULI 2000 / PICO 2000 | 38 |
| 2.2.2 | Dispositif expérimental général | 39 |
| 2.2.3 | Cibles | 39 |
| 2.2.4 | Conditions laser pour la compression de la cible principale | 46 |
| 2.2.5 | Création de la source X | 48 |
| 2.3 | Les diagnostics | 52 |
| 2.3.1 | VISAR | 52 |
| 2.3.2 | Le diagnostic SOP | 60 |
| 2.3.3 | Présentation des résultats | 62 |
| 2.3.4 | Diagnostic X : le spectromètre d'absorption | 68 |
| 2.4 | Conclusion | 74 |

2.1 Objectifs

Pour étudier expérimentalement la structure électronique de l'aluminium dans les conditions de la WDM et son évolution dans le diagramme de phase, nous avons choisi de mener une expérience de type pompe-sonde. Cette expérience peut être résumée en trois objectifs. On souhaite :

1. amener un échantillon dans un régime de WDM (processus transitoire),
2. le sonder pendant qu'il est dans ce régime avec un diagnostic d'absorption X,
3. et déterminer, de façon indépendante, les conditions de densité, ρ , et de température, T , atteintes.

L'aluminium est porté dans les conditions de la WDM au moyen d'une compression laser. Une source X secondaire sera créée pour sonder la matière. Des diagnostics optiques dits "face arrière" seront mis en place pour déterminer les conditions du plasma à partir d'une impulsion laser synchronisée. La mesure fiable et propre de ces conditions nécessite cependant d'avoir un plasma uniforme. En utilisant deux types de cibles et en faisant varier le délai temporel entre la compression et la mesure d'absorption X, nous avons étudié un large domaine du diagramme de phase : des densités inférieures à celle du solide, ρ_0 , à près de $3\rho_0$ et des températures jusqu'à près de 10 eV. Nous allons détailler dans la suite chacun de ces objectifs dans la description du dispositif expérimental puis présenter les résultats bruts obtenus.

2.2 Présentation générale du dispositif expérimental

2.2.1 Présentation de l'installation laser LULI 2000 / PICO 2000

L'expérience a eu lieu dans la salle 1 de l'installation LULI 2000 / PICO 2000 à l'Ecole Polytechnique. Cette installation laser comporte deux chaînes laser principales : une appelée chaîne Nord (impulsion nanoseconde, environ kJ, utilisée pour la compression par choc) et l'autre chaîne Sud (impulsion picoseconde, environ 10-100 J, utilisée pour produire la source X).

L'installation dans son ensemble comprend :

- une salle des oscillateurs où sont installées les sources laser, les étages d'amplification, ainsi que divers dispositifs de mise en forme des faisceaux impulsions ;
- un hall "banc d'énergie" avec les condensateurs stockant l'énergie destinée au pompage des amplificateurs laser ;
- un hall laser, composé des deux chaînes de puissance à verre dopé au néodyme, de diamètre final 200 mm ;
- deux salles d'expérience avec une enceinte sous vide dans chacune, où les faisceaux laser sont focalisés sur des cibles. La chambre d'expérience de la salle 1 a un diamètre de 2 m. Les différents diagnostics y sont aussi installés, soit dans l'enceinte soit dans la salle.

2.2.2 Dispositif expérimental général

La figure 2.1 montre l'ensemble du dispositif expérimental avec les différents diagnostics, la figure 2.2 détaille le montage expérimental des diagnostics optiques (VISAR et SOP) en dehors de la chambre d'expérience. La figure 2.3 montre le détail de la cible et des faisceaux laser dans l'enceinte. Deux types de diagnostics sont utilisés : des diagnostics optiques (VISAR, SOP) pour déterminer les conditions (ρ ;T) et des spectromètres X pour étudier la structure électronique via la spectroscopie d'absorption X près du seuil K. Chacun d'entre eux sera présenté en détail dans la suite.

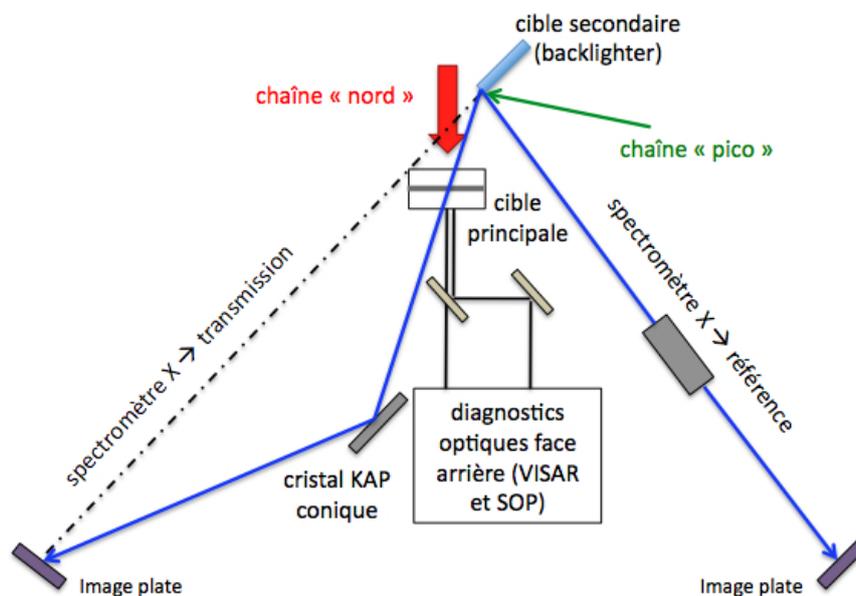


FIGURE 2.1: Dispositif expérimental général de l'expérience avec les différents diagnostics.

2.2.3 Cibles

Deux types de cibles principales ont été utilisés lors de l'expérience. Elles sont composées d'un ablateur, d'une couche d'aluminium (matériau à sonder) et d'une couche qui empêche la détente très rapide de l'aluminium :

- 15 μm de plastique / 1 μm d'aluminium / 5 μm de diamant.
- 15 μm de plastique / 1 μm d'aluminium / 5 μm de plastique.

Le design de ces cibles est soumis à différentes contraintes. Tout d'abord, à part l'aluminium, il faut optimiser le choix des matériaux pour atteindre la région du diagramme de phase désirée. Une cible standard est du type CH / Al / CH et les densités de l'aluminium atteintes

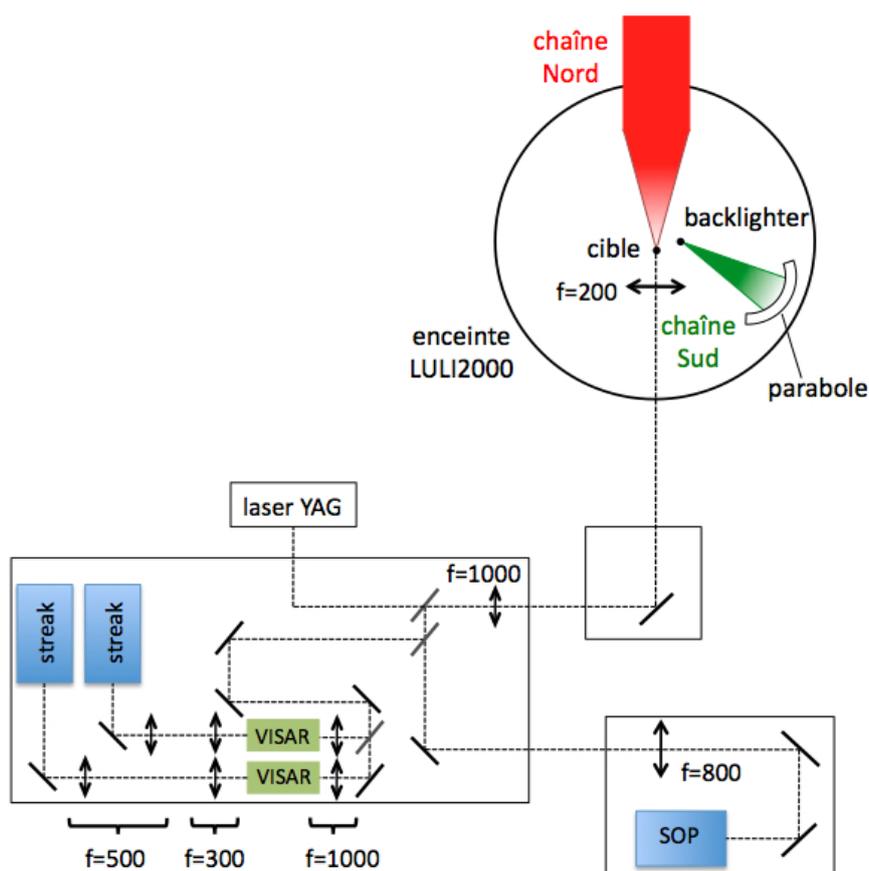


FIGURE 2.2: Détails des diagnostics optiques (VISAR et SOP).

sont limitées à environ $2\rho_0$. Pour atteindre spécifiquement des densités proches de $3\rho_0$, on a utilisé les cibles du type CH / Al / diamant. En effet l'impédance élevée du diamant va créer une onde réfléchie dans l'aluminium et porter sa densité à environ $3\rho_0$. Ensuite, il faut optimiser les épaisseurs des différentes couches de la cible pour que la transmission X totale de la cible soit raisonnable dans un domaine d'énergie autour du flanc-K de l'aluminium, ce qui impose des épaisseurs fines. Le design de cible optimisé a été choisi pour garantir que la WDM générée soit dans des conditions les plus stationnaires et uniformes possibles dans la direction le long du choc.

Comme le montre la figure 2.4, les cibles se présentent comme des couches carrées de 1 mm de côté collées sur une rondelle en inox. La première couche de plastique a un rôle d'ablateur. C'est cette partie de la cible qui va être directement en contact avec le laser de compression. Des études [13] ont montré que le choix d'un matériau de faible Z limite la production de rayons X susceptibles de préchauffer la cible et également de perturber la mesure des spectres d'absorption X. Cette couche joue aussi le rôle de piston lors de l'interaction avec le laser, comme nous l'avons vu dans le paragraphe sur l'interaction laser-matière dans le premier chapitre. Une partie du plastique est expulsée vers l'arrière, ce qui provoque la création d'une onde de choc dans le CH qui se propage ensuite dans l'aluminium. Il faut alors trouver un compromis entre une

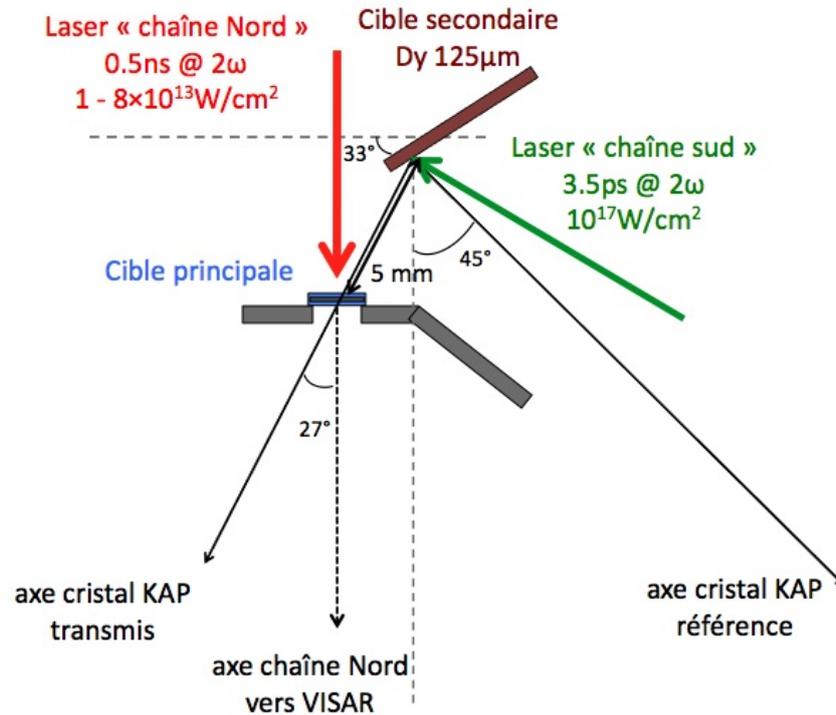


FIGURE 2.3: Zoom dans la chambre d'expérience. Le cache autour de la cible principale sert à protéger les diagnostics optiques face arrière de la lumière laser incidente.

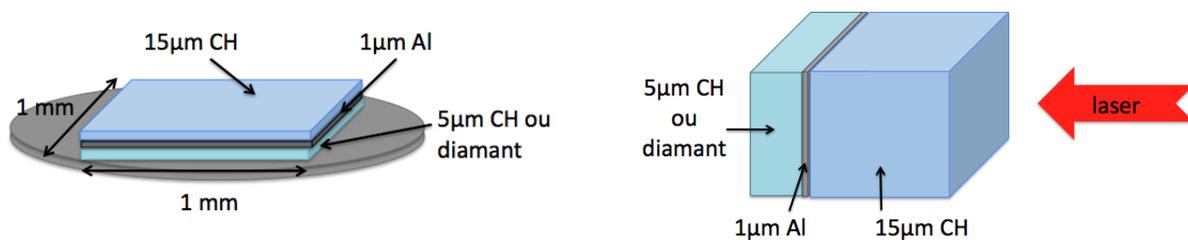


FIGURE 2.4: Schéma des cibles.

grande épaisseur qui empêche l'ablation directe de l'aluminium par le laser et une épaisseur faible qui permet la création d'un choc suffisant pour comprimer l'aluminium ensuite. Nous avons choisi une couche de CH de 15 μm.

2.2.3.1 Épaisseur de l'échantillon d'Al

Le travail de thèse de Marion Harmand a porté sur la spectroscopie résolue en temps de plasmas chauds et denses d'Al, et en particulier sur l'étude des paramètres afin d'optimiser la qualité des spectres expérimentaux [48].

Dans le cadre de cette étude, l'influence de l'épaisseur de l'échantillon sur le rapport signal sur bruit des spectres d'absorption a été discutée. Si l'échantillon est trop peu épais, le nombre de photons absorbés peut devenir trop insuffisant. En revanche, si l'échantillon est trop épais,

les photons incidents seront complètement absorbés pour des énergies au-delà de l'énergie du flanc étudié (saturation de l'absorption). Une contribution incontournable au bruit de la mesure de spectres d'absorption X est liée à la statistique de comptage des photons X détectés. N photons sont détectés par le spectromètre de référence avec une fluctuation statistique intrinsèque égale à \sqrt{N} . Parallèlement, le spectromètre de transmission détecte NT photons avec une fluctuation statistique intrinsèque égale à \sqrt{NT} , où T est la transmission égale à $e^{-\mu d}$, d est l'épaisseur d'aluminium et μ l'absorption linéique de l'aluminium. Toujours d'après la thèse de M. Harmand, on peut montrer que les fluctuations statistiques relatives sur la mesure de l'absorption linéique μ d'un échantillon d'épaisseur d s'écrivent en fonction de N de la façon suivante :

$$\frac{\Delta\mu}{\mu} = \frac{\Delta\mu d}{\mu d} = \frac{1}{\mu d} \sqrt{\frac{3}{N} + \frac{1}{NT}} = \delta A_0(N) \frac{\sqrt{3 + \exp(\mu d)}}{2\mu d} \quad (2.1)$$

où $\delta A_0(N)$ est un terme qui ne dépend pas de d .

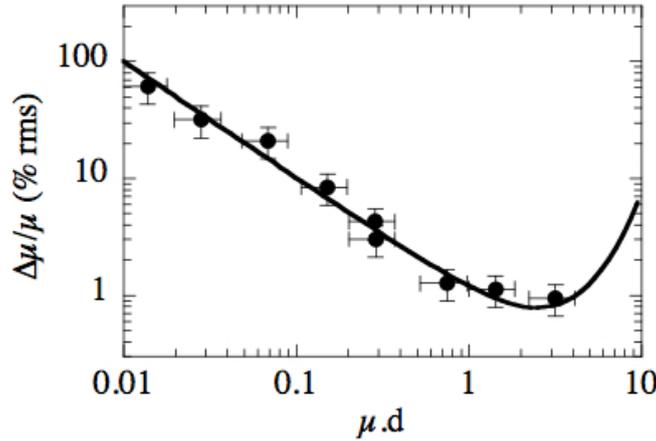


FIGURE 2.5: Fluctuation statistique relative de l'absorption linéique μ en fonction de μd pour un nombre de photons constant. Les points correspondent à des mesures expérimentales et la courbe à l'équation 2.1 [48].

La figure 2.5 représente cette dernière relation assortie de points expérimentaux [70]. On constate que le bruit passe par un minimum pour un $\mu d \approx 2$. La hauteur du flanc de l'absorption linéique est d'environ $2 \mu m^{-1}$. Par conséquent, le minimum de bruit correspond à une épaisseur de environ $1 \mu m$.

La figure 2.6 montre la transmission totale de la cible dans l'intervalle d'énergie [1.52 ; 1.65] keV, autour du flanc-K de l'aluminium, telle qu'estimée par le site CXRO¹, i.e. ne prenant pas en compte les structures XANES juste après le flanc-K. Dans les deux cas, le contraste entre avant et après le flanc est bon et suffisant pour une mesure fiable. A partir des images IP des spectres en transmission, on peut estimer le nombre de photons détectés. Par exemple pour un tir effectué avec une cible CH/Al/CH, nous avons mesuré typiquement 7 PSL par *pixel*²

1. <http://www.cxro.lbl.gov/>

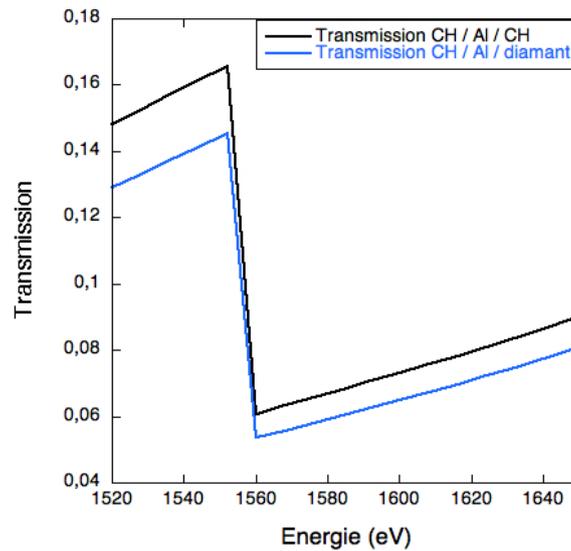


FIGURE 2.6: Courbe de transmission de la cible selon les configurations dans l'intervalle d'énergie qui nous intéresse.

après le flanc-K et 30 PSL par $pixel^2$ avant le flanc-K. En utilisant le résultat d'une calibration absolue à 1.5 keV réalisée avec le même scanner et les mêmes IP, nous savons que 1 photon = 80 mPSL. Après intégration spatiale sur la région sondée (35 pixel) et sur 1 eV (3 pixel), on obtient respectivement 9 000 et 40 000 photons détectés / eV. On déduit alors un rapport bruit sur signal après le flanc-K dû à la statistique de comptage de photon de quelques %.

Nous allons voir à présent l'influence du matériau de la dernière couche sur la dynamique du choc et sur le régime de l'échantillon d'aluminium.

2.2.3.2 Cible CH / Al / diamant : étude à haute densité

Un des objectifs de cette expérience est de porter l'échantillon d'aluminium dans des conditions de forte densité et de température élevée. Pour cela nous avons utilisé une cible où l'aluminium est rechoqué. Ce type de cible se caractérise par :

- 15 μm de plastique
- 1 μm d'aluminium
- 5 μm de diamant

Nous avons vu dans le chapitre 1 qu'à l'interface entre deux milieux de densités différentes, une onde de choc évoluera différemment selon la configuration, $Z_1 < Z_2$ ou $Z_1 > Z_2$, avec Z_1 l'impédance du choc dans le premier milieu traversé par l'onde de choc et Z_2 l'impédance du choc dans le second milieu. On rappelle que l'impédance Z d'un choc se propageant à la vitesse D dans un matériau de densité ρ est définie par : $Z = \rho D$.

Nous avons également vu dans le chapitre 1 les divers scénarios de la dynamique d'un choc à l'interface entre deux matériaux selon leur impédance. A l'interface, l'onde de choc se propageant dans l'aluminium va se transmettre dans le diamant avec une pression supérieure. Par ailleurs, un choc de pression égale à celle du choc transmis dans le diamant se réfléchit dans l'aluminium.

Visualisons l'enchaînement des processus dans la cible par des simulations hydrodynamiques faites avec le code MULTI [115]. Le code MULTI est un code hydrodynamique lagrangien implicite avec rayonnement développé au Max Planck Institut für Quantenoptik à Garching. Ce code permet de modéliser facilement l'interaction d'un laser avec une cible qui peut être composée de plusieurs couches. Les conditions de ces simulations (intensité laser...) correspondent à des conditions expérimentales d'un tir laser que nous avons effectué.

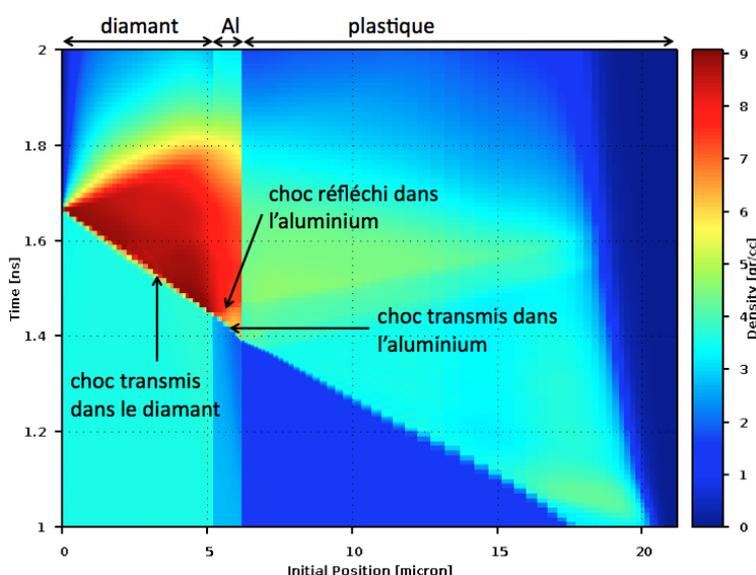


FIGURE 2.7: Simulation hydrodynamique réalisée avec une intensité de $3.2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et une durée d'impulsion de 1.5 ns. Le maximum de l'impulsion laser est à 1 ns. La simulation présente l'évolution de la densité en fonction du temps sur l'ensemble de la cible CH/Al/diamant. Les différentes couches sont indiquées en haut de la figure.

La figure 2.7 montre l'évolution de la densité en fonction du temps dans l'ensemble d'une cible avec une face arrière en diamant. Sur la figure, le laser arrive par la droite. Le maximum de l'intensité arrive au temps $t = 1 \text{ ns}$. On distingue bien le choc qui se propage dans le plastique puis se transmet dans l'aluminium, le choc transmis dans le diamant et enfin le choc réfléchi dans l'aluminium. La figure 2.8 montre l'évolution de la densité et de la température électronique dans l'épaisseur d'aluminium en fonction du temps. Le choc réfléchi augmente la densité de l'aluminium jusqu'à environ 7 g/cm^3 . Cet état très dense dure un temps assez court, environ 200 ps. Cela explique la difficulté de l'expérience qui est donc de réussir à sonder l'aluminium au bon moment. La température de l'aluminium atteint des valeurs proches de 6 eV.

Nous avons donc vu qu'avec ce type de cibles, on peut explorer des états visiblement assez denses et chauds de l'aluminium. Voyons ce qu'il en est avec l'autre type de cibles.

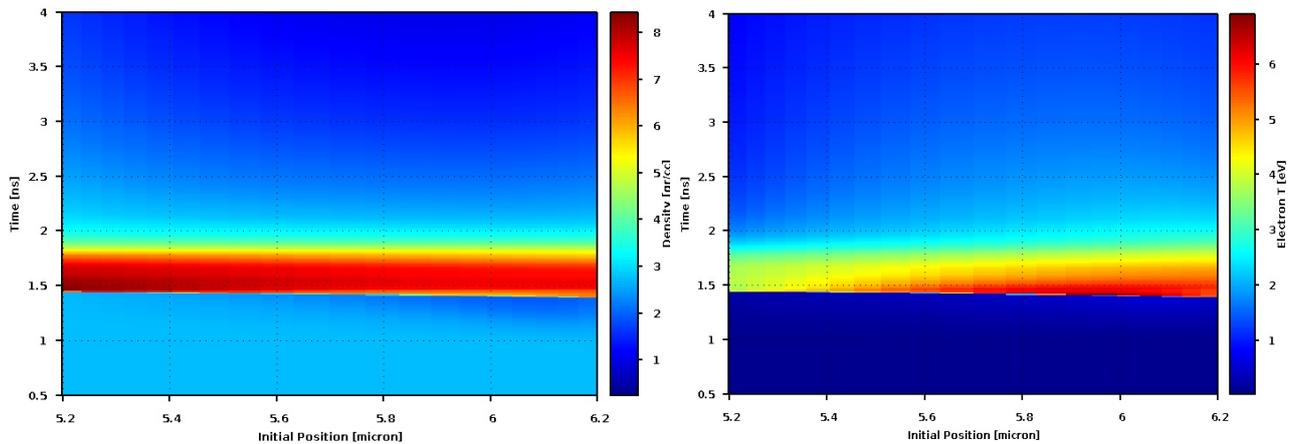


FIGURE 2.8: Evolution de la densité (à gauche) et de la température électronique (à droite) dans l'épaisseur d'aluminium en fonction du temps correspondant à la simulation de la figure 2.7 (cible CH/Al/diamant).

2.2.3.3 Cible CH / Al / CH : étude de l'aluminium en détente

Pour l'étude de l'aluminium en détente, on change de cible en remplaçant le diamant (matériau choisi dans le but d'atteindre des densités extrêmes) par un matériau d'impédance plus faible que l'aluminium. Ces cibles sont composées de :

- 15 μm de plastique
- 1 μm d'aluminium
- 5 μm de plastique

Ces cibles sont plus simples à réaliser et beaucoup moins onéreuses. De plus, elles sont mieux adaptées à une étude dans un domaine de faible densité de l'aluminium, dans le sens que les faibles densités (plus faibles que la densité solide ρ_0) seront atteintes plus rapidement.

Dans cette configuration, $Z_{Al} > Z_{CH}$. La dynamique de l'onde de choc va être différente de celle dans les cibles avec une face arrière en diamant. Visualisons cela avec les simulations hydrodynamiques MULTI sur les figures 2.9 et 2.8.

La figure 2.9 montre la progression du choc dans les 15 μm de plastique (côté laser), puis le choc transmis dans l'aluminium ; l'onde de choc arrive à l'interface avec le plastique en face arrière puis une onde de choc est transmise dans la face arrière tandis qu'une onde de détente est réfléchiée dans l'aluminium. Après le débouché du choc dans le vide, une onde de détente remonte alors dans la cible et fait fortement diminuer la densité de l'aluminium. Cette simulation a été réalisée à la même intensité laser que celle des figures 2.7 et 2.9.

On constate bien que, contrairement aux cibles CH/Al/diamant, la densité de l'aluminium atteint certes des valeurs élevées lors du passage de l'onde de choc incidente, mais ensuite diminue en raison de la première détente due au passage du choc à l'interface Al/CH et la deuxième détente due au débouché du choc dans le vide, qui rattrape rapidement l'aluminium

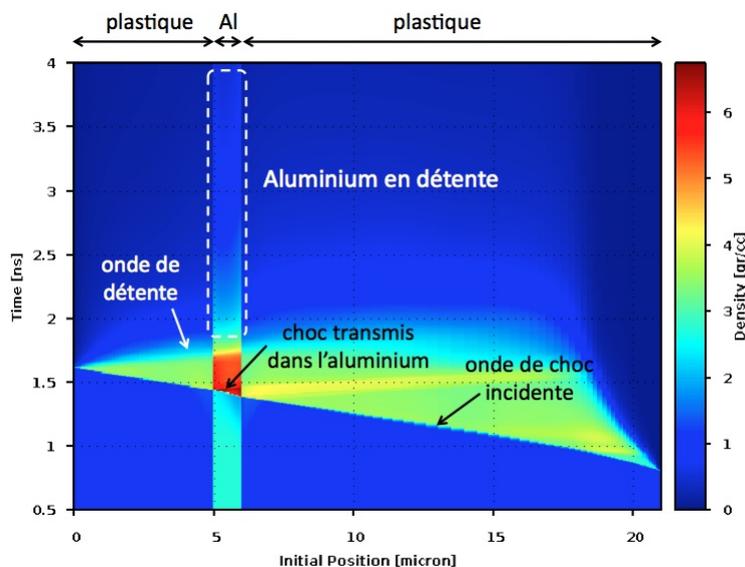


FIGURE 2.9: Simulation hydrodynamique réalisée avec une intensité de $3.2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et une durée d'impulsion de 1.5 ns. Le maximum de l'impulsion laser est à 1ns. Elle représente l'évolution de la densité en fonction du temps sur l'ensemble de la cible CH/Al/CH. Les différentes couches sont indiquées en haut de la figure. Les conditions de l'aluminium qui nous intéressent et qu'il faudrait sonder sont indiquées par les pointillés.

à partir de $t \sim 1.7 \text{ ns}$ (c'est-à-dire 700 ps après le début de l'impulsion laser). Dans le cas du diamant ceci est moins rapide car à parité de vitesse de choc dans l'Al, la vitesse dans le diamant est plus faible que dans la couche de CH. Ce phénomène et la première détente font que dans le cas d'une cible CH/Al/CH la densité de l'aluminium passe en dessous de la densité du solide à 1.8 ns (800 ps après le début du laser) et à 4 ns (3 ns après le début du laser) on atteint $0.2 \rho_0$. Par comparaison, dans le cas de la cible CH/Al/diamant à 4 ns on est encore relativement peu détendu, à environ $0.7 \rho_0$ (figures 2.7 et 2.8). Pour la cible CH/Al/CH, il faut donc que le délai entre les deux impulsions laser soit supérieur à 1 ns si on veut sonder l'aluminium à une densité inférieure ρ_0 . D'autre part, pour la cible CH/Al/CH la température électronique de l'échantillon d'aluminium varie au cours du temps d'environ 8 à 2 eV.

Les deux configurations de cible ainsi qu'un retard ajusté de façon appropriée entre le faisceau principal et le faisceau pour la source X permettent donc d'explorer des états très différents de l'aluminium.

2.2.4 Conditions laser pour la compression de la cible principale

Dans notre configuration, la chaîne Nord est dédiée aux impulsions nanosecondes. Elle peut délivrer jusqu'à 1 kJ en 1 ns. L'impulsion a une longueur d'onde de $1.053 \mu\text{m}$, et le faisceau peut être doublé ou triplé en fréquence par des cristaux KDP. Voici la configuration de départ que nous avons utilisée :

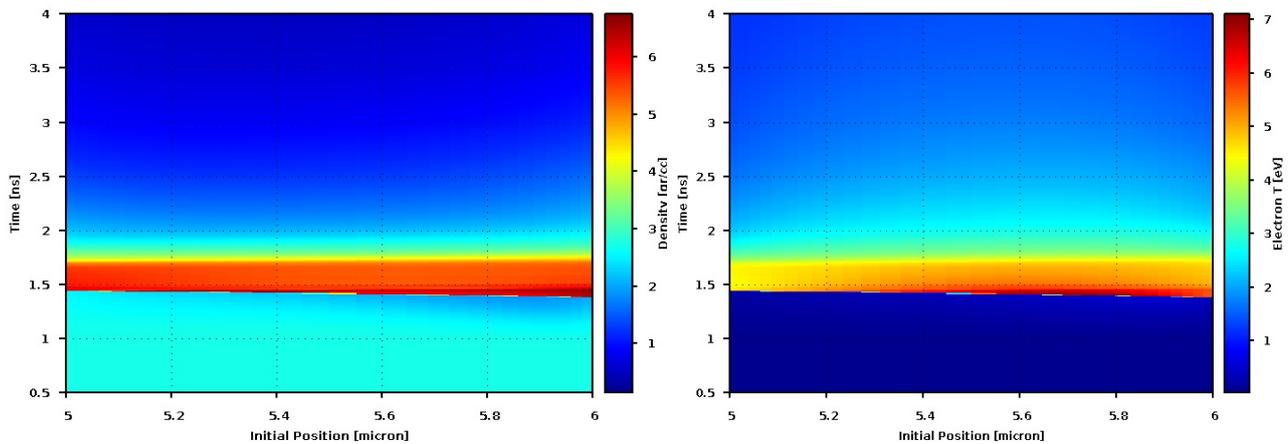


FIGURE 2.10: Evolution de la densité (à gauche) et de la température électronique (à droite) dans l'épaisseur d'aluminium en fonction du temps correspondant à la simulation de la figure 2.9 (cible CH/Al/CH).

- longueur d'onde : 527 nm à 2ω . Le doublement de fréquence est réalisé par un cristal KDP ;
- tache focale : 400 μm ;
- durée de l'impulsion : 1.5 ns ;
- énergie : environ 1000 J à ω ;
- forme de l'impulsion : en plateau d'environ 1.5 ns avec un temps de montée de 200 ps.

2.2.4.1 lame de phase

La grande cohérence de la lumière laser induit des effets d'interférence qui produisent de grandes non-uniformités et surintensités (points chauds) dans l'illumination de la cible. Cela entraîne la génération d'un front de choc non uniforme spatialement et donc caractérisé par différentes valeurs de pression. Par ailleurs, ces surintensités peuvent conduire à la génération d'électrons suprathermiques qui risquent de préchauffer le solide à l'avant du choc. Or dans l'expérience, il est fondamental de produire et de sonder un plasma homogène en densité et température dans les deux directions, transversalement et le long du choc. Pour cela, il faut s'assurer que le choc généré est plan.

Dans ce but, une lame de phase HPP (Hybrid Phase Plane) a été placée sur le chemin du faisceau nanoseconde avant la cible pour lisser spatialement la tâche focale. La lame de phase est basée sur la rupture de la cohérence spatiale du laser par l'introduction d'un déphasage entre les différentes parties du faisceau. La planéité du choc a été contrôlée sur les images des diagnostics face arrière.

2.2.4.2 Optimisation des paramètres laser

Nous avons tout d'abord utilisé la configuration laser décrite précédemment. Un premier tir test de la chaîne Nord seule a été effectué avec une cible CH/Al/CH et il apparaît que le spectro-

mètre en transmission (décrit plus loin), c'est-à-dire celui qui enregistre le signal d'absorption de la cible, reçoit beaucoup de signal X issu du plasma de couronne de l'ablateur. Pour diminuer ce signal parasite, nous avons joué sur les paramètres laser.

Pour minimiser le signal parasite, on diminue la durée de l'impulsion laser car l'intensité de ce rayonnement est directement liée à cette dernière. D'autre part, on note que l'intensité sur cible reste la même. On gardera les paramètres laser suivants pour la chaîne Nord tout au long de l'expérience :

- longueur d'onde : 527 nm à 2ω ;
- tache focale : 400 μm ;
- durée de l'impulsion : 0.5 ns ;
- énergie : environ 400 J à ω ;
- forme de l'impulsion : quasi gaussienne.

2.2.5 Création de la source X

Une expérience de spectroscopie d'absorption X nécessite une source X adaptée à l'élément et à la gamme d'énergie qu'on souhaite étudier. Dans le chapitre 1 nous avons vu que l'émission de couche K, pour un élément de Z élevé, est dans une gamme d'énergie très élevée, quelques dizaines de keV, alors que l'émission de couche M est plutôt située dans le domaine du keV, tout comme l'émission de couche K de l'aluminium. Nous avons vu également que le spectre d'émission de couche M pour un élément de Z élevé présente l'intérêt d'être large et très intense. En effet, il est constitué d'une myriade de raies qui se superposent pour former de très larges bandes d'émission, environ 100 eV. D'autre part, connaissant la valeur du seuil K de l'aluminium (1.559 keV), nous devons trouver une source dont le spectre d'émission couvre ce domaine d'énergie.

L'émission de couche M d'un élément de Z élevé est celui que nous avons choisi pour créer une source dans le cadre de notre étude du flanc K de l'aluminium (voir chapitre 1). Nous allons passer en revue les critères pris en compte dans la création et l'optimisation de notre source.

2.2.5.1 Prérequis

Des études expérimentales ont été menées sur l'influence de l'élément du backlighter sur le spectre d'émission X et il a été montré que le Z y joue un rôle majeur. Mais comment choisir l'élément le plus adapté à notre étude ? Dans le travail de thèse de M. Harmand sur la spectroscopie d'absorption de l'aluminium [48], plusieurs éléments avaient été pré-sélectionnés grâce à des simulations du code collisionnel radiatif Averroes - Transpec et à des travaux expérimentaux antérieurs [89] [42] [23] [149]. Les éléments qui ont été choisis sont : le samarium (Z = 62), le gadolinium (Z = 64), le dysprosium (Z = 66), l'erbium (Z = 68) et l'ytterbium (Z = 70).

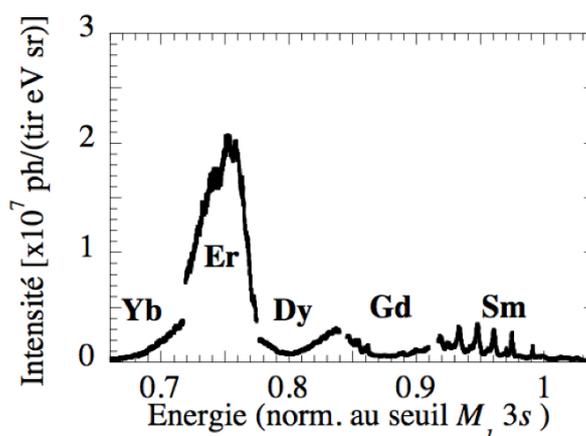


FIGURE 2.11: Spectres d'émission des éléments Sm, Gd, Dy, Er et Yb. L'axe des énergies a été normalisé à leur énergie de liaison $M_1 3s$ [48].

La figure 2.11 représente les spectres d'émission de ces éléments. Les mesures ont toutes été faites sur la même gamme spectrale mais pour plus de clarté, les résultats sont présentés en fonction de l'énergie normalisée par rapport à l'énergie de liaison du flanc $M_1 3s$ correspondant à l'élément étudié. Cette présentation permet de révéler le comportement global de l'émission de couche M de ces éléments. On constate que l'émission de l'Er est prédominante par rapport aux autres éléments et est continue spectralement. Il semble donc être l'élément idéal pour des expériences de spectroscopie d'absorption près du seuil K de l'aluminium.

Il faut cependant préciser que ces données expérimentales ont été obtenues grâce à un laser délivrant une énergie de 5 mJ par impulsion, de durée entre 30 fs et 3 ps. Or, l'émission est très sensible aux paramètres laser, tels que l'énergie ou la durée de l'impulsion [49]. Le domaine spectral où l'émission X est intense et de large bande dépend de la température du plasma émetteur, et donc en particulier de l'énergie de l'impulsion laser. La large bande d'émission se déplace vers les plus hautes énergies avec un plasma émetteur plus chaud.

2.2.5.2 Application à nos conditions expérimentales

Nous avons donc vu que le spectre d'émission X d'un élément de Z élevé dépend fortement des paramètres laser qui crée cette émission. Le laser qui va servir à créer la source X lors de notre expérience a les caractéristiques suivantes : durée d'impulsion de l'ordre de la ps et une énergie d'environ 20 J à 2ω , soit beaucoup plus que les 5 mJ précédents. Les conditions de création de la source ne sont donc pas du tout semblables aux conditions des études expérimentales détaillées dans les prérequis : l'énergie est nettement plus grande. D'après les conclusions que nous avons tiré en utilisant une cible d'erbium, l'intensité de la source devrait être plus forte et le spectre franchement décalé vers les hautes énergies. Il est alors fort probable que le spectre d'émission de l'erbium ne couvre plus aussi bien la zone spectrale autour du flanc-K de l'aluminium, à savoir [1.5 : 1.75] keV. Il va donc falloir déterminer l'élément le plus adapté à nos conditions.

La figure 2.12 montre des spectres d'émission expérimentaux pour différents éléments, dysprosium, holmium et erbium. Ces données ont été obtenues (données non publiées) lors d'une campagne expérimentale réalisée par F. Dorchies et A. Lévy sur l'installation laser EL-FIE, à l'Ecole Polytechnique. La durée de l'impulsion laser est de 2.5 ps et l'énergie entre 25 et 30 J, ce qui est très proche de nos conditions expérimentales.

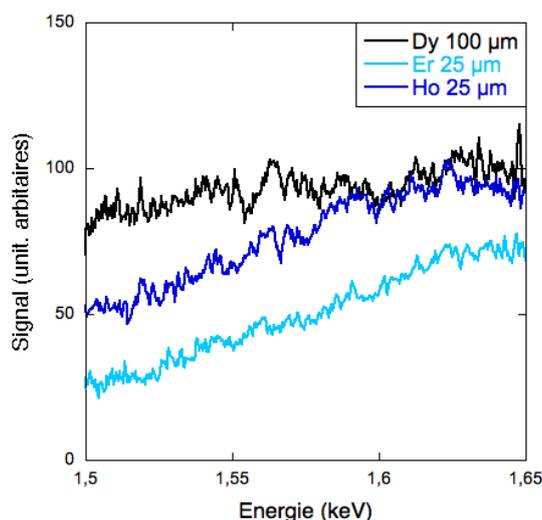


FIGURE 2.12: Spectres d'émission expérimentaux pour différents éléments de Z élevé : $Z(\text{Dy}) = 66$, $Z(\text{Ho}) = 67$ et $Z(\text{Er}) = 68$.

Conformément aux prérequis, on constate que le maximum des spectres de l'holmium et de l'erbium sont décalés par rapport à celui du dysprosium. De ce fait, l'erbium et l'holmium ont un spectre d'émission moins plat et moins intense que celui du dysprosium sur la gamme d'énergie [1.5 : 1.75] keV. Pour cette raison, nous avons donc utilisé l'émission d'une cible de 125 μm de dysprosium comme source X dans notre expérience.

2.2.5.3 Optimisation de la source X

Le deuxième faisceau laser de l'installation LULI2000, appelé aussi "chaîne Sud", a été utilisé pour la création de la source X dans sa configuration picoseconde. L'impulsion est comprimée par amplification par dérive de fréquence (Chirped Pulse Amplification) et permet d'atteindre des caractéristiques nominales de 100 J en 1 ps. L'impulsion peut également être doublée en fréquence.

Nous avons en premier lieu utilisé la configuration laser suivante :

- longueur d'onde : 527 nm à 2ω ;
- tache focale : 100 μm ;
- durée de l'impulsion : 1 ps ;
- énergie : environ 160 J à ω , c'est-à-dire avant la compression.

Un premier tir test, tir #2, a été effectué avec la chaîne Sud seule focalisée sur une cible de 125 μm de Dy et une cible CH/Al/CH comme cible principale. Cette cible principale ne subit

pas de compression. Le signal X enregistré étant convenable, voir figure 2.13, nous avons voulu l'améliorer. Pour cela, nous avons augmenté la durée de l'impulsion laser à 3.5 ps pour le tir #3. Les autres paramètres restent inchangés. Nous constatons alors que l'intensité du signal est plus forte. Pour voir si cette durée de l'impulsion est optimale, nous avons effectué un troisième tir test, tir #4, en augmentant encore la durée de l'impulsion à 5 ps, les autres paramètres restent encore inchangés. Cette fois, l'intensité du signal est plus faible. La durée de l'impulsion est donc fixée à 3.5 ps.

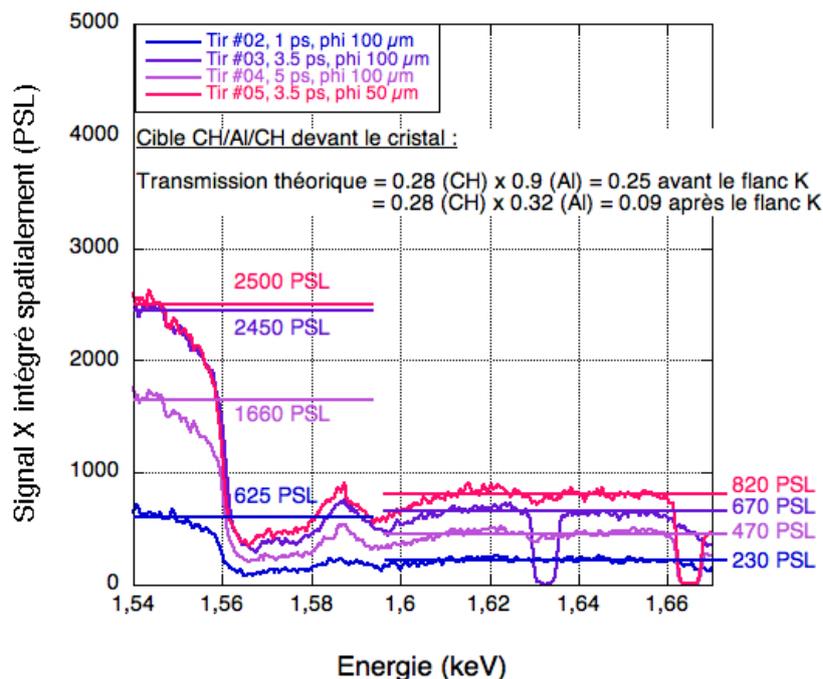


FIGURE 2.13: Signal X intégré spatialement pour les différentes configurations laser testées pour optimiser la source X.

Puis nous avons décidé d'optimiser la défocalisation. Un dernier tir test, tir #5, a été effectué en ramenant la tache focale à 50 µm. L'intensité du signal X est encore améliorée. Au final, la configuration du laser picoseconde est telle que :

- longueur d'onde : 527 nm à 2ω ;
- tache focale : 50 µm ;
- durée de l'impulsion : 3.5 ps ;
- énergie : environ 160 J à ω , c'est-à-dire avant la compression.

A noter qu'à cette durée laser la conversion de fréquence n'est pas optimale. L'énergie estimée à 2ω est d'environ 20 J.

La configuration des lasers étant fixée, passons à présent à la description des diagnostics.

2.3 Les diagnostics

2.3.1 VISAR

Le VISAR (Velocity Interferometer System for Any Reflector) est un diagnostic interférométrique qui permet de mesurer par effet Doppler la vitesse d'une surface réfléchissante en mouvement [9] [10]. Ce diagnostic optique est largement utilisé dans les expériences de choc du fait de sa grande précision sur la mesure de la vitesse de la surface réfléchissante. Nous allons montrer ici son principe de fonctionnement ainsi que l'utilisation pratique que nous en avons fait lors de notre expérience.

2.3.1.1 Interféromètre de Mach Zehnder

Le schéma de principe d'un interféromètre de Mach Zehnder est présenté sur la figure 2.14. Le faisceau incident est séparé en deux bras par la lame d'entrée. Chaque faisceau secondaire

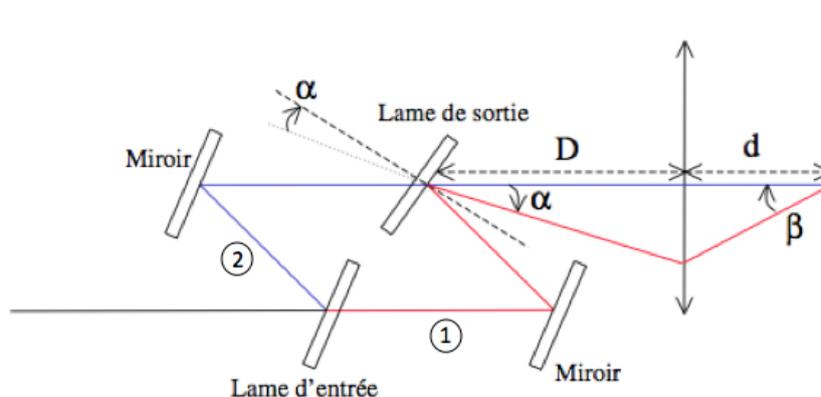


FIGURE 2.14: Schéma de l'interféromètre de Mach Zehnder.

va se réfléchir sur un miroir et les deux faisceaux se recombinaient ensuite sur la lame de sortie qui est légèrement inclinée d'un angle α par rapport aux miroirs et à la lame d'entrée. Les chemins optiques parcourus par chaque faisceau sont identiques sur la lame de sortie.

Lorsque le faisceau 1 arrive sur la lame de sortie, il repart ensuite avec un angle α vers une lentille qui permet de recombinaient les deux faisceaux. Des franges horizontales d'interfrange $i = \frac{\lambda}{\sin\beta}$ vont alors se former sur l'écran situé à une distance d de la lentille. β correspond à l'angle avec lequel les faisceaux se recombinaient sur l'écran. Dans l'approximation de l'optique géométrique, on peut écrire : $i \sim \frac{\lambda d}{D\alpha}$.

2.3.1.2 Ajout de l'étalon

Un étalon est maintenant placé devant un des miroirs et va provoquer une réfraction et un retard du faisceau sonde.

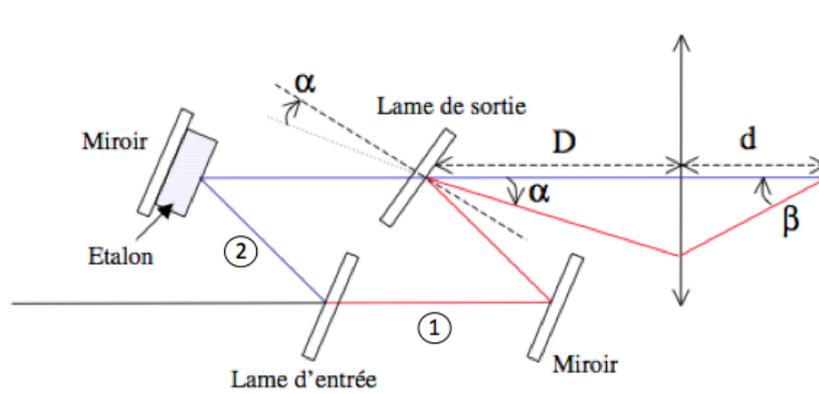


FIGURE 2.15: Schéma de l'interféromètre de Mach Zehnder avec étalon.

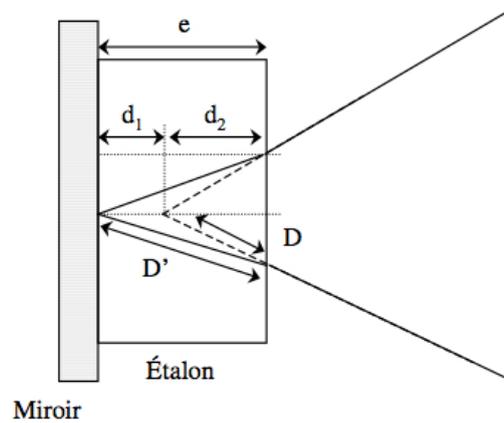


FIGURE 2.16: Chemin des rayons dans l'étalon. A son passage dans l'étalon, le faisceau sonde subit une réfraction.

L'étalon est placé devant le miroir 1, comme indiqué sur la figure 2.15. Il provoque une réflexion hors axe qui crée une image apparente du miroir plus proche de l'observateur. Ce miroir va devoir être reculé d'une distance d_1 pour que les rayons qui proviennent du miroir 1 se recombinent avec les rayons issus du miroir 2 toujours au même endroit au niveau de la lame de sortie, que l'étalon soit présent ou pas.

En l'absence d'étalon, le rayon 2 parcourt une distance $2D$ dans l'air. Cette distance devient égale à $2nD'$ en présence de l'étalon, comme indiqué sur la figure 2.16. Dans l'approximation des petits angles, le retard introduit est alors égal à :

$$\tau = \frac{2nD' - 2D}{c} \simeq \frac{2ne - 2d_2}{c}. \quad (2.2)$$

Cette approximation nous permet aussi d'écrire : $d_2 \simeq e/n$. Le retard τ s'exprime alors :

$$\tau \simeq \frac{2e}{c} \left(n - \frac{1}{n} \right). \quad (2.3)$$

Par ailleurs, l'indice de l'étalon change légèrement en fonction de la longueur d'onde. Pour des vitesses de l'ordre du km/s, ce qui est notre cas, le changement de longueur d'onde est relativement petit et on peut considérer que l'indice de réfraction varie linéairement avec la longueur d'onde :

$$n(\lambda) = n_0 + \left(\frac{dn}{d\lambda} \right)_{\lambda_0} (\lambda(t) - \lambda_0). \quad (2.4)$$

2.3.1.3 Surface immobile

Si la surface réfléchissante est immobile, le bras 1 va interagir avec le bras 2 retardé de τ . Les champs électriques associés à chaque bras s'écrivent :

$$E_1 = E_0 \exp[i(\omega_0 t - k_x x)] \quad (2.5)$$

$$E_2 = E_0 \exp[i(\omega_0(t - \tau) + k_x x - k_y y)] \quad (2.6)$$

Sur la séparatrice, l'intensité lumineuse s'écrit alors :

$$I(y) = 2E_0^2 [1 + \cos(\omega_0 \tau + k_y y \sin \alpha)]. \quad (2.7)$$

Les franges observées après le passage du faisceau dans le VISAR sont alors verticales, fixes dans le temps et séparées en y par $i = \lambda / \sin \beta$.

2.3.1.4 Surface en mouvement

Maintenant, si la surface est en mouvement, les franges vont évoluer dans le temps. La modification de la longueur d'onde du faisceau sonde par effet Doppler introduit une variation temporelle du déphasage via le retard introduit par l'étalon.

Le changement de longueur d'onde du faisceau sonde par effet Doppler s'écrit :

$$\lambda(t) = \lambda_0 \frac{1 + v(t)/c}{1 - v(t)/c} \quad (2.8)$$

avec $v(t)$ la vitesse de la surface réfléchissante, c la vitesse de la lumière et λ_0 la longueur d'onde du faisceau incident. Comme $v(t) \ll c$, on peut écrire :

$$\Delta \lambda \simeq -2\lambda_0 \frac{v(t)}{c}. \quad (2.9)$$

On réécrit alors l'expression du retard introduit par l'étalon en prenant en compte l'équation 2.4 :

$$\tau \simeq \frac{2e}{c} \left[n_0 + \left(\frac{dn}{d\lambda} \right)_{\lambda_0} \left(-2\lambda_0 \frac{v(t)}{c} \right) - \frac{1}{n_0} \right] \quad (2.10)$$

$$\tau \simeq \tau_0 + 2\tau_0 \frac{v(t)}{c} \delta \quad (2.11)$$

avec :

$$\delta = -\frac{\lambda_0 n_0}{n_0^2 - 1} \left(\frac{dn}{d\lambda} \right)_{\lambda_0} \quad (2.12)$$

et :

$$\tau_0 = \frac{2e}{c} (n_0 - 1/n_0). \quad (2.13)$$

Dans le cas le plus simple, on suppose que la vitesse est constante à partir du temps $t = 0$. On écrit $v(t) = \Gamma(t)V_0$, où $\Gamma(t)$ est l'échelon de Heavyside. La pulsation du rayonnement qui entre dans l'interféromètre est donnée par :

$$\omega(t) = \begin{cases} \omega_0 & \text{si } t < 0 \\ \omega_0/(1 - 2V_0/c) & \text{si } t > 0. \end{cases}$$

Lorsque $t < 0$, les champs électriques s'écrivent comme précédemment : le profil d'intensité est déphasé uniquement par la présence de l'étalon. Lorsque $0 < t < \tau$, l'onde 1 voit sa fréquence modifiée par effet Doppler. La fréquence de l'onde 2 en revanche, en retard de τ par rapport à l'onde 1, n'est pas modifiée car le faisceau sonde se réfléchit sur la surface immobile. Les champs électriques associés s'écrivent :

$$E_1 = E_0 \exp[i(\omega(t)t - kx)] \quad (2.14)$$

$$E_2 = E_0 \exp[i(\omega(t)(t - \tau) + k_x x - k_y y)] \quad (2.15)$$

L'intensité en sortie est alors égale à :

$$I = 2E_0^2 \left[1 + \cos \left(\frac{2V_0}{c - 2V_0} \omega_0 t + \omega_0 \tau + ky \sin \alpha \right) \right]. \quad (2.16)$$

Si $t > \tau$, les deux bras de l'interféromètre ont eu leur fréquence modifiée par effet Doppler. Cette fois, les champs électriques associés s'écrivent :

$$E_1 = E_0 \exp[i \left(\frac{\omega_0}{1 - 2V_0/c} t - kx \right)] \quad (2.17)$$

$$E_2 = E_0 \exp[i \left(\frac{\omega_0}{1 - 2V_0/c} (t - \tau) + k_x x - k_y y \right)] \quad (2.18)$$

L'intensité en sortie s'écrit alors :

$$I(y) = 2E_0^2 \left(1 + \cos \left(\frac{\omega_0 \tau}{1 - 2V_0/c} \right) + ky \sin \alpha \right). \quad (2.19)$$

Dans notre cas, V_0/c est petit, on peut alors écrire :

$$\frac{\omega_0 \tau}{1 - 2V_0/c} \sim \omega_0 \tau (1 + 2V_0/c). \quad (2.20)$$

On appelle ϕ_v la composante de la phase liée à la vitesse :

$$\phi_v = \frac{2\omega_0\tau V_0}{c} = \frac{4\pi\tau V_0}{\lambda_0} \quad (2.21)$$

Le décalage des franges, F , vaut 1 lorsque $\phi_v = 2\pi$. On a alors l'expression :

$$F = \frac{\phi_v}{2\pi} = \frac{2\tau V_0}{\lambda_0}. \quad (2.22)$$

Cette expression permet de relier le décalage des franges observé et la vitesse de la surface. On peut également introduire δ dans l'expression de F :

$$F(t) = \frac{2\tau(1 + \delta)v(t)}{\lambda_0}. \quad (2.23)$$

Cette dernière équation est appelée l'équation du VISAR. La constante de proportionnalité entre le décalage des franges et la vitesse est appelée la sensibilité du VISAR. Elle s'exprime en $\text{km.s}^{-1}.\text{frange}^{-1}$.

2.3.1.5 Indice de réfraction du milieu

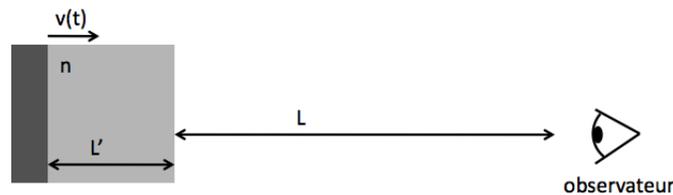


FIGURE 2.17: La surface réfléchissante est celle du front de choc qui se propage dans la face arrière de la cible.

Dans notre expérience, les intensités laser sur cible sont suffisamment fortes pour que la couche en face arrière (CH ou diamant) se métallise au passage du choc. Le diagnostic VISAR nous donne donc une mesure de la vitesse du choc dans cette dernière couche. Le faisceau sonde se réfléchit alors à l'interface entre le CH (resp. diamant) métallisé et le CH (resp. diamant) froid. Dans ce cas, les deux chemins optiques sont :

$$S_1 = 2(L + nL') \quad (2.24)$$

et

$$S_2 = 2[L + n(L' - v(t))]. \quad (2.25)$$

On a alors :

$$F(t) = \frac{2n\tau(1 + \delta)v(t)}{\lambda_0} \quad (2.26)$$

| | VISAR "Hamamatsu" | VISAR "Hadland" |
|---|-------------------|-----------------|
| Epaisseur de l'étalon (mm) | 4 | 1.52 |
| Sensibilité ($\text{km.s}^{-1}.\text{frange}^{-1}$) | 12.448 | 32.782 |
| Sensibilité corrigée par le CH ($\text{km.s}^{-1}.\text{frange}^{-1}$) | 7.83 | 20.62 |
| Sensibilité corrigée par le diamant ($\text{km.s}^{-1}.\text{frange}^{-1}$) | 5.19 | 13.66 |

TABLE 2.1: Caractéristiques des deux VISAR avec leurs sensibilités.

où n est l'indice de réfraction en conditions standards du CH ou du diamant.

2.3.1.6 Utilisation pratique

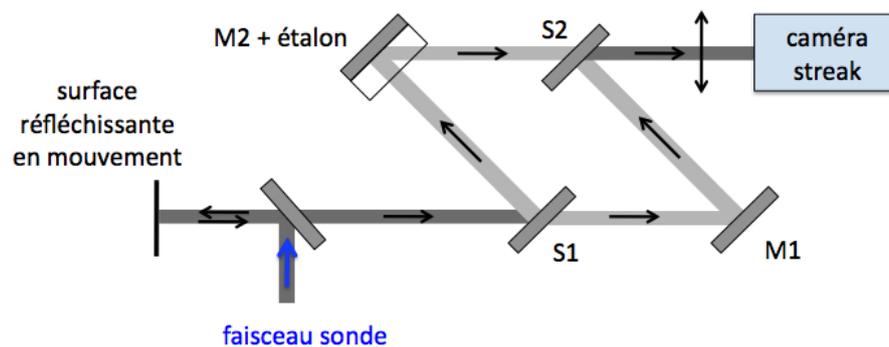


FIGURE 2.18: Schéma du VISAR.

Dans notre expérience, nous avons utilisé deux VISAR avec des étalons d'épaisseur et de sensibilité différente, voir figure 2.2 et tableau 2.1.

Pour pouvoir déduire une mesure de vitesse à partir du décalage des franges, il est nécessaire d'utiliser deux VISAR. En effet, comme seule la partie fractionnaire du décalage de frange est observable, chaque interféromètre donne en fait une série de valeurs possibles correspondant à des nombres entiers de franges différents. Le croisement des valeurs possibles pour les deux interféromètres de sensibilités différentes permet toutefois de lever l'ambiguïté.

Comme indiqué sur la figure 2.2, le faisceau sonde utilisé pour les VISAR est un laser pulsé à cristal Nd :YAG, de longueur d'onde 532 nm. Pendant les tirs laser, un filtre interférentiel vert à bande étroite (2 nm) est placé devant chaque caméra streak, de façon à couper le laser principal et à enregistrer uniquement le signal provenant du laser sonde réfléchi sur la cible.

Le fonctionnement du VISAR repose sur le principe de réflexion du faisceau sonde sur

une surface. Lorsqu'on utilise des matériaux comme le diamant ou le plastique qui sont transparents dans les conditions standards, et pour pouvoir mesurer la vitesse du choc, le choc doit être réfléchissant. Pour cela il faut donc s'assurer que ces surfaces vont devenir réfléchissantes dans les conditions où elles vont être portées. Les propriétés du diamant sont maintenant bien connues dans un large domaine de son espace des phases et notamment sa pression de métallisation est d'environ 8 Mbar [20]. La pression de métallisation du plastique est aussi connue, environ 1 Mbar, d'après [65]. Des simulations hydrodynamiques préliminaires ont permis de s'assurer que de telles pressions seront bien atteintes lors de la compression de la face arrière de la cible lors de l'expérience.

2.3.1.7 Données expérimentales

Lorsque la surface de la cible est immobile et froide, on a un système de franges donné. Lorsque le choc arrive, deux phénomènes ont lieu. D'une part les franges d'interférence se décalent du fait de la mise en mouvement de la surface réfléchissante sous l'effet de la propagation du choc. D'autre part, on observe un changement de l'intensité de la réflectivité à cause du changement de nature de la surface réfléchissante : on passe de l'aluminium réfléchissant avant le passage du choc au diamant lorsqu'il a été comprimé.

Concrètement, le VISAR, assorti d'une caméra streak, permet d'obtenir une image résolue en temps et en espace des franges d'interférence. La figure 2.19 (a) est une image VISAR typique obtenue avec une cible CH/Al/CH, où le temps s'écoule de haut en bas. On distingue bien différentes zones sur l'image : sur le haut de l'image les franges immobiles et verticales apparaissent nettement. Cet intervalle de temps correspond à la réflexion du faisceau sonde sur l'aluminium avant que le choc ne se soit propagé dans la face arrière. Ensuite on observe un décalage des franges, accompagné d'une augmentation de l'intensité de la réflectivité. Cette zone correspond au passage de l'onde de choc dans la couche de CH de la face arrière. La surface réfléchissante est à présent le plastique sous choc qui s'est métallisé. Cette surface en mouvement provoque alors le décalage des franges d'interférence. Enfin, sur le bas de l'image, l'intensité de la réflectivité chute et les franges ne sont plus distinguables. Le choc a traversé l'épaisseur de la face arrière et débouche en créant un plasma en expansion dans le vide. La face arrière en détente n'est alors plus réfléchissante car elle a changé d'état : d'une surface métallique elle s'est transformée en un plasma absorbant [13].

Les images VISAR nous donnent deux types d'informations :

- une mesure de la réflectivité de la surface réfléchissante, ce qui n'est pas le propos de notre étude.
- une mesure de la vitesse de l'onde de choc au cours du temps et aussi une vitesse moyenne, lors de la propagation dans la dernière couche de la cible (CH ou diamant).

Pour retrouver la vitesse du front de choc, on peut utiliser comme nous l'avons vu précédemment le décalage des franges d'interférence. En connaissant la sensibilité du VISAR, la vitesse peut être déterminée.

Analyse des données brutes :

Les vitesses du choc (instantanées et/ou moyennes) peuvent être déduites à partir des VISAR par le décalage de franges et/ou par la mesure du Δt pendant lequel les franges se décalent. En raison d'un problème de franges parasites sur la face arrière de la cible avec du diamant, tous les tirs n'étaient pas de suffisamment bonne qualité pour déduire un décalage de frange. Pour ces tirs, nous avons donc déduit la vitesse à partir de la mesure de Δt . Nous allons ici détailler cette procédure.

Pour chaque tir, une fenêtre temporelle est choisie pour la caméra streak. La correspondance pixel - temps peut être alors établie. Puis on mesure, en pixel d'abord en seconde ensuite après conversion, l'intervalle de temps Δt pendant lequel les franges se décalent. Enfin, connaissant l'épaisseur de la couche de plastique ou de diamant, on en déduit la vitesse moyenne du choc. Le Δt peut être déterminé directement à partir de l'image brute ou en réalisant une coupe temporelle de l'image où on observe l'augmentation de la réflectivité lors du passage du choc, comme le montre la figure 2.19.

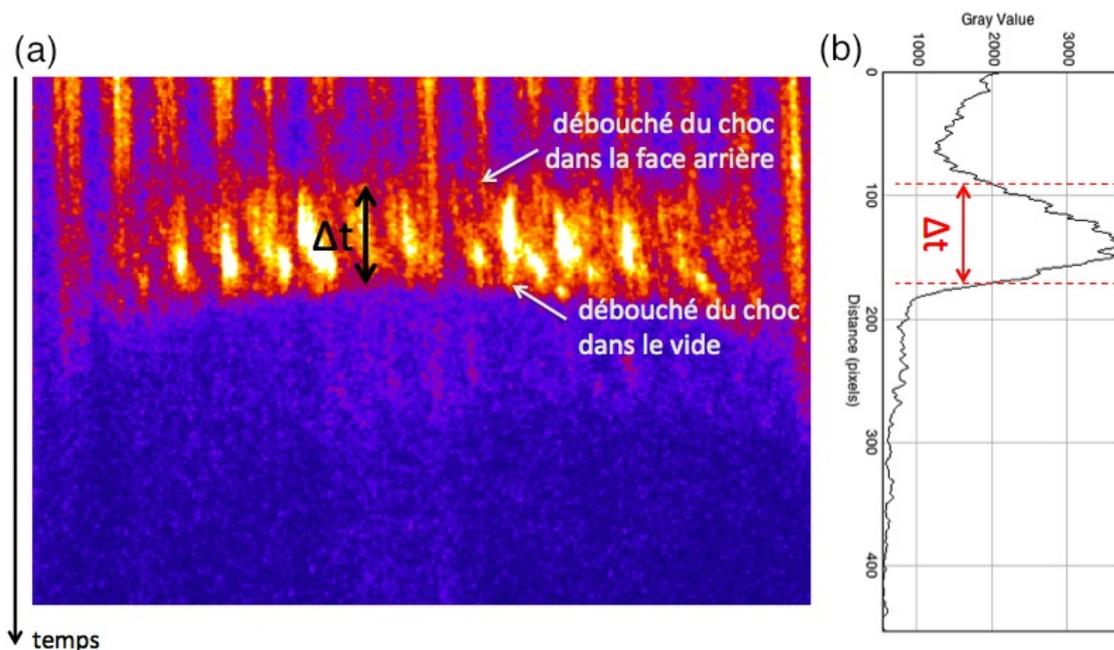


FIGURE 2.19: (a) Image VISAR typique obtenue avec une cible CH/Al/CH. L'intensité sur cible était de $7.45 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et la vitesse de choc de 42.3 km/s. (b) Coupe temporelle de l'image VISAR.

Comme on peut l'observer, l'image VISAR de ce tir présente une bonne qualité pour déterminer un décalage de frange et en déduire la vitesse de choc instantanée, comme le montre la figure 2.20. Dans ce cas, on peut vérifier la cohérence entre les deux mesures. On a alors une double information qui permet également de vérifier la fiabilité de la méthode qui mesure le Δt .

Préchauffage de la cible :

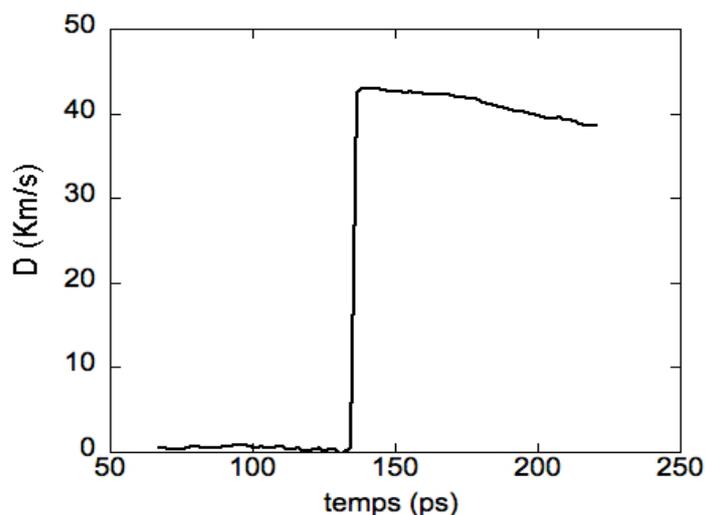


FIGURE 2.20: Profil temporel de la vitesse du choc déduit par le décalage des franges de la figure 2.19.

En observant plus attentivement la figure 2.19 (a), on remarque une zone de l'image juste avant le décalage des franges où l'intensité du signal reçue par le VISAR diminue. Ce phénomène est visible qualitativement sur le graphique de la figure 2.19 (b).

Cette baisse de la réflectivité est due aux rayons X produits par le plasma de couronne qui viennent modifier l'état de la surface réfléchissante initiale, l'aluminium. Cela a pour effet de préchauffer la cible avant que le choc ne se propage et donc de décaler légèrement l'Hugoniot principale de l'aluminium. Ce résultat expérimental est cohérent avec les simulations qui montrent un préchauffage de l'ordre de 0.1 eV et avec des travaux précédents [13].

2.3.2 Le diagnostic SOP

Un deuxième diagnostic optique est utilisé dans l'expérience : la mesure résolue en temps de l'émission propre de la face arrière, dit aussi SOP (Streaked Optical Pyrometer). Les chocs générés dans notre expérience ont une température de quelques eV et rayonnent donc dans le visible. L'émission associée au choc devient détectable uniquement quand le choc se propage dans la dernière couche de la cible qui est transparente (CH ou diamant). On enregistre donc l'émission du choc traversant cette dernière couche et on mesure ensuite l'intervalle de temps Δt que le choc met à la traverser, comme montré schématiquement sur la figure 2.21.

2.3.2.1 Montage expérimental

Le dispositif de la SOP consiste, comme l'indique la figure 2.2, en un ensemble de lentilles pour la reprise d'image, un filtre interférentiel et une caméra streak à balayage de fente couplée à une caméra CCD (Charge Coupled Device).

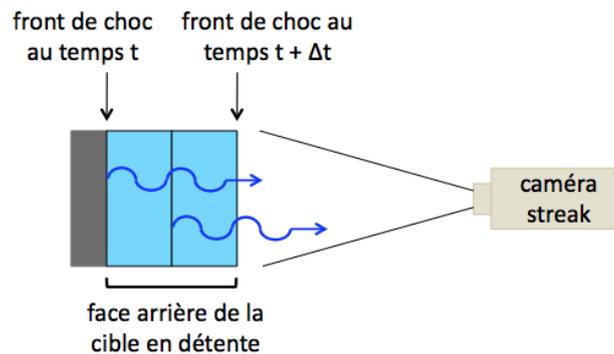


FIGURE 2.21: Schéma de principe de la SOP. On mesure le temps de transit du choc pour en déduire une vitesse moyenne.

2.3.2.2 Analyse des données brutes

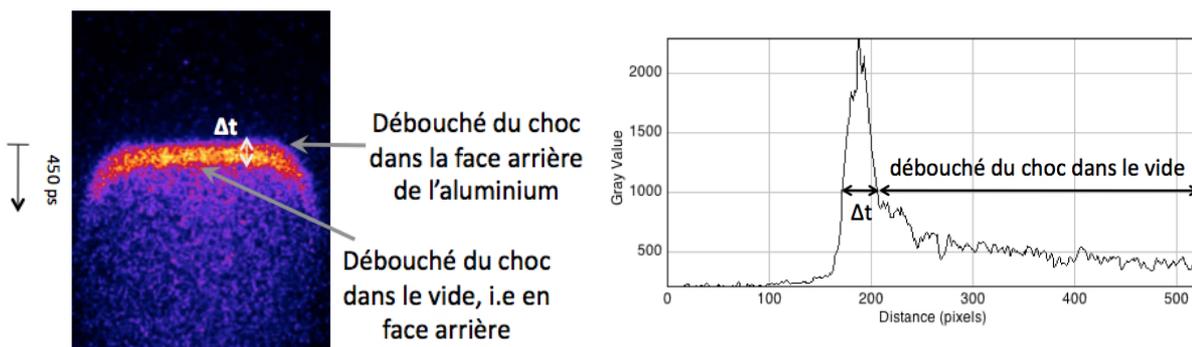


FIGURE 2.22: Image SOP typique à gauche et la coupe temporelle correspondante à droite.

La figure 2.22 est une image SOP typique obtenue lors de l'expérience. Le temps s'écoule de haut en bas. L'image peut être découpée en trois parties. Le haut de l'image est caractérisé par une intensité de l'émissivité reçue par la SOP quasi nulle, ce qui correspond à la face arrière de la cible froide avant le passage de l'onde de choc. Puis vient une bande de forte intensité qui correspond au passage du choc dans l'épaisseur de CH ou de diamant connue. Cette perturbation de la matière s'accompagne d'une soudaine augmentation de la température et d'un rayonnement enregistré par la SOP. Enfin, le bas de l'image montre une intensité faible et décroissante de l'émissivité qui indique la détente de la face arrière dans le vide après le passage du choc.

De la même façon qu'avec le VISAR, à partir des images expérimentales telles que la figure 2.22, nous allons en déduire le temps Δt mis par le choc pour parcourir la face arrière de la cible. La procédure reste similaire et elle est basée sur la coupe temporelle de l'image comme montré sur la figure 2.22.

2.3.3 Présentation des résultats

2.3.3.1 Vitesse du choc

Pour chaque tir laser nous avons donc (au mieux) trois images, deux images VISAR et une image SOP, pour déterminer la vitesse moyenne à partir de Δt et lorsque cela est possible la vitesse instantanée à partir du décalage de frange.

Nous avons regroupé les valeurs des vitesses moyennes déduites sur les deux graphiques suivants, selon la nature de la face arrière, et en fonction de l'énergie laser. Comme le montre

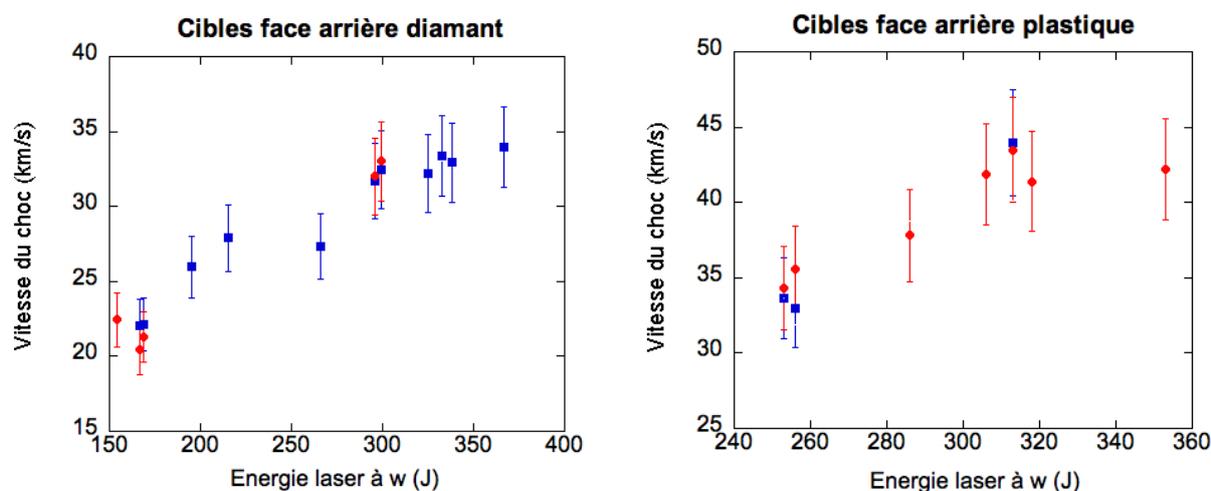


FIGURE 2.23: Vitesse du choc dans les cibles à face arrière en diamant à gauche et en plastique à droite. Les points rouges correspondent aux valeurs issues des VISAR et les valeurs en bleu de la SOP.

la figure 2.23, la vitesse du choc est comprise entre 20 et 34 km/s pour les cibles avec une face arrière en diamant et entre 32 et 42 km/s pour celles avec une face arrière en plastique. On peut remarquer que la vitesse du choc dans le plastique est plus importante que dans le diamant, en accord avec le fait que $Z_{diamant} > Z_{Al}$ alors que $Z_{Al} > Z_{CH}$. Sur ces graphiques, les barres d'erreur sur la vitesse de $\pm 8\%$ correspondent à l'erreur maximale qui prend en compte l'erreur faite sur la mesure de Δt , l'erreur introduite par la résolution de la caméra streak ou encore l'erreur sur l'épaisseur de la face arrière.

2.3.3.2 Simulations hydrodynamiques

L'objectif de ces diagnostics optiques est de donner une valeur de la densité et de la température. Pour cela, nous allons utiliser le code hydrodynamique 1D MULTI. Ce code nous permet de simuler l'évolution de notre cible multi couches après interaction avec le laser.

Pour chaque tir, la vitesse du choc dans la couche de plastique ou de diamant, la durée et la longueur d'onde de l'impulsion laser sont connues. On ajuste alors la valeur de l'intensité laser afin que la valeur de la vitesse déduite des images SOP et VISAR soit reproduite. L'intensité laser déduite des simulations hydrodynamiques est environ 30% plus faible que la valeur que

l'on peut estimer à partir des paramètres laser mesurés (énergie, taille de la tache focale et durée de l'impulsion). Cet écart s'explique par la perte d'énergie que subit le laser à cause de la lame de phase HPP.

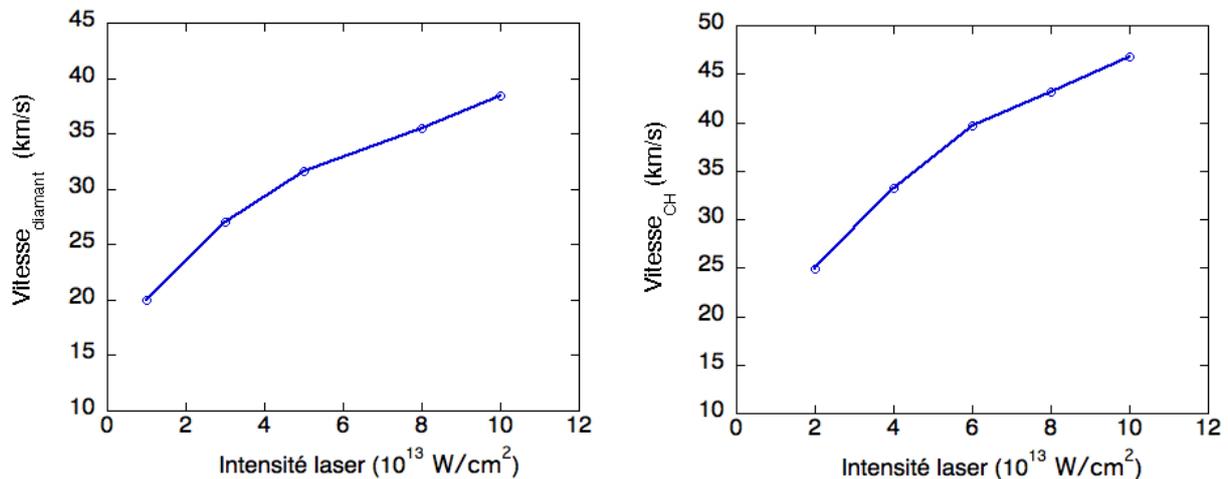


FIGURE 2.24: Vitesse de la face arrière, diamant à gauche et plastique à droite, en fonction de l'intensité laser déduite par les simulations MULTI.

Nous avons à présent tous les paramètres nécessaires pour réaliser les simulations hydrodynamiques afin de déduire les conditions en densité et température de l'échantillon d'aluminium sondé.

2.3.3.3 Conditions de densité et température

La figure 2.25 illustre l'ensemble des conditions de l'aluminium sondées lors de l'expérience et pour des intensités laser qui varient tir à tir (entre 1 et 8×10^{13} W/cm 2). Les valeurs correspondent à une moyenne spatiale sur l'ensemble de l'épaisseur de l'échantillon d'aluminium. Nous avons représenté les points par différentes couleurs selon leurs caractéristiques :

- points oranges : l'aluminium avant le passage du choc. Ces conditions correspondent à de l'aluminium légèrement préchauffé obtenu pour les délais les plus faibles, entre 30 et 430 ps.
- points rouges : la densité de l'aluminium est supérieure à la densité du solide et la température est élevée. Le délai entre les deux impulsions est compris entre 430 et 900 ps. Ce délai varie en raison des différentes intensités laser utilisées. Pour cette série de tirs, nous avons sondé l'aluminium rechoqué ainsi que l'aluminium juste après le passage de l'onde réfléchie.
- points verts : la densité de l'aluminium est inférieure à la densité du solide et la température reste relativement élevée. Le délai qui dépend de l'intensité laser est compris entre 1000 et 2500 ps. Ces points ont été obtenus avec les cibles CH/Al/CH.

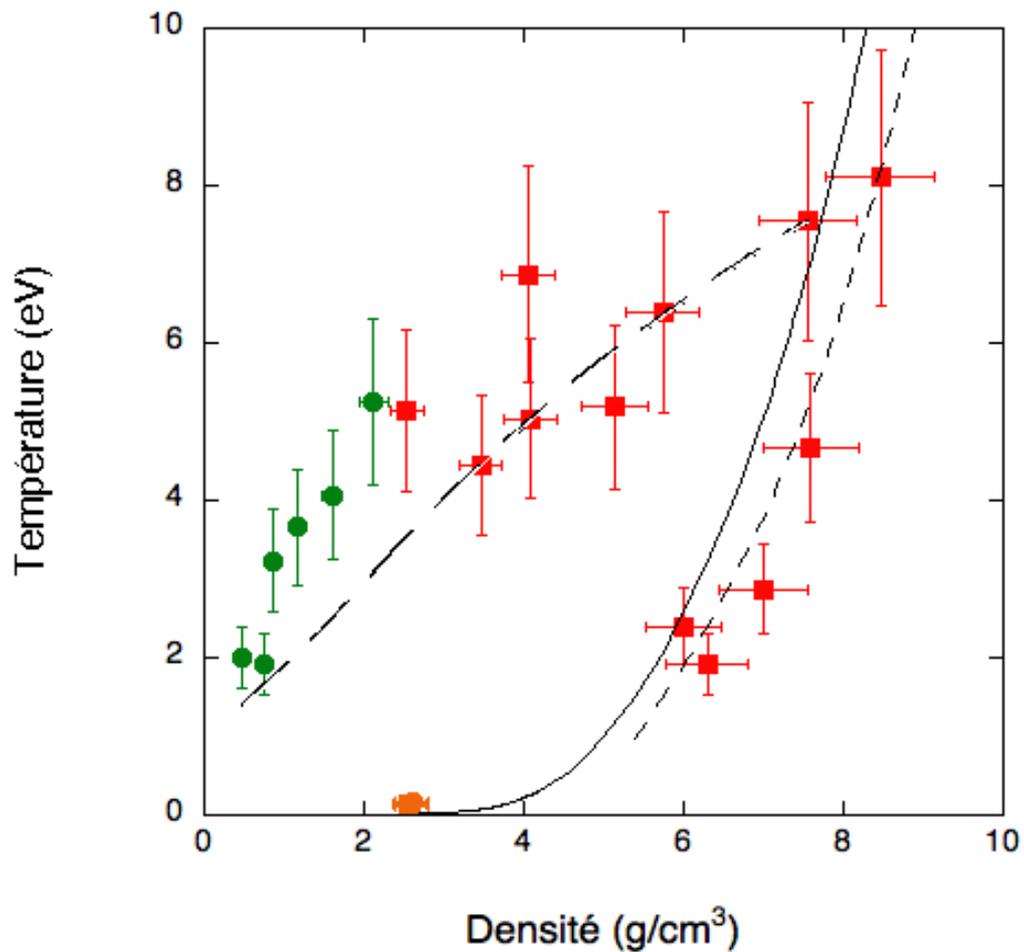


FIGURE 2.25: Ensemble des conditions expérimentales sondées de l'aluminium. En orange, les conditions avant le passage du choc, en rouge les conditions sous choc et en vert les conditions après le passage du choc. La courbe en traits pleins correspond à l'Hugoniot de l'aluminium, celle en petits pointillés à l'Hugoniot "rechoquée" et celle en grands pointillés à une isentrope de détente à partir d'un point fortement comprimé.

Comme nous l'avons expliqué, pour la partie de l'expérience dédiée aux conditions de compression élevée, nous sondons l'aluminium comprimé par le choc qui se réfléchit à l'interface avec le diamant. Nous avons donc aussi représenté sur ce graphique, en trait plein la courbe d'Hugoniot de l'aluminium solide et en traits pointillés fins la courbe de l'Hugoniot qu'on peut appeler "rechoquée", qui correspond aux conditions de l'aluminium, déjà sous choc, à nouveau comprimé par l'onde réfléchie lors du passage à l'interface avec le diamant. A partir des Hugoniots principales de l'aluminium et du diamant, issues des tables SESAME, et par la continuité de la pression et de la vitesse fluide à l'interface, on déduit les conditions de l'aluminium traversé par le choc réfléchi à l'interface avec le diamant. Une isentrope de détente est aussi représentée en grands pointillés. Elle a pour origine un point fortement comprimé. Elle est donc représentative d'une intensité laser donnée.

Les figures 2.26 et 2.27 montrent les profils de densité et de température dans l'épaisseur de l'aluminium, issus des simulations hydrodynamiques. Les profils de la figure 2.26 correspondent à un point expérimental rouge (i.e. rechoqué) tandis que ceux de la figure 2.27 correspondent à un point vert (i.e. en détente). On s'assure numériquement que les profils de densité et de température sont uniformes dans toute l'épaisseur de l'aluminium, ce qui témoigne de l'uniformité du choc dans sa direction de propagation.

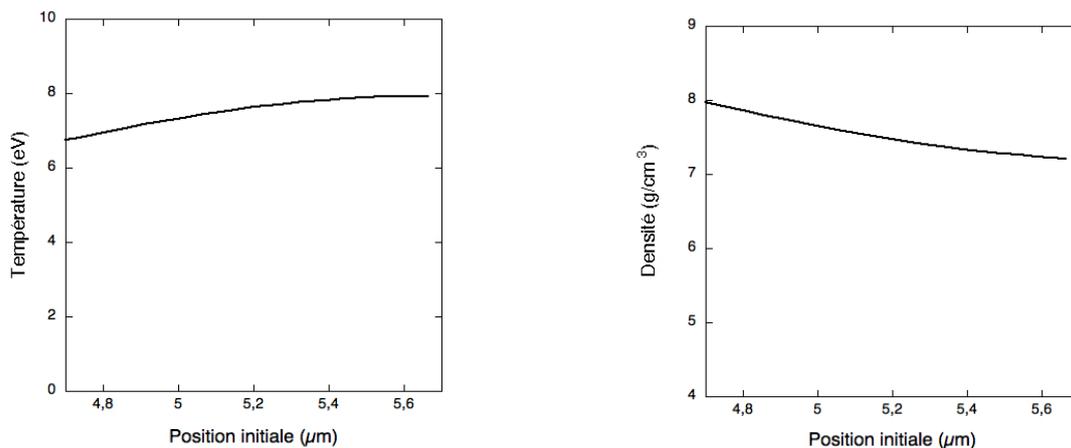


FIGURE 2.26: Profils de densité et de température dans l'épaisseur d'aluminium pour un tir "en compression".

2.3.3.4 Incertitudes sur les valeurs de ρ et T

Les barres d'erreur représentent l'ensemble des incertitudes sur les valeurs de ρ et T relevées lors de l'analyse. Nous allons les détailler :

- erreur sur l'épaisseur du diamant : cette incertitude est de $\pm 0.1 \mu\text{m}$.
- erreur sur la vitesse de balayage de la caméra streak ($< 1\%$).

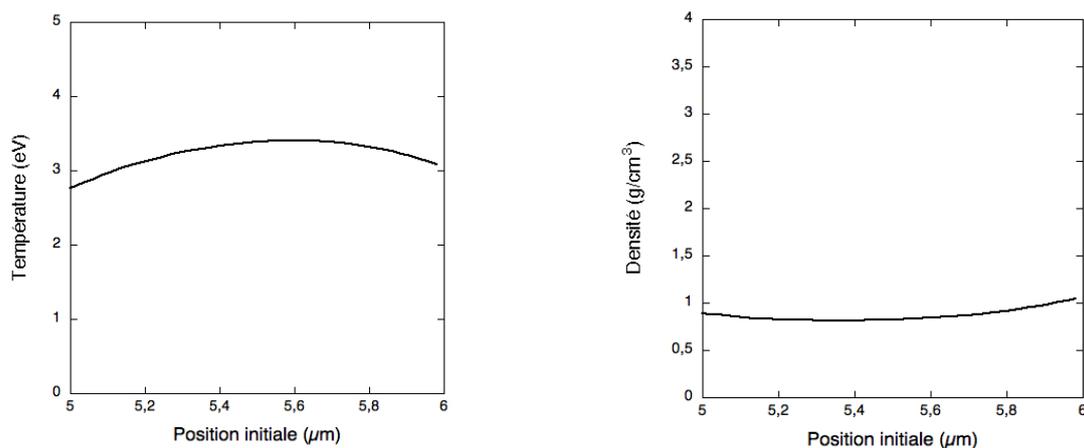


FIGURE 2.27: Profils de densité et de température dans l'épaisseur d'aluminium pour un tir "en détente".

- erreur sur la mesure de Δt sur les images VISAR et/ou SOP. L'erreur sur la mesure de Δt est estimée à environ 10 pixels, due à la qualité des images. L'erreur sur la vitesse ne dépasse pas 8%. Dans le cas où le décalage de frange est exploitable, cette erreur se réduit à 5%.
- erreur sur l'intensité laser : l'intensité laser est déduite de la valeur de la vitesse par les simulations hydrodynamiques. A partir de l'erreur de la vitesse, on peut estimer l'erreur sur l'intensité laser. Cette erreur se répercute sur les profils de densité et de température.
- erreur sur le délai entre les deux impulsions laser : lors de l'expérience, l'incertitude sur le délai entre les deux impulsions est de ± 25 ps. Pour estimer alors l'erreur sur la valeur de ρ et T , on effectue les simulations à $t=t_{délai}$, $t=t_{délai} + \delta t$ et $t=t_{délai} - \delta t$.

En définitive, l'erreur totale faite sur la densité ne dépasse pas 8% et 20 % pour la température. C'est ce que les barres d'erreur représentent sur la figure 2.25.

2.3.3.5 Sensibilité des résultats aux équations d'états

La déduction des conditions (ρ, T) peut paraître délicate car elle repose sur les équations d'état utilisées lors des simulations hydrodynamiques. Justifions alors leur usage.

Nous avons utilisé la table SESAME 3717 pour l'aluminium. Cette table a été largement validée par des expériences de choc [113] [114] [88] [3]. Les données de cette table sont également en bon accord avec le modèle QEOS [92] comme le montre la figure 2.28, où sont représentés les profils de densité et de température sous compression dans l'épaisseur d'aluminium, calculés avec une table SESAME et le modèle QEOS et à deux instants différents.

Pour les conditions de l'aluminium en détente, la table SESAME a été validée par des calculs *ab initio* réalisés dans des conditions similaires [82]. Pour ces conditions en détente, nous avons testé la sensibilité des valeurs de ρ et T de l'aluminium selon la table SESAME utilisée.

La figure 2.29 montre les profils de densité et de température dans l'épaisseur de l'aluminium pour des calculs utilisant la table SESAME 3717 et la table 3720. Il apparaît que la densité est très peu modifiée tandis que la valeur de la température est modifiée d'environ 10%, ce qui reste un écart très raisonnable.

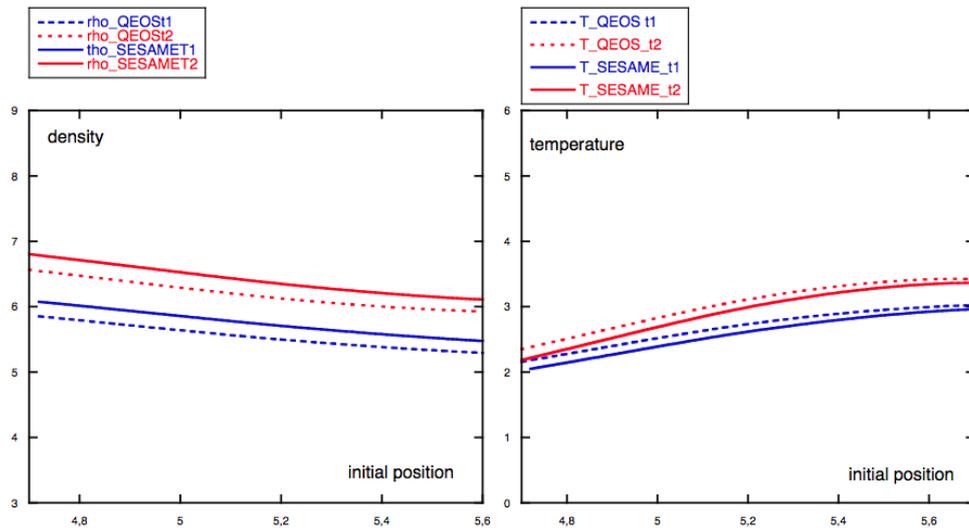


FIGURE 2.28: Profils de densité et température dans l'aluminium calculés avec une table SESAME et un modèle QEOS et à deux instants différents.

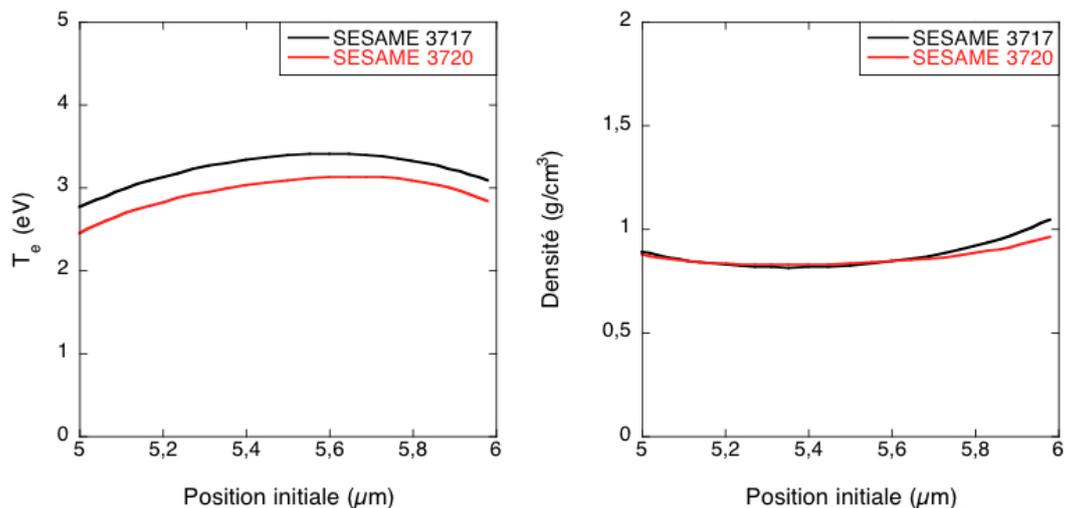


FIGURE 2.29: Influence de la table SESAME de l'aluminium utilisée sur les profils de densité et de température.

Pour le diamant, la table SESAME 7830 a été utilisée et la table SESAME 7592 pour le plastique. Des tests similaires ont été réalisés mettant en évidence une sensibilité faible à la table d'équation d'état utilisée, l'écart est de $\pm 5\%$ sur la densité et la température.

2.3.4 Diagnostic X : le spectromètre d'absorption

Dans la partie précédente, on a vu comment contrôler la densité et la température de l'aluminium comprimé par un choc laser. L'objectif de l'expérience est d'étudier la structure atomique et électronique, à l'échelle microscopique. Pour cela, il nous faut utiliser un diagnostic capable de sonder la matière dense en volume et de donner des informations directes sur la structure. Cela exclue alors bien évidemment les diagnostics optiques classiques, en imposant un diagnostic basé sur du rayonnement X. Le diagnostic utilisé et bien adapté est celui de spectroscopie d'absorption X.

Nous allons décrire le dispositif expérimental mis en place lors de l'expérience, puis nous détaillerons la méthode avec laquelle les données ont été traitées et analysées. Enfin, nous montrerons les spectres expérimentaux obtenus.

2.3.4.1 Dispositif expérimental

Le diagnostic de spectrométrie utilisé dans notre expérience a été très largement étudié et optimisé dans le travail de thèse de Marion Harmand [48] ainsi que dans [70]. Ce diagnostic de spectroscopie est composé d'une source X, dont le choix et l'optimisation ont été discutés précédemment, et de deux cristaux KAP coniques.

Le cristal noté KAP 1 sur la figure 2.30 est appelé le cristal de référence et le cristal noté KAP 2 est dit en transmission. En effet, l'échantillon à sonder est placé sur le trajet du second cristal pour mesurer son spectre de transmission alors que le cristal de référence mesure directement le spectre émis par la source X. On connaît alors à chaque tir l'intensité incidente qui arrive sur l'échantillon. Cette configuration à deux cristaux permet donc de s'affranchir des fluctuations de la source X à chaque tir. La source X est créée lors de l'interaction entre le laser

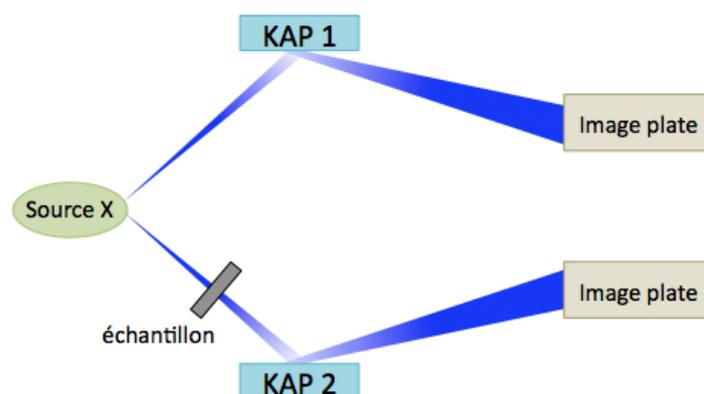


FIGURE 2.30: Schéma de principe du spectromètre à deux cristaux, vue de haut.

picoseconde et la cible secondaire de Dysprosium. Cette source X est supposée isotrope. Une partie des rayons X créés va venir sonder la cible principale et les photons transmis sont ensuite dispersés spectralement par le cristal KAP 2. Une autre partie est directement dispersée par le

cristal KAP 1. Enfin, chaque faisceau de photons dispersé par les cristaux est enregistré par une image plate.

Le montage expérimental comporte une particularité, déjà utilisée dans d'autres expériences comme dans [6] comme le montre la figure 2.31 : les images plates (IP), qui font office de détecteurs, ne sont pas situées dans le plan focal des cristaux, mais après. Cela permet d'obtenir, en plus de la dispersion spectrale introduite par le cristal lui-même, une résolution spatiale : l'échantillon d'aluminium se retrouve alors en quelque sorte projeté sur l'image plate. La dispersion spatiale est projetée sur un axe transverse à la dispersion spectrale. D'autre part, cette défocalisation permet d'enregistrer des images avec un grandissement γ défini par : $\gamma = -D/d$, où D est la distance entre le plan focal et le détecteur et d la distance entre la source X et l'échantillon. Dans notre cas, le grandissement est de : $\gamma = -20 \text{ mm} / 5 \text{ mm} = -4$.

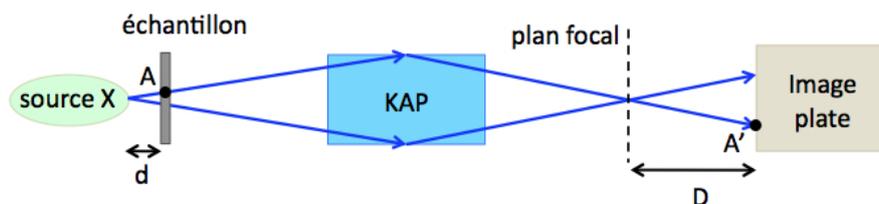


FIGURE 2.31: L'image plate n'est pas située dans le plan focal du cristal, ce qui permet d'avoir une résolution spatiale sur les spectres expérimentaux.

Les cristaux utilisés sont du même type que ceux présentés par Lévy *et al.* [70] et ont également été finement étudiés et caractérisés dans la thèse de Marion Harmand [48] pour vérifier qu'ils sont bien adaptés à l'étude du flanc-K de l'aluminium. Il s'agit de cristaux de KAP (potassium acide phthalate) de courbure tronconique, c'est-à-dire que le cristal est taillé sur un cône dont le sommet se situe sur le plan focal du cristal. Cette géométrie permet de focaliser le spectre le long d'un axe perpendiculaire à l'axe de détection.

Enfin quelques éléments importants ne sont pas représentés sur les divers schémas du set-up :

- un blindage de 3 mm de plomb est disposé autour des détecteurs pour limiter les diffusions éventuelles de la source X sur les IP.
- une feuille de polypropylène de $4\mu\text{m}$ est placée sur chaque cristal pour les protéger d'éventuels débris de la cible. La transmission de ce film est estimée à 80 - 85% dans notre domaine d'énergie, ce qui ne modifie pas sensiblement le signal collecté.
- des filtres de $15\mu\text{m}$ de beryllium sont placés devant chaque IP pour limiter le bruit sur les détecteurs en éliminant les contributions parasites du rayonnement telles que le rayonnement visible ou XUV et en ne laissant passer que le rayonnement X (la transmission est d'environ 0.65).

2.3.4.2 Méthodologie

Nous avons vu précédemment qu'on cherchait à obtenir l'absorption de l'échantillon d'aluminium sous choc mais, en pratique, c'est le signal total transmis par la cible qui est mesuré. Nous allons présenter la méthode utilisée pour déduire des données expérimentales enregistrées sur les IP, les spectres d'absorption expérimentaux de l'aluminium. Cette méthode a été élaborée à partir du protocole décrit par Lévy et al. [70] puis raffinée à notre cas. En effet, dans cet article la cible était une feuille simple d'aluminium alors que nous avons une cible complexe composée de plusieurs matériaux différents.

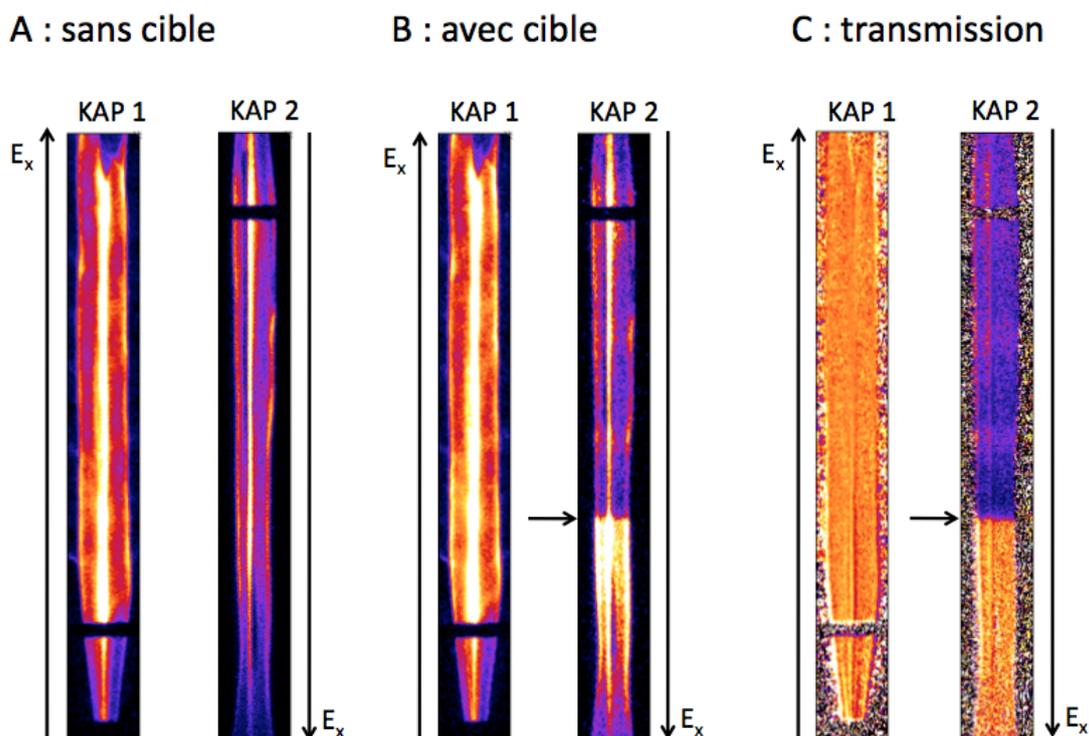


FIGURE 2.32: Les séries A et B sont des images du spectromètre obtenues sans cible principale pour la série A, avec cible pour la série B. La série C est le résultat de la division de la série B par la série A, pour le même cristal. Les deux flèches sur les images B KAP 2 et C KAP 2 indiquent le flanc-K sur le spectre.

Pour chaque tir, deux images sont enregistrées, une par cristal. La figure 2.32 présente trois séries d'images : la série A montre les images enregistrées lors d'un tir sans cible principale, la série B montre les images prises lors d'un tir avec cible et la série C montre les images qui correspondent à la division des images A par les images B, pour le même cristal. Par cette opération, les images C sont corrigées des défauts des cristaux mais pas des fluctuations de la source X. Pour y remédier, il faut diviser l'image KAP 2 par l'image KAP 1 afin d'obtenir la transmission absolue de la cible.

Le nombre de photons N_{ij} détecté sur l'IP j et collecté par le cristal i s'exprime par :

$$N_{ij} = R_i S_j T_{ij} \quad (2.27)$$

avec R_i qui inclut la réflectivité spatiale du cristal i et l'angle solide de détection, S_j est le signal de la source X pour ce tir et T_{ij} le signal transmis de la cible par le cristal i .

On adoptera la convention :

- $i = 1$ correspond au cristal de référence et $i = 2$ au cristal en transmission.
- $j = 1$ correspond au signal sans échantillon et $j = 2$ au signal qui est passé à travers l'échantillon

A partir de cette convention, la transmission de la cible est notée T_{22} et s'écrit :

$$T_{cible} = T_{22} = \frac{N_{22}/N_{21}}{N_{12}/N_{11}}. \quad (2.28)$$

Le numérateur correspond au spectre corrigé des défauts du cristal, c'est-à-dire l'image KAP 2 de la série C sur la figure 2.32, et le dénominateur correspond à la correction des fluctuations de la source X, c'est-à-dire l'image KAP 1 de la série C.

La transmission totale de la cible $T_{cible}(E)$ mesurée expérimentalement s'écrit en fonction de la transmission de chaque couche qui compose la cible :

$$T_{cible} = T_{CH} T_{Al} T_{diamant} \quad (2.29)$$

ou :

$$T_{cible} = T_{CH} T_{Al} T_{CH} \quad (2.30)$$

On en déduit alors T_{Al} , à partir de T_{CH} et $T_{diamant}$ qui sont tabulées. De plus, T_{CH} et $T_{diamant}$ sont des spectres très plats dans la gamme spectrale considérée et donc leur contribution se limite à un offset de l'ensemble du spectre d'absorption.

D'autre part le signal transmis de l'Al s'exprime par : $T_{Al} = e^{-\mu_{Al} d_{Al}}$ où μ est l'absorption linéique et d l'épaisseur effective de l'échantillon étudié, c'est-à-dire en prenant compte de l'angle entre la source X et l'échantillon.

L'absorption linéique de l'aluminium s'écrit alors :

$$\mu_{Al}(E) = -\frac{1}{d_{Al}} \ln(T_{Al}(E)) \quad (2.31)$$

$$\mu_{Al}(E) = -\frac{1}{d_{Al}} \ln(T_{cible}) + \frac{1}{d_{Al}} \ln(T_{CH} T_{diamant}) \quad (2.32)$$

ou :

$$\mu_{Al}(E) = -\frac{1}{d_{Al}} \ln(T_{cible}) + \frac{2}{d_{Al}} \ln(T_{CH}) \quad (2.33)$$

A partir des images enregistrées, voici les étapes pour obtenir le spectre d'absorption de

l'aluminium :

- tir de référence sans cible principale et avec une cible secondaire de Dy pour enregistrer une référence de la source X.
- tir laser avec une cible principale et une source X de Dy.
- tir de calibration sans cible principale et avec une cible d'Al comme cible secondaire. La calibration spectrale des images est réalisée à partir de raies connues de l'Al. Nous avons utilisé la raie He- α , la raie d'intercombinaison et le flanc-K pour l'Al. Puis les pixels des images sont convertis en eV.
- à partir de tirs réalisés avec une cible principale seule et sans source X, détermination de la forme et de l'intensité du signal parasite issu du plasma de couronne puis soustraction sur les images.

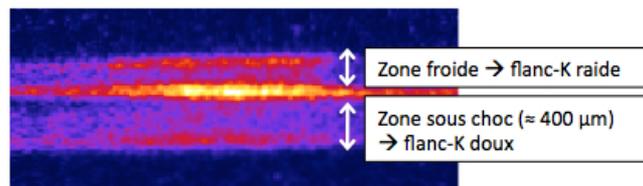


FIGURE 2.33: Zoom sur une image brute en transmission : le flanc est plus raide sur la partie supérieure du spectre par rapport à la zone située en-dessous. Cette image correspond à une cible CH/Al/diamant pour une intensité laser de 1.85×10^{13} W/cm² et un délai de 600 ps.

La figure 2.33 montre une image du spectromètre en transmission obtenue avec une cible CH/Al/diamant. On peut observer qu'une partie du spectre de la cible présente un flanc-K très raide, ce qui laisse penser que la cible est froide, alors que l'autre partie a un flanc adouci comme pour la matière chauffée. La partie n'est pas parfaitement centrée avec la zone sous choc. On sélectionne alors une partie de la zone choquée de la cible pour la suite. La résolution spectrale des images obtenues est de 2.5 eV à mi-hauteur et la résolution spatiale est de 35 μm . La résolution spatiale est déduite grâce à un fil placé dans l'enceinte et la résolution spectrale à partir du front de montée du flanc-K de l'aluminium froid mesuré.

2.3.4.3 Spectres expérimentaux

Voici les spectres expérimentaux obtenus lors de l'expérience. Sur les figures 2.34, 2.35 et 2.36, les spectres ont été normalisés à 1 loin du flanc-K vers les hautes énergies et ont été décalés de 0.5 entre eux pour plus de lisibilité. Les conditions de densité et température indiquées dans les légendes correspondent aux conditions déduites des images VISAR et SOP par les simulations hydrodynamiques pour le tir correspondant.

La figure 2.34 montre les spectres pour des cibles avec une face arrière en diamant et pour une énergie laser d'environ 175 J. Le délai entre les deux impulsions laser varie de bas en haut de 200 à 800 ps.

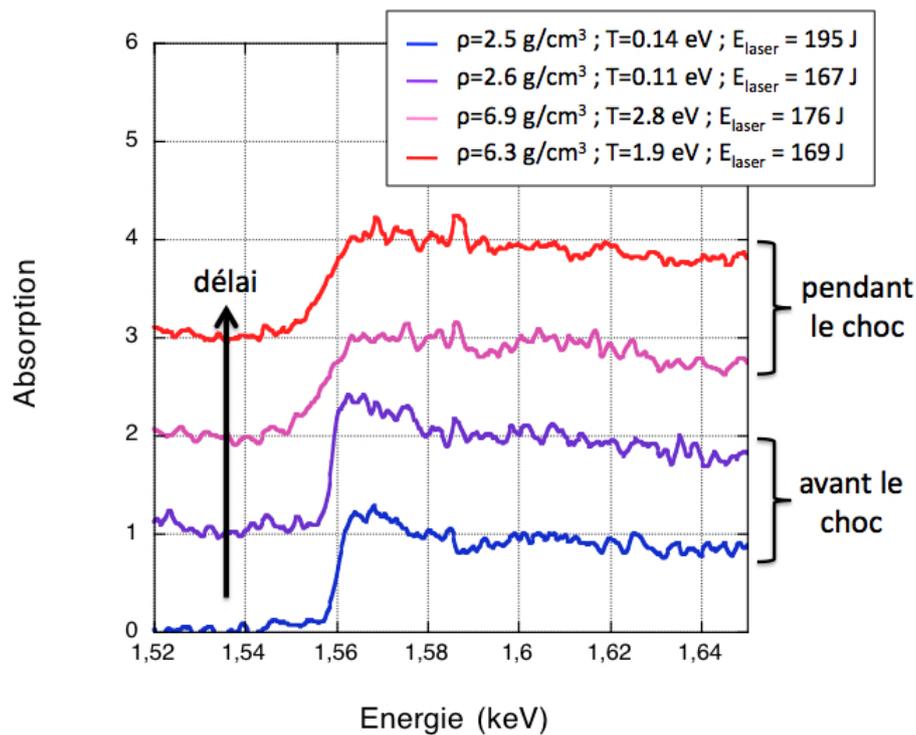


FIGURE 2.34: Spectres obtenus pour des cibles avec une face arrière en diamant et pour des énergies laser basses. Le délai varie de 200 à 800 ps.

La figure 2.35 montre les spectres pour des cibles avec face arrière en diamant mais pour des énergies laser plus élevées, de l'ordre de 300 J, et pour des délais compris entre 300 et 900 ps de bas en haut.

A première vue, on constate que sur les figures 2.34 et 2.35, plus la température et la densité augmentent, plus la pente du flanc diminue et plus le bas du flanc se décale vers les basses énergies. Nous verrons dans le chapitre 4 quel rôle jouent précisément la densité et la température sur l'allure des spectres d'absorption.

Enfin la figure 2.36 montre les spectres pour des cibles avec une couche en CH en face arrière et un délai entre les deux impulsions laser assez long : il est compris entre 800 et 2500 ps. La pente du flanc se raidit et le pied du flanc se décale bien vers les hautes énergies lorsque l'aluminium devient moins dense et moins chaud. On constate aussi la formation progressive d'une structure sur le spectre, juste après le flanc, lorsque la densité et la température diminuent. Nous verrons dans le chapitre 5 les causes de son apparition et sa signification.

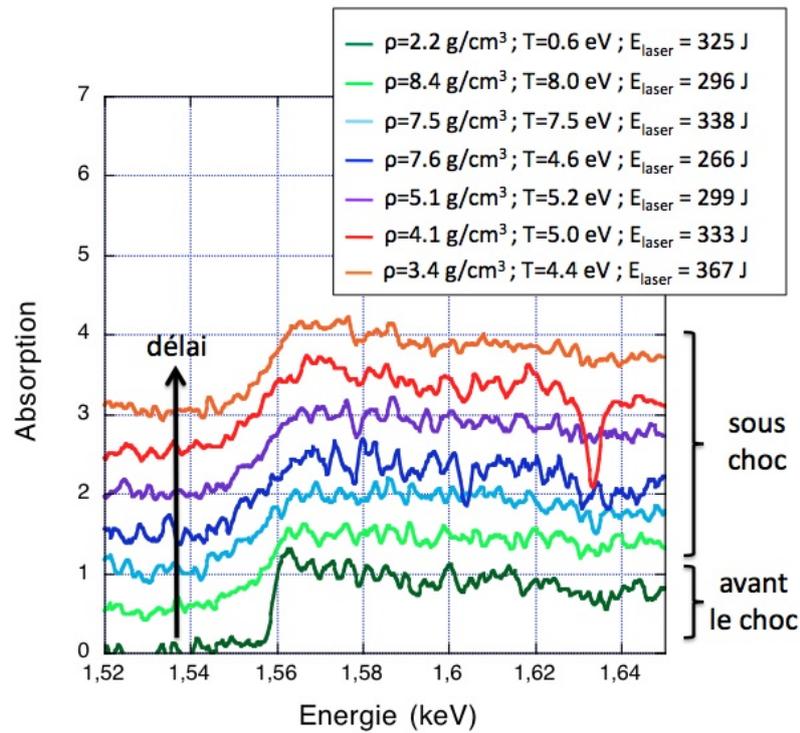


FIGURE 2.35: Spectres obtenus pour des cibles avec une face arrière en diamant et pour des énergies laser élevées. Le délai varie de 300 à 900 ps.

2.4 Conclusion

Expérimentalement, nous avons réussi à produire un plasma dans les conditions de la WDM et, à partir de diagnostics optiques, à en déduire ses conditions de densité et de température. Nous avons alors constaté l'étendue du diagramme de phase que nous avons exploré : les densités sont comprises entre $0.2\rho_0$ et $3\rho_0$ et les températures ont atteint jusqu'à environ 8 eV. D'autre part, le diagnostic de spectroscopie X nous a permis d'obtenir les spectres d'absorption correspondants.

A la suite de cette expérience, nous avons voulu comparer les spectres obtenus avec des spectres d'absorption issus de calculs *ab initio*. C'est ce que nous allons présenter dans le chapitre suivant.

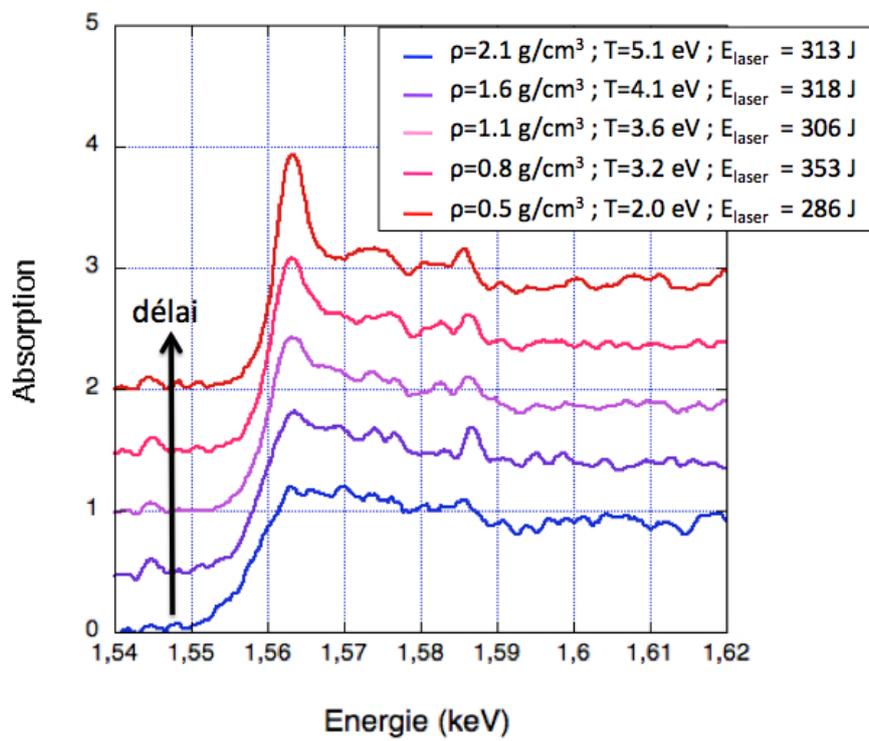


FIGURE 2.36: Spectres obtenus pour des cibles avec une face arrière en CH. Le délai varie de 800 à 2500 ps.

Chapitre 3

Description d'un plasma dense par la dynamique moléculaire *ab initio*

Sommaire

| | | |
|------------|---|------------|
| 3.1 | Description d'un plasma dense | 78 |
| 3.1.1 | Description du problème | 78 |
| 3.1.2 | Approximation de Born-Oppenheimer | 79 |
| 3.1.3 | Théorie de la Fonctionnelle de la Densité | 81 |
| 3.2 | Résolution numérique | 87 |
| 3.2.1 | Les bases d'ondes planes | 87 |
| 3.2.2 | La dynamique moléculaire quantique | 90 |
| 3.2.3 | L'ensemble isocinétique | 92 |
| 3.3 | Les pseudopotentiels | 93 |
| 3.3.1 | Généralités | 93 |
| 3.3.2 | Formulation d'un pseudopotentiel | 95 |
| 3.3.3 | La méthode PAW | 96 |
| 3.3.4 | Construction d'un pseudopotentiel | 99 |
| 3.4 | Calcul <i>ab initio</i> de spectres d'absorption XANES | 104 |
| 3.4.1 | La théorie de la réponse linéaire et la formule de Kubo-Greenwood | 105 |
| 3.4.2 | Propriétés de transport | 107 |
| 3.4.3 | XANES dans le formalisme PAW | 108 |
| 3.4.4 | Modèle d'impureté | 111 |

Un des objectifs de cette thèse est de tester les modèles théoriques qui décrivent la WDM dans le cas de l'aluminium qui est un métal simple. Le modèle théorique considéré est basé sur des calculs dits *ab initio*. Ces calculs quantiques permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sur une large gamme de température et de densité sans introduire de paramètre ajusté sur des données expérimentales. Il est possible d'appliquer ces calculs de premiers principes pour des systèmes de plus en plus étendus amenant ainsi une précision croissante et l'accès à des phénomènes de plus en plus complexes. Des grandeurs aussi diverses que les propriétés thermodynamiques, les coefficients élastiques, les propriétés de transport, les conductivités ou les spectres d'absorption peuvent être déduits de ces calculs de manière cohérente. L'absence de paramètres empiriques, au-delà de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) elle-même, fait potentiellement de cette méthode un outil prédictif permettant l'étude du comportement de la matière dans des états extrêmes inaccessibles à l'expérience. Ceci est, par exemple, fondamental pour l'étude des intérieurs planétaires ou pour la fusion par confinement inertiel. Cette méthode a été récemment utilisée pour décrire les propriétés de l'hydrogène et de l'hélium pour l'ensemble des conditions thermodynamiques pertinentes pour ces deux applications [24] [134].

Cette méthode a été initialement développée pour étudier des systèmes à conditions normales de température et de densité. Malgré son application de plus en plus courante à l'étude de la matière en conditions extrêmes, il reste indispensable de valider la pertinence de cette approche dans ce régime à l'aide d'expériences de plus en plus contraignantes et sur des domaines de plus en plus étendus. Cette thèse, qui s'intéresse à la comparaison des spectres d'absorption expérimentaux avec les spectres obtenus par des calculs *ab initio* pour des densités jusqu'à trois fois la densité solide et des températures de quelques eV, s'inscrit dans ce cadre.

Dans ce chapitre, nous allons reprendre les grands principes régissant ces calculs *ab initio*. Ces calculs permettent de décrire l'interaction entre plusieurs atomes d'aluminium pour les conditions de densités et de températures rencontrées dans l'expérience décrite dans le chapitre précédent. Nous allons ensuite détailler le modèle d'absorption X développé pour le calcul des spectres XANES. Ce modèle s'appuie sur l'utilisation de pseudopotentiels élaborés spécifiquement pour décrire le phénomène d'absorption. Nous allons passer en revue les différentes approximations utilisées et leur influence sur le calcul des spectres XANES dans les deux régimes, compression et détente, explorés dans ce travail.

3.1 Description d'un plasma dense

3.1.1 Description du problème

La description la plus élémentaire de la matière, que ce soit dans un état solide, liquide ou dans un état plasma dense, demande la résolution de manière quantique d'un problème à N corps. Cela signifie déterminer l'hamiltonien d'un système composé de noyaux et d'électrons en prenant en compte toutes les interactions, quelles soient entre deux espèces de particules ou au sein d'une même espèce.

Obtenir l'ensemble des propriétés d'un système revient à trouver $|\psi\rangle$, la fonction d'onde totale du système qui résout l'équation de Schrödinger $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, avec E la valeur propre de l'hamiltonien H . Considérons un système constitué 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 ($1 \leq l \leq N_e$). L'hamiltonien du système s'écrit :

$$H = \sum_{k=1}^{N_i} \frac{p_k^2}{2M_k} + \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{k' < k} \frac{Z_k Z_{k'} e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'}|} + \sum_{l=1}^{N_e} \frac{p_l^2}{2m_l} + \sum_{l=1}^{N_e} \sum_{l' < l} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l'}|} + \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{l=1}^{N_e} \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_l|} \quad (3.1)$$

où \mathbf{R}_k et \mathbf{r}_l sont les opérateurs position des noyaux et des électrons. Le système est supposé électriquement neutre, ce qui implique : $\sum_k Z_k = N_e$.

La résolution numérique de ce problème demande de procéder à plusieurs approximations. Pour un système macroscopique, N est considérable. Il faut donc dans un premier temps, réduire le nombre de particules à prendre en considération tout en gardant une taille représentative du système à étudier. Comme nous le verrons plus loin, ceci peut être obtenu en utilisant une boîte de simulation avec des conditions périodiques dans les trois dimensions. Même avec un nombre réduit de particules, la résolution exacte de ce problème de plusieurs particules chargées en interaction n'est pas possible. Ceci est communément appelé le problème à N corps. Prendre en compte de la manière la plus précise possible l'interaction électron - électron est l'un des grands challenges que l'on retrouve en physique atomique, en chimie ou encore pour l'étude de la matière condensée. L'enjeu de la théorie de la fonctionnelle de la densité est d'offrir une méthode numériquement efficace pour prendre en compte cet effet tout en gardant une description quantique des électrons.

En effet, pour le cas d'un plasma dense d'aluminium qui nous intéresse ici, les électrons doivent être décrits de manière quantique alors qu'une description classique suffit pour les ions. Ceci s'explique en considérant le rapport des longueurs d'onde de de Broglie, $\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}$, des électrons et des ions avec la distance interatomique moyenne aux densités considérées. Pour l'aluminium à une densité de $3\rho_0$, avec ρ_0 la densité du solide, la distance interatomique moyenne est de $a = 2.8 \text{ \AA}$. Si on considère maintenant une température caractéristique de 5 eV, les longueurs d'onde de de Broglie pour les électrons et les ions sont respectivement de $\lambda_i \sim 10^{-14} \text{ \AA}$ et $\lambda_e \sim 10^2 \text{ \AA}$. Nous voyons donc que les effets quantiques sont négligeables pour les ions. Nous allons maintenant voir que le rapport des masses entre les ions et les électrons permet de découpler la dynamique des ions de celle des électrons. Il s'agit de l'approximation adiabatique dite de Born-Oppenheimer.

3.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer part du constat que les noyaux ont une masse beaucoup plus grande que celle des électrons, $m_{proton} = 1836 m_e$. En estimant que le mouvement des ions est beaucoup plus lent que celui des électrons, le mouvement des électrons et des ions peuvent être découplés. L'hamiltonien total, équation 3.1, peut être séparé en deux contribu-

tions :

$$H = H_e + H_i \quad (3.2)$$

avec H_i qui ne dépend que de la position des noyaux,

$$H_i = \sum_{k=1}^{N_i} \frac{p_k^2}{2M_k} + \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{k' < k} \frac{Z_k Z_{k'} e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'}|} \quad (3.3)$$

et H_e qui dépend de la position des électrons et des ions :

$$H_e = \sum_{l=1}^{N_e} \frac{p_l^2}{2m_l} + \sum_{l=1}^{N_e} \sum_{l' < l} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l'}|} + \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{l=1}^{N_e} \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_l|}. \quad (3.4)$$

Le dernier terme de l'équation 3.4 couple le mouvement des électrons et celui des ions.

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste alors à chercher des fonctions d'onde propres de l'hamiltonien H de la forme $|\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle = |\Phi(\mathbf{R})\rangle \otimes |\phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle$, où $|\phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle$ est une fonction d'onde propre du hamiltonien H_e . Cela revient à considérer que la fonction d'onde électronique totale dépend de la position des noyaux et que les électrons répondent instantanément au mouvement des noyaux. On note ϵ la valeur propre de H_e associée à la fonction d'onde propre $|\phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle$. En introduisant cette solution dans le hamiltonien total, équation (3.2), et en négligeant l'effet de l'opérateur $\sum_{k=1}^{N_i} \frac{p_k^2}{2M_k}$ sur $|\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle$, la fonction d'onde propre $|\Phi(\mathbf{R})\rangle$ vérifie alors :

$$[K(\mathbf{R}) + V(\mathbf{R}) + \epsilon(\mathbf{R})] |\Phi(\mathbf{R})\rangle = E |\Phi(\mathbf{R})\rangle \quad (3.5)$$

où

$$K(\mathbf{R}) = - \sum_{k=1}^{N_i} \frac{\hbar^2}{2M_k} \Delta_{\mathbf{R}_k} \equiv \sum_{l=1}^{N_e} \frac{p_l^2}{2m_l} \quad (3.6)$$

et

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{k=1}^{N_i} N_i \sum_{k < k'} \frac{Z_k Z_{k'} e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'}|}. \quad (3.7)$$

Nous notons que le potentiel d'interaction entre les noyaux est un potentiel effectif qui prend en compte l'écrantage dû au fluide électronique.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, le problème est séparé en deux parties distinctes. Il faut, dans un premier temps, résoudre le problème quantique à N_e électrons pour une position donnée des N_i noyaux. Cette solution de l'hamiltonien électronique va alors permettre d'obtenir le potentiel d'interaction entre les ions. Une fois ce potentiel connu, il est alors possible de déterminer la fonction de partition du système ionique. Cette seconde étape peut être effectuée en utilisant par exemple des méthodes de dynamique moléculaire, comme nous le ferons dans notre étude, ou des méthodes dites Monte-Carlo. Ces deux étapes permettent alors d'obtenir l'ensemble des propriétés thermodynamique du système.

Nous allons donc maintenant présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité qui va nous permettre d'obtenir la solution de l'hamiltonien électronique pour un système de N par-

ticules. Nous allons voir que cette théorie se fonde sur l'approximation des électrons indépendants.

3.1.3 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 et Fermi [36]. Ils calculèrent l'énergie d'un atome en exprimant l'énergie cinétique comme une fonctionnelle de la densité. Cette fonctionnelle correspondait à celle d'un gaz d'électrons sans interaction avec une densité égale à la densité locale en tout point. Les effets d'échange et de corrélation entre les électrons étaient négligés. En 1928, Dirac ajoute le terme d'échange prédit par Hartree. Dans cette forme la plus simple, la théorie de la fonctionnelle de la densité énoncée par Thomas et Fermi revient à remplacer la résolution de l'équation de Schrödinger à N corps pour les $3N$ degrés de libertés des N électrons par la résolution d'une seule équation pour la densité. Cette simplification du problème à N corps est à l'origine du succès de cette approche. La formulation de Thomas - Fermi s'appuie toutefois sur des approximations trop simples et ne permet pas de décrire, par exemple, les orbitales atomiques ou les liaisons moléculaires. La formulation moderne de la DFT, s'appuyant sur le théorème d'Hohenberg et Kohn, consiste à généraliser cette idée afin d'obtenir une théorie exacte du problème à N corps.

3.1.3.1 Théorème d'Hohenberg et Kohn

Reprenons l'hamiltonien H_e , équation 3.4. Cet hamiltonien peut être écrit en unités atomiques sous la forme :

$$\begin{aligned}
 H_e &= K + U + \sum_{l=1}^{N_e} V_{ext}(\mathbf{r}_l), \\
 K &= \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{N_e} p_l^2 \quad \text{opérateur cinétique,} \\
 U &= \sum_{l=1}^{N_e} \sum_{l' < l} \frac{1}{|\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l'}|} \quad \text{potentiel d'interaction entre les électrons,}
 \end{aligned}
 \tag{3.8}$$

où $V_{ext}(\mathbf{r})$ est le potentiel extérieur auquel sont soumis les électrons, c'est-à-dire l'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux dans notre cas. Le système est donc entièrement caractérisé par le nombre d'électrons N_e et le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$.

L'approche proposée par Hohenberg et Kohn reformule la DFT en une théorie *exacte* des systèmes à N corps et s'applique à tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ [51]. Cette reformulation est basée sur deux théorèmes et leurs corollaires.

- **Théorème 1** : pour n'importe quel système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, ce potentiel $V_{ext}(\mathbf{r})$ est déterminé de façon unique, plus une constante, par la densité $n_0(\mathbf{r})$ de l'état fondamental du système.
- Corollaire 1 : le hamiltonien étant ainsi complètement déterminé, les fonctions d'onde de tous les états du système à N corps sont déterminées. Ainsi, toutes les propriétés du système sont déterminées à partir de la densité $n_0(\mathbf{r})$ de l'état fondamental du système.
- **Théorème 2** : une fonctionnelle universelle de la densité, $F[n]$, peut être définie pour l'énergie pour n'importe quel potentiel $V_{ext}(\mathbf{r})$. Pour n'importe quel potentiel $V_{ext}(\mathbf{r})$, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur minimale de cette fonctionnelle. La densité $n(\mathbf{r})$ qui minimise cette fonctionnelle de l'énergie est exactement la densité $n_0(\mathbf{r})$ de l'état fondamental du système.
- Corollaire 2 : la fonctionnelle $F[n]$ seule suffit pour déterminer l'énergie et la densité de l'état fondamental.

Hohenberg et Kohn ont donc montré, d'une part, que les caractéristiques du système à température nulle dépendent uniquement de la densité électronique locale définie par :

$$n(\mathbf{r}) = N_e \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{N_e} |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e})|^2,$$

et d'autre part, que cette densité locale est 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 $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ correspondant à la même densité locale $n(\mathbf{r})$. Si $|\psi_1\rangle$ correspond à l'état fondamental de l'hamiltonien H_e , alors par définition

$$\langle \psi_2 | H_e | \psi_2 \rangle \geq \langle \psi_1 | H_e | \psi_1 \rangle. \quad (3.9)$$

Le théorème 1 suppose qu'il existe une relation univoque entre la densité locale $n(\mathbf{r})$, les deux états quantiques $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ et le potentiel externe local $V_{ext}(\mathbf{r})$, alors :

$$\langle \psi_2 | V_{ext}(\mathbf{r}) | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | V_{ext}(\mathbf{r}) | \psi_1 \rangle \quad (3.10)$$

et l'inégalité (3.9) se réduit à :

$$\langle \psi_2 | K + U | \psi_2 \rangle \geq \langle \psi_1 | K + U | \psi_1 \rangle. \quad (3.11)$$

On peut alors définir $|\psi\rangle$ comme l'état quantique qui minimise $\langle \psi | K + U | \psi \rangle$ pour une distribution de densité $n(\mathbf{r})$ donnée. La fonctionnelle universelle de la densité $F[n]$ est alors

définie par :

$$F[n] = \min_{|\psi\rangle \rightarrow n} \langle \psi | K + U | \psi \rangle. \quad (3.12)$$

Le théorème 2 impose que l'énergie propre E de l'état fondamental du système décrit par l'hamiltonien H_e s'obtient par la minimisation sur la distribution de densité :

$$E = \min_n \left\{ \min_{|\psi\rangle \rightarrow n} \langle \psi | K + U | \psi \rangle + \langle \psi | V(\mathbf{r}) | \psi \rangle \right\} \quad (3.13)$$

$$= \min_n \left\{ F[n] + \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \right\}. \quad (3.14)$$

En ajoutant la contrainte de la conservation du nombre d'électrons dans le processus de minimisation, *via* le potentiel chimique μ , on obtient la relation :

$$\frac{\delta F[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V(\mathbf{r}) - \mu = 0. \quad (3.15)$$

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

Mermin [85] a ensuite étendu ces théorèmes pour un système à température finie. Le raisonnement est le même mais, cette fois-ci, 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 alors :

$$F[n] = \min_{\hat{\rho} \rightarrow n} \text{Tr} \left\{ \hat{\rho} \left(K + U + \frac{1}{\beta} \ln \hat{\rho} \right) \right\}. \quad (3.16)$$

La DFT consiste à remplacer le problème initial à N corps par la détermination de la fonctionnelle $F[n]$. Il faut cependant nuancer notre propos. En effet, la simplification du problème est relative car la forme exacte de la fonctionnelle n'est toujours pas connue. Une des méthodes pratiques pour mettre en œuvre ces théorèmes de la DFT est d'utiliser la formulation de Kohn-Sham.

3.1.3.2 Formulation de Kohn-Sham

L'*ansatz* de Kohn et Sham propose de remplacer le problème à N corps par un système auxiliaire simple de particules indépendantes ayant la même densité électronique $n(\mathbf{r})$ que le système à N corps dans l'état fondamental. La densité électronique s'exprime par :

$$n(\mathbf{r}) = \sum |\varphi(\mathbf{r})|^2 \quad (3.17)$$

Les équations de Kohn-Sham représentent une transformation du système à N corps en un système d'électrons indépendants se déplaçant dans un potentiel effectif dû aux autres électrons. Les fonctions d'onde qui minimisent la fonctionnelle de densité sont solutions des équations

aux valeurs propres données en unités atomiques par :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + V_H[n] + V_{xc}[n] \right] \varphi_{kr}(\mathbf{r}) = \epsilon_{ki} \varphi_{kr}(\mathbf{r}). \quad (3.18)$$

φ_{kr} et ϵ_{ki} sont appelées les fonctions d'onde et les valeurs propres de Kohn-Sham et le terme entre crochets définit l'hamiltonien de Kohn-Sham.

Dans l'équation (3.18), le premier terme correspond à l'opérateur énergie cinétique tel qu'il serait écrit pour un système d'électrons sans interaction. $V_{ion}(\mathbf{r})$ est le potentiel associé aux interactions entre les noyaux et les électrons, $V_H(\mathbf{r})$, avec H pour Hartree, est le potentiel coulombien lié aux interactions entre électrons aux positions \mathbf{r} et \mathbf{r}' . $V_H(\mathbf{r})$ s'écrit tel que :

$$V_H[n] = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}'. \quad (3.19)$$

Le potentiel d'échange et corrélation $V_{xc}[n]$ est défini à partir de l'énergie d'échange et corrélation E_{xc} par :

$$V_{xc}[n] = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \quad (3.20)$$

où E_{xc} est une fonctionnelle de la densité électronique. Ce terme prend en compte l'effet de l'échange entre les électrons qui n'est pas inclu dans le terme de Hartree, ainsi que le potentiel de corrélation. Ce terme de corrélation permet formellement d'obtenir la solution exacte du problème à N corps dans ce formalisme de particules indépendantes.

A température finie, la résolution de ce système d'équations conduit à un ensemble de fonctions d'onde à partir desquelles la densité $n(\mathbf{r})$ est calculée. La densité de charge $n(\mathbf{r})$ s'écrit :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{k,i} f_i |\varphi(\mathbf{r})|^2 \quad (3.21)$$

où f_i est l'occupation de l'état i donnée par la distribution de Fermi-Dirac.

La résolution des équations de Kohn-Sham donne l'énergie totale pour une configuration des noyaux donnée. La fonctionnelle de densité de Kohn-Sham, $E_{KS}(\varphi_i)$, est donnée, en unités atomiques, par :

$$\begin{aligned} E_{KS}(\varphi_{ki}) &= \sum_i -\frac{1}{2} f_i \int \varphi_{ki} \nabla^2 \varphi_{ki} d^3\mathbf{r} + \int V_{ion}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \\ &+ \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}') n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{ion}(\{\mathbf{R}_I\}) + E_{xc}[n] \end{aligned} \quad (3.22)$$

où $\{\mathbf{R}_I\}$ est l'ensemble des positions des noyaux I dans une configuration donnée et E_{ion} est l'énergie d'interaction coulombienne entre les noyaux aux positions $\{\mathbf{R}_I\}$.

Les équations de Kohn-Sham constituent un système d'équations aux valeurs propres couplées. Pour résoudre ces équations, il faut connaître la densité $n(\mathbf{r})$. Or, celle-ci est calculée à partir des solutions du système d'équations de Kohn-Sham, φ_{ki} . Ces équations doivent donc

être résolues de manière auto-cohérentes puisque la densité, solution de ces équations, est également celle qui doit être introduite au départ pour les résoudre. Pour cette raison, les équations de Kohn-Sham doivent être résolues par une technique itérative qui va permettre de diagonaliser l'hamiltonien. Cette technique itérative peut être résumée de la façon suivante :

1. un jeu initial d'orbitales φ_{ki} est construit ;
2. $n(\mathbf{r})$ est calculée par l'équation (3.21) ;
3. V_H et V_{xc} sont calculés à partir de $n(\mathbf{r})$ en utilisant les équations (3.19) et (3.20) ;
4. l'équation (3.18) donne un nouveau jeu de φ_{ki} et de ϵ_i ;
5. une nouvelle densité $n(\mathbf{r})$ est calculée par l'équation (3.21) ;
6. si $n_{\text{nouveau}} = n_{\text{ancien}}$, l'énergie totale est évaluée par l'équation (3.22).
si $n_{\text{nouveau}} \neq n_{\text{ancien}}$, retour à l'étape 3.

Pour mettre en œuvre cette méthode, il ne nous manque plus que l'expression pour le terme d'échange et corrélation E_{xc} dont l'expression n'a pas encore été donnée. Le formalisme de Kohn-Sham transpose le problème de la détermination de la densité d'un système à N corps à celui de la détermination de l'énergie d'échange et corrélation.

3.1.3.3 Les fonctionnelles

La fonctionnelle E_{xc} rassemble toutes les difficultés liées au problème à N corps mais il n'existe pas d'expression exacte de E_{xc} . De nombreuses fonctionnelles plus ou moins élaborées ont été développées dès le début de la DFT. Ces développements se poursuivent encore de nos jours. La forme de cette fonctionnelle d'échange et corrélation régit la qualité du calcul mais il n'existe pas de règle stricte concernant ce choix. Celui-ci va dépendre essentiellement des propriétés du matériau étudié et de l'adéquation des résultats obtenus avec les données expérimentales. Ce choix se justifie donc *a posteriori*. Nous allons présenter ici les principales familles de fonctionnelles d'échange et corrélation qui s'appuient sur une description locale ou quasi-locale de la densité : la LDA (Local Density Approximation) et la GGA (Generalized Gradient Approximation).

L'approximation de la densité locale (LDA)

La première fonctionnelle d'échange et corrélation développée est l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation ou LDA). Pour cette fonctionnelle, l'énergie d'échange et corrélation au point \mathbf{r} , où la densité électronique est égale à $n(\mathbf{r})$, est donnée par :

$$E_{xc}^{LDA} = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})) \quad (3.23)$$

où ϵ_{xc}^{hom} est l'énergie d'échange et corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité $n(\mathbf{r})$. Ce terme est déduit à partir de l'énergie d'échange par électron, ϵ_x , qui est donnée par l'expres-

sion analytique et exacte suivante :

$$\epsilon_x = -\frac{3}{4\pi} \left(\frac{6}{\pi} n \right)^{1/3}. \quad (3.24)$$

Dans les fonctionnelles modernes, le terme de corrélation est obtenu par un fit des calculs de Monte-Carlo quantiques ou des calculs de la théorie des perturbations qui donnent une estimation quasi-exacte dans le cas polarisé et non-polarisé. Ainsi, pour un élément de volume $d^3\mathbf{r}$ centré au point M de position \mathbf{r} , l'énergie d'échange et corrélation ne dépend que de la densité électronique au point M . Autrement dit, l'énergie d'échange et corrélation de l'élément de volume $d^3\mathbf{r}$ est la même que si cet élément de volume était entouré par un gaz uniforme d'électrons de même densité. L'énergie est alors obtenue en intégrant toutes les contributions locales sur l'ensemble du système. Pour cette raison, ces fonctionnelles sont qualifiées de locales.

Les effets de polarisation peuvent aussi être pris en compte dans l'approximation LDA pour donner la LSDA (Local Spin Density Approximation). Le terme d'échange et corrélation s'écrit alors :

$$E_{xc}^{LSDA} = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})) \quad (3.25)$$

où $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$ est la densité électronique des électrons de spin *up* et $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$ la densité électronique des électrons de spin *down*. La densité totale $n(\mathbf{r})$ est telle que : $n(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r})$. ϵ_{xc}^{hom} est l'énergie d'échange et corrélation par particule pour un gaz uniforme d'électrons polarisés.

Ce type de fonctionnelle, LDA et LSDA, donne de bons résultats pour des systèmes dont la densité électronique est homogène comme celle rencontrée dans les solides. Le succès de la DFT est basé sur les bons résultats obtenus grâce à ces fonctionnelles. Ce succès a entraîné le développement de fonctionnelles plus élaborées comme la GGA. Celles-ci ne dépendent pas uniquement de la densité mais aussi de son gradient.

L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour cette famille de fonctionnelles, on améliore la description des inhomogénéités de la densité électronique en incluant le gradient de la densité. L'expression de E_{xc} va donc maintenant dépendre de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}(n(\mathbf{r})) = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) f_{xc}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|). \quad (3.26)$$

L'introduction du gradient dans l'expression de la fonctionnelle donne naissance à un potentiel qui varie rapidement et qui est donc plus adapté pour décrire de fortes inhomogénéités.

Plusieurs expressions de l'énergie d'échange et corrélation ont été proposées dans la littérature. On mentionnera ici seulement la fonctionnelle PBE-GGA que nous avons utilisé dans

notre étude sur l'aluminium [104]. La partie de corrélation s'exprime par :

$$E_c[n \uparrow, n \downarrow] = \int d^3r [\epsilon^{hom}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)] \quad (3.27)$$

où $\zeta = (n \uparrow - n \downarrow) / n$ est la polarisation de spin, r_s est le rayon local de Seitz ($n = 3/4\pi r_s^3 = k_F^3/3\pi^2$) et t est le gradient de densité sans dimension. H correspond aux contributions des gradients. La partie d'échange s'écrit :

$$E_X = \int d^3r n \epsilon_X^{hom}(n) F_X(s) \quad (3.28)$$

où $\epsilon_X^{hom} = -3e^2 k_F / 4\pi$. On impose $F_X(0) = 1$ pour retrouver la limite du gaz uniforme.

3.2 Résolution numérique

Maintenant que tous les différents termes de l'hamiltonien de Kohn-Sham sont définis, nous nous tournons vers la résolution numérique de ces équations pour le cas des plasmas denses considérés dans cette étude. Pour les plasmas denses comme pour les solides, il s'agit de représenter un système étendu de taille macroscopique. Comme nous l'avons dit plus haut, le système est ramené à une taille permettant sa résolution numérique en considérant un nombre fini d'atomes, quelques centaines, dans une boîte de simulation qui présente des conditions périodiques dans les trois dimensions. Pour les solides, ceci fait naturellement appel aux symétries du système. Pour les plasmas, il faudra s'assurer que les conditions périodiques n'introduisent pas une symétrie artificielle dans le système en utilisant un nombre suffisant d'atomes. La résolution des équations de Kohn-Sham et le calcul des fonctions d'onde φ_{ki} font appel à une base prenant naturellement en compte ces conditions périodiques. Nous aborderons dans un second temps les équations résolues numériquement pour obtenir la dynamique des ions à partir de la fonction d'onde électronique comme définies dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer.

3.2.1 Les bases d'ondes planes

Les fonctions d'onde φ_{ki} peuvent être obtenues de façon entièrement numérique ou construites à partir de combinaisons linéaires de fonctions d'onde de base. Le choix de cette base est assez étendu. Par exemple, les fonctions de base peuvent être les orbitales atomiques des atomes qui constituent le système, des gaussiennes, des ondes planes, etc. Pour un solide périodique ou un plasma dense simulé en utilisant des conditions aux limites périodiques dans les trois dimensions, le choix naturel est l'utilisation d'une base d'ondes planes pour lesquelles ces conditions sont introduites aisément en utilisant le théorème de Bloch.

3.2.1.1 Théorème de Bloch

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 appelé réciproque, que nous allons définir. Pour le cas des plasmas denses, ceci correspond à notre boîte de simulation. La symétrie de translation du couple maille et motif du réseau rend possible la modélisation du solide par sa seule maille primitive. Les propriétés totales sont obtenues par périodicité des grandeurs.

La maille primitive d'un solide ou notre boîte de simulation dans le cas des plasmas, est définie par trois vecteurs de translation notés \mathbf{R}_1 , \mathbf{R}_2 et \mathbf{R}_3 . Ces trois vecteurs définissent un réseau de Bravais dans l'espace direct. Trois autres vecteurs \mathbf{G}_1 , \mathbf{G}_2 et \mathbf{G}_3 sont alors définis tels que :

$$\mathbf{G}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{R}_2 \wedge \mathbf{R}_3}{\mathbf{R}_1 \cdot \mathbf{R}_2 \wedge \mathbf{R}_3}, \quad (3.29)$$

$$\mathbf{G}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{R}_3 \wedge \mathbf{R}_1}{\mathbf{R}_1 \cdot \mathbf{R}_2 \wedge \mathbf{R}_3}, \quad (3.30)$$

$$\mathbf{G}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{R}_1 \wedge \mathbf{R}_2}{\mathbf{R}_1 \cdot \mathbf{R}_2 \wedge \mathbf{R}_3}. \quad (3.31)$$

Ces trois nouveaux vecteurs définissent à leur tour un réseau dans un espace appelé l'espace réciproque. Le plus petit polyèdre, centré sur l'origine et délimité par les bissectrices des vecteurs du réseau réciproque, est appelé la première zone de Brillouin. Un vecteur quelconque \mathbf{G} de l'espace réciproque s'écrit :

$$\mathbf{G} = u \mathbf{G}_1 + v \mathbf{G}_2 + w \mathbf{G}_3 \quad (3.32)$$

où u , v et w sont des entiers relatifs.

Le théorème de Bloch montre que dans une boîte périodique, chaque fonction d'onde électronique peut être écrite sous la forme d'un produit d'une fonction périodique, $\xi_i(\mathbf{r})$, et d'un terme de phase, $e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}$:

$$\varphi_{ki}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})} \xi_i(\mathbf{r}). \quad (3.33)$$

Le vecteur \mathbf{k} est un vecteur de Bloch ou vecteur d'onde. Il est défini dans le réseau réciproque dans la première zone de Brillouin et il obéit à la condition de Bragg $(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 = |\mathbf{k}|^2$.

La partie périodique $\xi_i(\mathbf{r})$ peut être développée sur une base discrète d'ondes planes dont chaque vecteur est un vecteur du réseau réciproque et :

$$\xi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}i,\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}\cdot\mathbf{r})} \quad (3.34)$$

où les vecteurs \mathbf{G} sont définis par l'équation (3.32). La somme s'étend sur tous les vecteurs \mathbf{G} du réseau réciproque et cette somme est infinie. Alors chaque fonction d'onde électronique φ_{ki}

peut être écrite comme :

$$\varphi_{ki}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{i,(\mathbf{k}+\mathbf{G})} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (3.35)$$

Les fonctions d'onde électroniques sont donc développées sur une base discrète mais infinie d'ondes planes en chacun des points \mathbf{k} de la zone de Brillouin. Cela revient à calculer des fonctions d'onde développées sur une base infinie et sur un nombre infini de points \mathbf{k} , ce qui est évidemment techniquement impossible. Toutefois, on peut noter que les fonctions d'onde électroniques pour des \mathbf{k} proches sont quasiment identiques. Ainsi, on peut restreindre le nombre de points \mathbf{k} nécessaires. Ce nombre peut encore être réduit en utilisant les propriétés de symétries du système. On peut alors utiliser des grilles de points \mathbf{k} prédéfinies. Dans nos calculs, nous utiliserons la méthode d'échantillonnage la plus répandue, celle proposée par Monkhorst et Pack [90] qui permet d'obtenir une grille uniforme de points \mathbf{k} de dimension choisie.

3.2.1.2 Construction de la base

Nous avons vu que le théorème de Bloch permet d'exprimer une fonction d'onde électronique à un point \mathbf{k} sur une base d'ondes planes discrète. En principe, cette base d'ondes planes est infinie. Voyons comment adapter ce théorème à la pratique.

Il faut noter que les coefficients $C_{i,(\mathbf{k}+\mathbf{G})}$ des ondes planes ayant une énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m} |(\mathbf{k} + \mathbf{G})|^2$ de faible valeur sont typiquement plus grands que ceux des ondes planes avec une grande énergie cinétique. La base d'ondes planes peut donc être tronquée pour ne garder que les ondes planes $e^{i(\mathbf{G}\cdot\mathbf{r})}$ ayant une énergie cinétique en dessous d'une certaine énergie de coupure E_c , définie par l'équation :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |(\mathbf{k} + \mathbf{G})|^2 < E_c. \quad (3.36)$$

Dans ces conditions, les fonctions d'onde sont calculées en un nombre fini de points \mathbf{k} de la zone de Brillouin et les fonctions d'onde sont développées sur une base finie d'ondes planes.

Le choix de cette énergie de coupure est très important car la précision du calcul en dépend. Une valeur trop petite de E_c va introduire une erreur dans le calcul de l'énergie totale et une grande valeur de E_c augmente la précision du calcul mais le rend également plus coûteux en temps. En pratique pour choisir sa valeur, on augmente l'énergie de coupure jusqu'à ce que l'énergie totale soit convergée à une précision donnée.

En conclusion, pour un système périodique comme un solide ou comme dans notre cas d'une boîte de simulation répliquée dans les trois dimensions de l'espace, le développement en ondes planes est naturel. La forme analytique de ces fonctions de base est simple, leurs propriétés mathématiques sont pratiques et la convergence peut toujours être atteinte en augmentant l'énergie de coupure. Il faut toutefois noter que les bases d'ondes planes ne sont pas adaptées pour décrire les fonctions d'onde électroniques présentant de fortes oscillations. Dans ce cas, il faut en effet un grand nombre d'ondes planes pour décrire les fonctions d'onde des électrons de cœur fortement liées au noyau et pour suivre les fonctions d'onde des électrons de valence

dans la région de cœur. Une très grande base est alors nécessaire pour effectuer un calcul avec tous les électrons, pendant un temps de calcul très grand. C'est pourquoi les ondes planes sont utilisées le plus souvent avec un pseudopotentiel. Nous verrons dans le paragraphe 3.3 que dans le cadre de cette approximation du pseudopotentiel, une région contenant le noyau et les électrons de cœur est gelée et les fonctions d'onde sont modifiées dans cette région. Le fort potentiel ionique V_{ion} de l'équation (3.18) est alors remplacé par un potentiel plus doux. On peut ainsi réduire le nombre d'ondes planes nécessaires pour décrire la fonction d'onde douce associée au potentiel doux.

3.2.2 La dynamique moléculaire quantique

La résolution des équations de Kohn-Sham permet de calculer les fonctions d'ondes électroniques et l'énergie totale d'un système à température finie pour une position donnée des noyaux. Ceci permet de déduire certaines propriétés physiques liées à la partie électronique de l'hamiltonien du système, comme les équations d'état à température nulle. Pour obtenir l'ensemble des propriétés du système à température finie, l'accès aux fonctions d'onde et aux valeurs propres du hamiltonien ionique H_i est nécessaire. Selon la nature du système étudié, plusieurs méthodes permettent d'obtenir une description de la dynamique des noyaux à température finie. A haute température et pour un système désordonné, la dynamique moléculaire, ou les méthodes Monte-Carlo, permettent de décrire les mouvements ioniques de manière classique. On note également qu'à basse température et dans un réseau cristallin, les effets quantiques sur les ions peuvent être obtenus par la réponse linéaire. Ceci consiste à calculer de manière perturbative l'effet du déplacement des ions sur l'énergie électronique obtenue à partir de la DFT .

Comme nous l'avons montré plus haut, pour les plasmas denses que nous allons considérer, 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 donc être négligés. Ils peuvent alors être traités par la mécanique classique. Leur fonction de partition s'écrit alors :

$$Q_i = \left(\frac{V}{\sqrt{2\pi}^{3/2} \hbar^3 \beta^3} \right)^{N_i} \prod_{l=1}^{N_i} M_l^{3/2} \int d\mathbf{R} \exp(-\beta U_{BO}(\mathbf{R})). \quad (3.37)$$

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, le potentiel d'interaction a une composante électronique et nucléaire et est donné par :

$$U_{BO}(\mathbf{R}) = \sum_{l=1}^{N_i} \sum_{l' < l} \frac{Z_l Z_{l'} e^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} + F_e(\mathbf{R}). \quad (3.38)$$

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

- générer les positions des noyaux selon la loi de probabilité donnée par la fonction de partition (3.37). Il s'agit de la méthode Monte Carlo ;

- propager les noyaux dans le temps sous l'action du potentiel $U_{BO}(\mathbf{R})$. On parle alors de dynamique moléculaire. Si on souhaite, de plus, imposer une température fixe, il faut s'assurer que cette dynamique s'inscrit dans l'ensemble canonique.

La dynamique moléculaire quantique ou *ab initio* est une dynamique moléculaire dans laquelle les forces s'exerçant sur les ions sont issues du traitement électronique réalisé selon le formalisme de la DFT. Elle diffère de la dynamique moléculaire classique dans laquelle les forces s'exerçant sur les noyaux sont calculées à partir de potentiels effectifs modélisant l'effet des électrons. Ces potentiels comportent en général des paramètres ajustés de façon empirique et sont difficilement transférables à un domaine de densité et de température étendu. Dans le cas des simulations QMD, les forces s'exerçant sur les noyaux dérivent directement du calcul de structure électronique sans paramètre ajustable.

Le lagrangien qui détermine la position des noyaux s'écrit :

$$L[\mathbf{R}, \dot{\mathbf{R}}] = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{N_i} M_l \dot{\mathbf{R}}_l^2 - \frac{1}{2} \sum_{\substack{l,l'=1 \\ l < l'}}^{N_i} \frac{Z_l Z_{l'} e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}|} - F_e(\mathbf{R}) \quad (3.39)$$

et chaque noyau se déplace sous l'action des forces $\{\mathbf{F}_l(\mathbf{R})\}$ selon l'équation du mouvement :

$$M_l \frac{\partial^2 \mathbf{R}_l}{\partial t^2} = \mathbf{F}_l(\mathbf{R}) = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_l} E(\mathbf{R}) \quad (3.40)$$

où $E(\mathbf{R})$ est l'énergie de l'état fondamental du système d'électrons interagissant et se déplaçant dans un champ de noyaux fixes.

La résolution numérique de ce système s'effectue dans l'ensemble microcanonique, où les particules sont propagées dans le temps selon des pas discrets Δt . Les équations du mouvement sont quand à elles discrétisées selon l'algorithme de Verlet :

$$\mathbf{R}_l(t + \Delta t) = 2\mathbf{R}_l(t) - \mathbf{R}_l(t - \Delta t) + \frac{F_l(\mathbf{R}(t))}{M_l} \Delta t^2. \quad (3.41)$$

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

$$\dot{\mathbf{R}}_l(t) = \frac{\mathbf{R}_l(t + \Delta t) - \mathbf{R}_l(t - \Delta t)}{2\Delta t}. \quad (3.42)$$

Dans l'ensemble microcanonique, l'énergie totale du système est conservée. La température évolue au cours de la simulation en fonction des positions initiales et se stabilise à l'équilibre.

3.2.3 L'ensemble isocinétique

L'ensemble isocinétique consiste à conserver l'énergie cinétique des noyaux au cours du temps [140]. Si β^{-1} est la température du système, elle est égale à :

$$\beta^{-1} = \frac{1}{3N_i} \sum_{l=1}^{N_i} M_l \dot{\mathbf{R}}_l^2. \quad (3.43)$$

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

$$Q^K = \int d\mathbf{R} d\dot{\mathbf{R}} \delta \left(\sum_{l=1}^{N_i} M_l \dot{\mathbf{R}}_l^2 \right) e^{-\beta U(\mathbf{R})}. \quad (3.44)$$

L'équation 3.44 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 correspondent toujours à la température souhaitée du système :

$$\dot{\mathbf{R}}_l(t) \rightarrow \sqrt{\frac{3N_i}{\beta \sum M_l \dot{R}_l^2(t)}} \dot{\mathbf{R}}_l(t). \quad (3.45)$$

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 [87] :

$$M_l \ddot{\mathbf{R}}_l(t) = \mathbf{F}_l(\mathbf{R}(t)) - \alpha[\mathbf{R}(t), \dot{\mathbf{R}}_l(t)] M_l \dot{\mathbf{R}}_l(t) \quad (3.46)$$

avec :

$$\alpha[\mathbf{R}(t), \dot{\mathbf{R}}_l(t)] = \frac{\sum_l \mathbf{F}(\mathbf{R}(t)) \dot{\mathbf{R}}_l(t)}{\sum_l M_l \dot{\mathbf{R}}_l^2(t)}. \quad (3.47)$$

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

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

3.3 Les pseudopotentiels

3.3.1 Généralités

Pour des conditions thermodynamiques données, on peut distinguer deux types d'électrons pour les atomes constituant un solide ou un plasma : les électrons dits de cœur et les électrons dits de valence. Cette distinction est faite en partant du principe que les électrons de cœur participent très peu aux propriétés physiques et chimiques de la matière et sont peu, voire pas, affectés par l'environnement. En revanche, les électrons de valence sont les électrons qui participent activement aux propriétés physiques et chimiques du système. Ils participent par exemple à la création de liaisons chimiques. Ces orbitales atomiques sont profondément modifiées par l'environnement. Dans un calcul de structure électronique, le pseudopotentiel va alors remplacer le potentiel coulombien fort créé par les noyaux et les électrons de cœur, fortement liés au noyau, par un potentiel ionique effectif plus doux qui agit sur les électrons de valence. Ce pseudopotentiel reproduit les effets des électrons de cœur et du noyau.

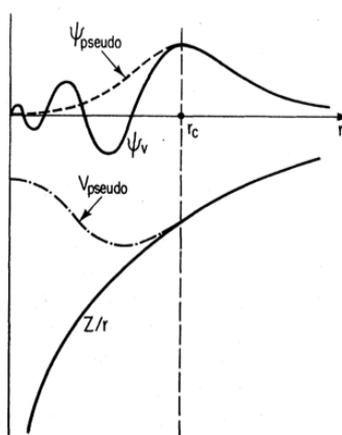


FIGURE 3.1: Schéma de principe du pseudopotentiel : la fonction d'onde (trait plein) est remplacée par la fonction d'onde pseudisée (traits pointillés) près du noyau [102].

Un pseudo-atome est composé de deux parties : d'une part, un ion positif qui regroupe le noyau et les électrons considérés comme des électrons de cœur et d'autre part le reste des électrons considérés comme les électrons de valence. Les électrons de cœur ont deux principaux effets :

- ils écrantent la charge du noyau : loin du noyau, la charge apparente du noyau est la somme de la charge des protons et des électrons de cœur,
- ils provoquent de fortes oscillations sur les fonctions d'onde des électrons de valence. Les fonctions d'onde électroniques doivent être orthogonales entre elles pour satisfaire le principe d'exclusion de Pauli. Plus les électrons sont dans des couches externes, plus le nombre de nœuds de leur fonction d'onde sera grand.

Les pseudopotentiels doivent reproduire l'effet des électrons de cœur et du noyau, tout en maintenant le potentiel effectif le plus doux possible. L'utilisation d'un pseudopotentiel va rendre le calcul plus rapide car :

- le nombre d'électrons à traiter est réduit, ce qui rend le calcul moins lourd. Par exemple, pour une boîte de simulation de 108 atomes d'aluminium, on a 1404 orbitales à traiter pour un calcul "tous électrons" et 384 si on utilise un pseudopotentiel qui considère les électrons $3s^2$ et $3p^1$ comme des électrons de valence. Les électrons de cœur sont dits "gelés" ce qui réduit le nombre de degrés de liberté et rend la convergence du calcul plus rapide,
- l'énergie de coupure, directement reliée au nombre d'ondes planes nécessaires au calcul, est grandement diminuée car l'orthogonalisation des états de valence avec les états de cœur n'est plus nécessaire. Les nœuds des fonctions d'onde disparaissent donc,
- l'énergie de coupure est aussi diminuée car le potentiel électrostatique effectif est doux.

Il existe plusieurs types de pseudopotentiels avec des conditions plus ou moins restrictives, allant des pseudopotentiels empiriques, ajustés sur les données expérimentales aux pseudopotentiels dits *ab initio* s'appuyant uniquement sur des données atomiques. Nous allons en donner un bref aperçu ici. Au paragraphe 3.3.3, nous nous intéresserons ensuite plus particulièrement à la méthode PAW (Projector Augmented Wave) utilisée dans ce travail. Les pseudopotentiels peuvent être classés en quatre grandes catégories :

les pseudopotentiels empiriques et semi-empiriques ils ne sont pas obtenus par le calcul mais leurs paramètres sont ajustés sur des grandeurs macroscopiques (résistivité, fréquences de phonons, etc.) ou sur des grandeurs plus fondamentales mesurables (forme de la surface de Fermi).

les pseudopotentiels à norme conservée le développement de ces pseudopotentiels a permis un traitement plus efficace des électrons de cœur et une forte réduction de l'énergie de coupure. Dans cette méthode, la charge enfermée dans la sphère définie par le rayon de coupure doit être la même, qu'elle soit calculée à partir de la pseudo-fonction d'onde ou de la fonction d'onde réelle [139].

les pseudopotentiels ultradoux dans cette approche, introduite par Vanderbilt [141], les pseudo-fonctions d'ondes partielles sont contraintes à être égales aux fonctions d'onde "tous électrons" au-delà de r_c . En deçà de r_c , la pseudo-fonction d'onde partielle est très douce. Par conséquent, le rayon de coupure de la base d'ondes planes peut être considérablement réduit. Il faut tout de même noter que l'abandon de la conservation de la norme entraîne une baisse de la transférabilité de ce type de pseudopotentiel.

les pseudopotentiels PAW nous développerons cette méthode au paragraphe 3.3.3.

3.3.2 Formulation d'un pseudopotentiel

Le choix et la construction d'un pseudopotentiel constituent une étape cruciale dans le cadre d'un calcul de structure électronique. La génération d'un pseudopotentiel s'appuie sur un calcul de structure atomique. Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, la partie radiale d'une orbitale atomique est donnée par :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[n] \right] r R_l(\mathbf{r}) = \epsilon_l r R_l(\mathbf{r}) \quad (3.48)$$

où $R_l(\mathbf{r})$ est la partie radiale de la fonction d'onde, l désigne le moment angulaire et $V[n]$ est le potentiel à un électron défini tel que :

$$V[n] = \frac{-Z}{\mathbf{r}} + V_H[n] + V_{xc}[n]. \quad (3.49)$$

La densité électronique $n[\mathbf{r}]$ est la somme des densités électroniques obtenues à partir des fonctions d'onde $R_l(\mathbf{r})$ correspondantes aux différentes orbitales.

L'équation radiale 3.48 est inversée, ce qui conduit à un pseudopotentiel écranté :

$$\tilde{V}_{l,\text{écranté}} = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{1}{r \tilde{R}_l(r)} \frac{d^2}{dr^2} r \tilde{R}_l(r). \quad (3.50)$$

L'écrantage est retiré en soustrayant les potentiels de Hartree \tilde{V}_H et d'échange et corrélation \tilde{V}_{xc} , calculés à partir des pseudo-fonctions. Le potentiel ionique s'écrit alors :

$$\tilde{V}_{l,\text{ion}} = \tilde{V}_{l,\text{écranté}} - \tilde{V}_H - \tilde{V}_{xc}. \quad (3.51)$$

Une conséquence de cette méthode de génération de pseudopotentiel est que chaque moment angulaire de la fonction d'onde verra un pseudopotentiel différent. Le pseudopotentiel ionique s'écrit alors :

$$\tilde{V}_{\text{ion}} = \tilde{V}_{\text{local}}(r) + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} V_{\text{non local},l}(r) |l\rangle \langle l| \quad (3.52)$$

où \tilde{V}_{local} est un pseudopotentiel local qui ne dépend que de r et tel que :

$$V_{\text{non local},l}(r) = \tilde{V}_{l,\text{ion}}(r) - \tilde{V}_{\text{local}}(r). \quad (3.53)$$

$V_{\text{non local},l}(r)$ est la partie semi-locale pour chaque moment angulaire l . Elle est transformée ensuite en partie non-locale. La partie non-locale peut, en principe, être choisie de manière arbitraire. Cependant, la somme de l'équation 3.52 étant tronquée à la valeur l_{max} de l , il faut choisir judicieusement la partie non-locale pour que le pseudopotentiel total reproduise bien le comportement de l'atome pour tous les moments angulaires. Plus cette partie locale sera correcte, moins la valeur de l_{max} aura besoin d'être grande.

Considérations pratiques pour la génération d'un pseudopotentiel :

1. on choisit une fonction d'échange et corrélation ;
2. on définit la configuration électronique de référence pour l'atome. Elle peut être fondamentale ou excitée ;
3. un calcul "tous électrons" est réalisé pour l'atome isolé dans cette configuration en utilisant l'équation 3.48. On obtient ainsi les énergies et les fonctions d'onde propres pour les électrons de valence et pour chaque valeur de l ;
4. une forme paramétrée est ensuite choisie pour la pseudo-fonction d'onde $\tilde{R}_l(\mathbf{r})$. Cette forme dépend du type de potentiel que l'on désire construire (norme conservée, ultradoux etc.) ;
5. les paramètres sont ajustés de telle sorte que :
 - les énergies des électrons du pseudo-atome doivent être égales aux énergies des électrons de valence de l'atome complet ;
 - les pseudo-fonctions d'onde satisfassent les conditions imposées par la forme paramétrée choisie pour le type de pseudopotentiel que l'on veut générer.

3.3.3 La méthode PAW

Nous allons à présent nous intéresser à la méthode PAW (Projector Augmented Wave) que nous avons utilisée pour la génération de nos pseudopotentiels. Cette méthode, développée par P. E. Blöchl [18], est une approche générale de construction d'un pseudopotentiel visant à obtenir un résultat équivalent à un calcul "tous électrons". La stratégie de la méthode PAW est de séparer la fonction d'onde en deux parties :

- une partie proche du noyau atomique, définie par une sphère centrée sur le noyau appelé région d'augmentation. Cette partie est décrite par des fonctions d'onde à symétrie centrale et les harmoniques sphériques. Ces fonctions définissent une base locale.
- l'espace entre ces sphères, décrit à l'aide du pseudopotentiel et la base d'ondes planes.

Lors du calcul, la base locale et la base d'ondes planes sont utilisées simultanément. La base locale corrige l'effet de pseudisation à l'intérieur des sphères de rayon PAW.

Comme le montre de manière schématique la figure 3.2, la méthode PAW remplace la fonction d'onde de valence équivalente à celle obtenue par un calcul "tous électrons" par une transformation linéaire faisant appel à la pseudo-fonction d'onde et la base locale PAW centrée sur chaque atome. Dans la suite, nous noterons par un tilde toutes les quantités obtenues à partir de la fonction d'onde pseudisée. Précisons également qu'une fonction d'onde "tous électrons" est une fonction d'onde monoélectronique de Kohn-Sham et non une fonction d'onde multiélectronique.

Nous avons dit que dans la formulation PAW, l'espace est divisé en deux parties : les régions d'augmentation autour des sites atomiques et l'espace interstitiel. Dans la région d'augmentation, la fonction d'onde pseudisée $|\tilde{\psi}\rangle$, décrite sur une base d'ondes planes, peut être aussi

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum c_i |\phi_i\rangle - \sum c_i |\tilde{\phi}_i\rangle$$

FIGURE 3.2: Le principe du formalisme PAW : la fonction d'onde "tous électrons" est obtenue en remplaçant la partie pseudisée autour du noyau par la fonction réelle.

décrite sur une base complète de pseudo-fonctions d'onde partielles $|\tilde{\phi}\rangle$ à symétrie centrale. Dans cette région, on peut écrire :

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i c_i |\tilde{\phi}_i\rangle. \quad (3.54)$$

Les coefficients sont obtenus à partir du produit scalaire de $|\tilde{\psi}\rangle$ et d'une fonction $\langle\tilde{p}_i|$ appelée projecteur

$$c_i = \langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle. \quad (3.55)$$

Ces projecteurs vérifient la propriété suivante :

$$\langle\tilde{p}_i|\tilde{\phi}_j\rangle = \delta_{ij}. \quad (3.56)$$

Pour chaque onde partielle on associe un projecteur. De la même façon, à chaque pseudo-fonction d'onde partielle $|\tilde{\phi}_i\rangle$ est associé son équivalent "tous électrons" $|\phi_i\rangle$ lors de la génération du pseudopotentiel, comme le montre la figure 3.3. Dans la région d'augmentation, on a donc :

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle. \quad (3.57)$$

On remarque que les coefficients c_i sont les mêmes dans les équations 3.54 et 3.57. Ceci provient du fait que l'opérateur T reliant les fonctions d'onde "tous électrons" et les pseudo-fonctions d'onde est défini tel que :

$$|\psi\rangle = T|\tilde{\psi}\rangle. \quad (3.58)$$

$$|\phi\rangle = T|\tilde{\phi}\rangle. \quad (3.59)$$

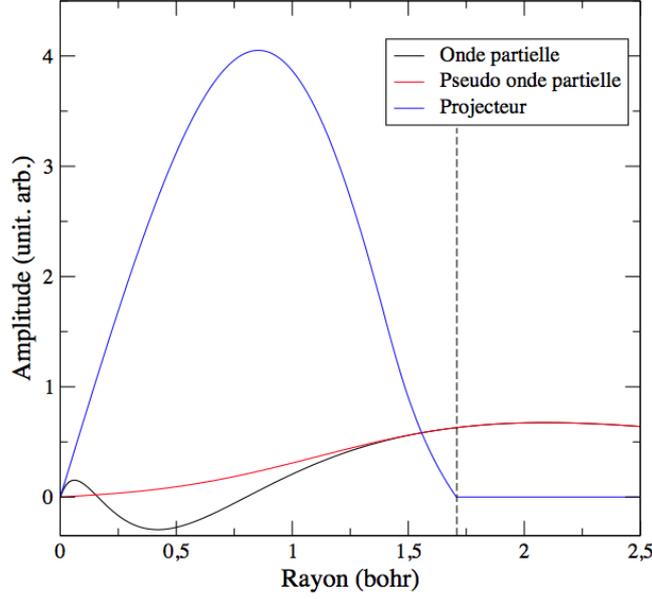


FIGURE 3.3: Une onde partielle "tous électrons" $|\phi\rangle$, la fonction d'onde partielle correspondante $|\tilde{\phi}\rangle$ et le projecteur associé $\langle\tilde{p}|$ pour l'orbitale 3s de l'aluminium. La ligne pointillée marque le rayon de coupure du pseudopotential.

A l'extérieur de la région d'augmentation, la fonction d'onde "tous électrons" et la pseudo-fonction d'onde sont égales. On a donc dans tout l'espace :

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle - \sum_i c_i |\tilde{\phi}_i\rangle + \sum_i c_i |\phi_i\rangle \quad (3.60)$$

$$= |\tilde{\psi}\rangle - \sum_i \langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle |\tilde{\phi}_i\rangle + \sum_i \langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle |\phi_i\rangle \quad (3.61)$$

$$= \left(1 - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle\tilde{p}_i| + \sum_i |\phi_i\rangle \langle\tilde{p}_i|\right) |\tilde{\psi}\rangle. \quad (3.62)$$

On a donc :

$$|\psi\rangle = T |\tilde{\psi}\rangle \quad (3.63)$$

avec $T = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle\tilde{p}_i|$.

Nous avons donc défini la transformation T qui permet de passer de la pseudo-fonction d'onde de Kohn-Sham $|\tilde{\psi}\rangle$ à la fonction d'onde "tous électrons" de Kohn-Sham $|\psi\rangle$. Grâce à cette transformation, il est possible de retrouver les quantités "tous électrons" à partir des quantités pseudisées :

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle \quad (3.64)$$

$$= \langle \tilde{\psi} | T^\dagger A T | \tilde{\psi} \rangle \quad (3.65)$$

$$= \langle \tilde{\psi} | \tilde{A} | \tilde{\psi} \rangle + \sum_{m,m'} \langle \tilde{p}_m | \{ \langle \psi_m | A | \psi_{m'} \rangle - \langle \tilde{\psi}_m | A | \tilde{\psi}_{m'} \rangle \} \langle \tilde{p}_{m'} | \quad (3.66)$$

où \tilde{A} est défini tel que : $\tilde{A} = T^\dagger AT$ et pour A une grandeur physique quelconque.

Pour résumer la méthode PAW en quelques mots, il faut retenir que dans cette méthode, seuls les électrons de valence sont traités dans les équations de Kohn-Sham. L'interaction entre électrons de cœur et électrons de valence est traitée par un pseudopotentiel. Ce pseudopotentiel allège les calculs et s'appuie sur une transformation qui permet de calculer les quantités physiques non-pseudisées à partir des quantités pseudisées. Pour cela, deux bases sont utilisées dans le calcul : une base d'ondes planes et une base d'orbitales atomiques centrée sur chaque atome.

3.3.4 Construction d'un pseudopotentiel

Pour générer les pseudopotentiels dans notre étude, nous avons utilisé le logiciel Atom-paw, développé par Nathalie Holzwarth et collaborateurs, et modifié par Marc Torrent [53] [138].

3.3.4.1 La méthode

La génération d'un pseudopotentiel s'effectue en deux étapes : tout d'abord un calcul "tous électrons" de l'atome seul dans une configuration atomique de référence, le plus souvent dans l'état fondamental, puis la pseudisation des fonctions d'onde "tous électrons" obtenues, afin de générer les paramètres du pseudopotentiel. Lors de ce dernier processus, certaines conditions sont vérifiées :

- les énergies des états propres "tous électrons" et pseudisées sont égales ;
- les fonctions d'onde "tous électrons" et pseudisées sont identiques au-delà du rayon de coupure r_c ;
- les dérivées logarithmiques des fonctions d'onde "tous électrons" et pseudisées calculées en r_c sont égales pour les énergies des états propres.

Le calcul "tous électrons" est réalisé dans le formalisme DFT en utilisant une fonctionnelle d'échange et corrélation (LDA ou GGA) et de manière relativiste ou non. Le calcul étant à symétrie centrale, la résolution se fait sur une grille radiale. Il faut donc spécifier pour cette partie plusieurs paramètres :

- le numéro atomique de l'atome ;
- la fonctionnelle d'échange et corrélation ;
- si le calcul est relativiste ou non ;
- la description de la grille radiale qui donne la précision du calcul ;
- la configuration électronique de référence, en général l'état fondamental non polarisé.

Le processus de pseudisation consiste ensuite à définir quels sont les électrons de cœur, dont la configuration est gelée et les électrons de valence, qui seront utilisés dans la base PAW. Puis il faut déterminer les ondes partielles $|\phi_i\rangle$ qui permettent la décomposition des fonctions d'onde "tous électrons" $|\psi\rangle$ à l'intérieur de la sphère définie par le rayon de coupure r_c , pour ces électrons. Ensuite vient la phase de pseudisation de ces ondes partielles $|\phi_i\rangle$ pour générer les

pseudo-ondes partielles $|\tilde{\phi}_i\rangle$ et les projecteurs associés $\langle\tilde{p}_i|$. Enfin, une charge de compensation de forme analytique est créée afin de retirer la charge totale des atomes et ainsi résoudre plus facilement l'équation de Poisson. Pour cela, il faut fournir plusieurs paramètres :

- le détail des électrons considérés dans le cœur et ceux considérés dans la valence ;
- le rayon de coupure r_c ;
- le moment maximum des ondes partielles l_{max} ;
- le nombre d'ondes partielles par moment et leurs énergies de référence ;
- le type de processus de pseudisation des ondes partielles $|\phi_{n,l}\rangle$;
- le type d'orthogonalisation des projecteurs $\langle\tilde{p}_{n,l}|$ avec les pseudo-ondes partielles $|\tilde{\phi}_{n,l}\rangle$.

La méthode est résumée sur la figure 3.4.

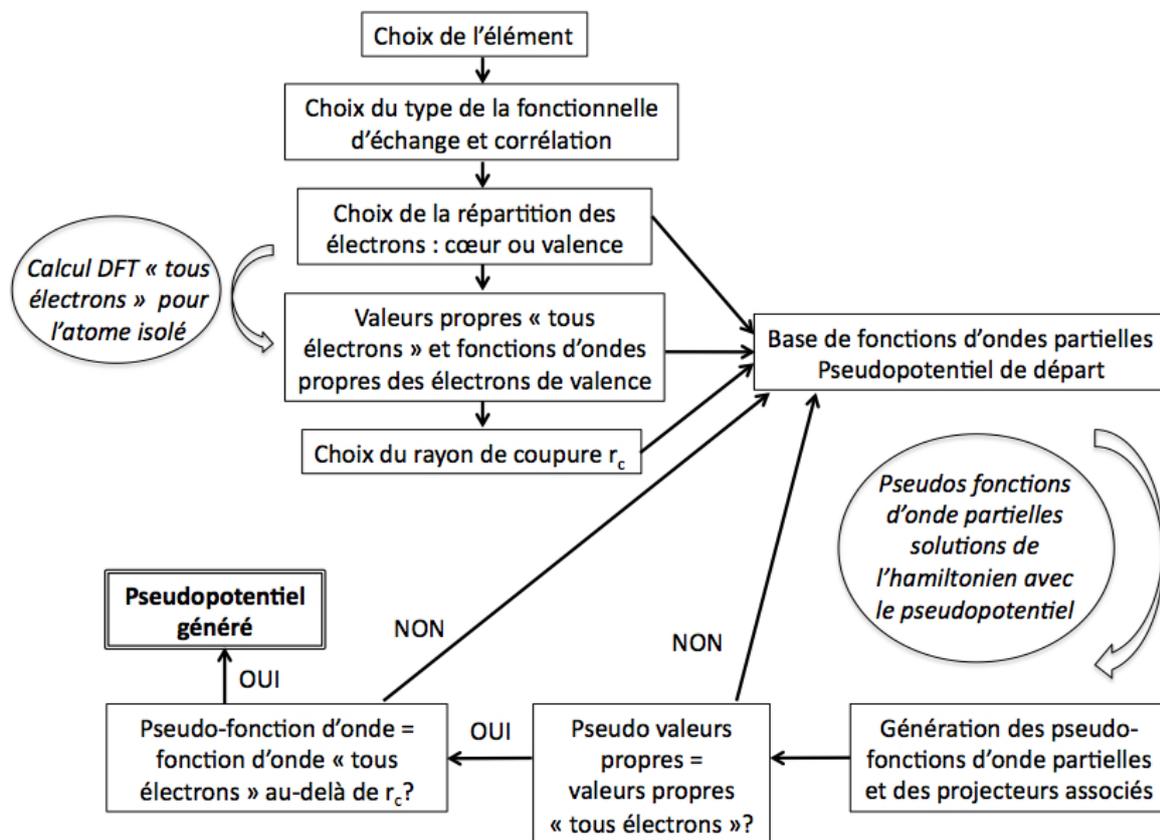


FIGURE 3.4: Schéma de principe de la méthode pour générer un pseudopotentiel avec Atom-paw.

3.3.4.2 Les paramètres

Choix de la fonctionnelle Le choix de la fonctionnelle n'a pas d'incidence sur la façon de générer un pseudopotentiel. En effet, il suffit d'utiliser les mêmes paramètres et de changer la fonctionnelle et on obtient un pseudopotentiel ayant sensiblement les mêmes qualités. La seule

différence notable qui peut être signalée entre une fonctionnelle GGA et une fonctionnelle LDA, est la différence de l'estimation du gap, comme nous le verrons dans le chapitre consacré aux conditions en détente.

Choix des électrons de valence Comme nous l'avons vu précédemment, il paraît plus intéressant de geler le plus d'électrons possible dans le pseudopotentiel. En effet, cela va, d'une part, alléger le calcul car il y aura moins d'électrons à traiter avec les équations de Kohn-Sham et d'autre part, cela va améliorer la vitesse de convergence en réduisant le nombre de degrés de liberté. On ne souhaite garder en valence que les électrons qui sont modifiés par l'environnement, c'est-à-dire les électrons des couches les plus externes. Dans une étude comme la nôtre, le pseudopotentiel généré va être utilisé pour des calculs dans un large domaine de densité et de température. Il faut alors s'assurer que les électrons considérés comme gelés dans des conditions de densité et/ou de température basse ne vont pas être activés, et donc devenir importants pour des propriétés physiques, sous l'effet de haute densité et/ou de température.

Dans notre étude sur l'aluminium, nous avons choisi la configuration suivante :

- électrons de cœur : $1s^2 2s^2 2p^6$,
- électrons de valence : $3s^2 3p^6$.

Le rayon de la sphère PAW Le rayon r_c de la sphère PAW fixe la taille de l'espace augmenté, c'est-à-dire l'espace autour du noyau sur lequel la vraie fonction d'onde va être remplacée par la pseudo-fonction d'onde. Plus ce rayon de coupure est petit, plus la concordance entre le pseudopotentiel 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. Cela permettra une convergence plus rapide et un lissage dans la zone de cœur. La transférabilité du pseudopotentiel de conditions de densité et de température données à d'autres, dépend donc essentiellement de l'influence de l'environnement de l'atome sur les états de cœur, et peut donc nécessiter l'utilisation d'un pseudopotentiel plus "dur", au rayon de coupure plus petit.

Par ailleurs, il est important de noter que ce rayon n'a aucune influence sur la précision absolue du pseudopotentiel, dans la mesure où la base d'ondes partielles est complète. Il faut donc que le rayon soit le plus grand possible. La seule limite va être la distance minimale entre deux atomes puisqu'il ne faut pas que les sphères PAW se chevauchent. En pratique on autorise un petit recouvrement sans perte de précision. En définitive, le rayon est fixé selon la géométrie et la densité du système.

Choix des ondes partielles : moment maximum, nombre d'ondes partielles par moment orbital et énergie de référence Il s'agit là de la partie la plus critique des processus de pseudoisation. En effet, ce sont les ondes partielles qui vont assurer ou non la complétude de la base à l'intérieur de la région augmentée et donc, la validité du calcul. La structure de cette base est calquée sur celle des orbitales atomiques. Chaque onde partielle peut être vue comme une sorte d'orbitale atomique de l'atome dont la population va être déterminée par le produit scalaire du

projecteur et de la pseudo-fonction d'onde $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_{n,l} \rangle$. Les ondes partielles sont caractérisées par deux nombres : un moment angulaire et une énergie de référence. Le moment angulaire des ondes partielles a le même sens que le nombre quantique secondaire ℓ , et l'énergie de référence peut être associée au nombre quantique principal n . Pour chaque orbitale atomique naturelle non gelée du calcul "tous électrons", une onde partielle de même moment angulaire sera automatiquement créée et son énergie de référence sera l'énergie de l'orbitale. Afin de compléter la base, on peut ajouter des ondes partielles à des énergies différentes de celles des orbitales naturelles de l'atome.

Processus de pseudisation et orthogonalisation des projecteurs Le processus de pseudisation consiste à générer les ondes partielles pseudisées $\langle \tilde{\phi}_{n,l} |$ et les projecteurs associés $\langle \tilde{p}_{n,l} |$ à partir des ondes partielles "tous électrons" $|\phi_{n,l}\rangle$. Il existe trois schémas de pseudisation possibles dans Atompaw :

- le schéma de Blöchl utilise une fonction de type sinus cardinal dans l'équation de Schrödinger. Il permet de générer simplement un pseudopotentiel aux propriétés physiques correctes mais au détriment de l'efficacité numérique [18] ;
- le schéma de Vanderbilt utilise des polynômes et est plus efficace numériquement. Il a cependant tendance à générer des pseudopotentiels instables numériquement [141] ;
- le schéma de Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos (RRKJ) utilise des fonctions de Bessel. Il est le plus paramétrable et donc le plus difficile à maîtriser mais il permet d'obtenir de meilleurs résultats. Il permet notamment d'éviter les problèmes rencontrés dans les deux autres schémas tout en donnant un pseudopotentiel efficace [116].

Dans notre étude, nous avons utilisé les schémas de Vanderbilt et RRKJ pour la génération de nos pseudopotentiels. La figure 3.5 illustre l'influence du schéma de pseudisation sur la forme des pseudo fonctions d'onde et des projecteurs. Lors de la génération d'un pseudopotentiel, il faut veiller à respecter certaines conditions pour que le pseudopotentiel soit le plus optimisé possible. D'une part, la pseudo onde partielle et le projecteur associé doivent avoir le même ordre de grandeur. D'autre part, l'onde partielle et la pseudo onde partielle doivent se superposer le plus près possible du rayon r_c . Pour l'exemple présenté sur la figure 3.5, le rayon r_c est égal à $1.7 a_B$. Dans notre cas, on constate que le schéma RRKJ améliore de façon très significative la superposition de l'onde partielle et de la pseudo onde partielle vers $1.7 a_B$. Concernant l'ordre de grandeur du pseudopotentiel, le schéma RRKJ semble être moins adapté que le schéma de Vanderbilt. On voit alors que la construction d'un pseudopotentiel impose des compromis dans le choix de ses paramètres.

Evaluation de la qualité du pseudopotentiel généré Après avoir généré un pseudopotentiel, il est nécessaire de vérifier sa qualité. Pour cela, plusieurs tests peuvent être effectués. Tout d'abord, on peut regarder la dérivée logarithmique, $d \log_i$, de la fonction d'onde de moment

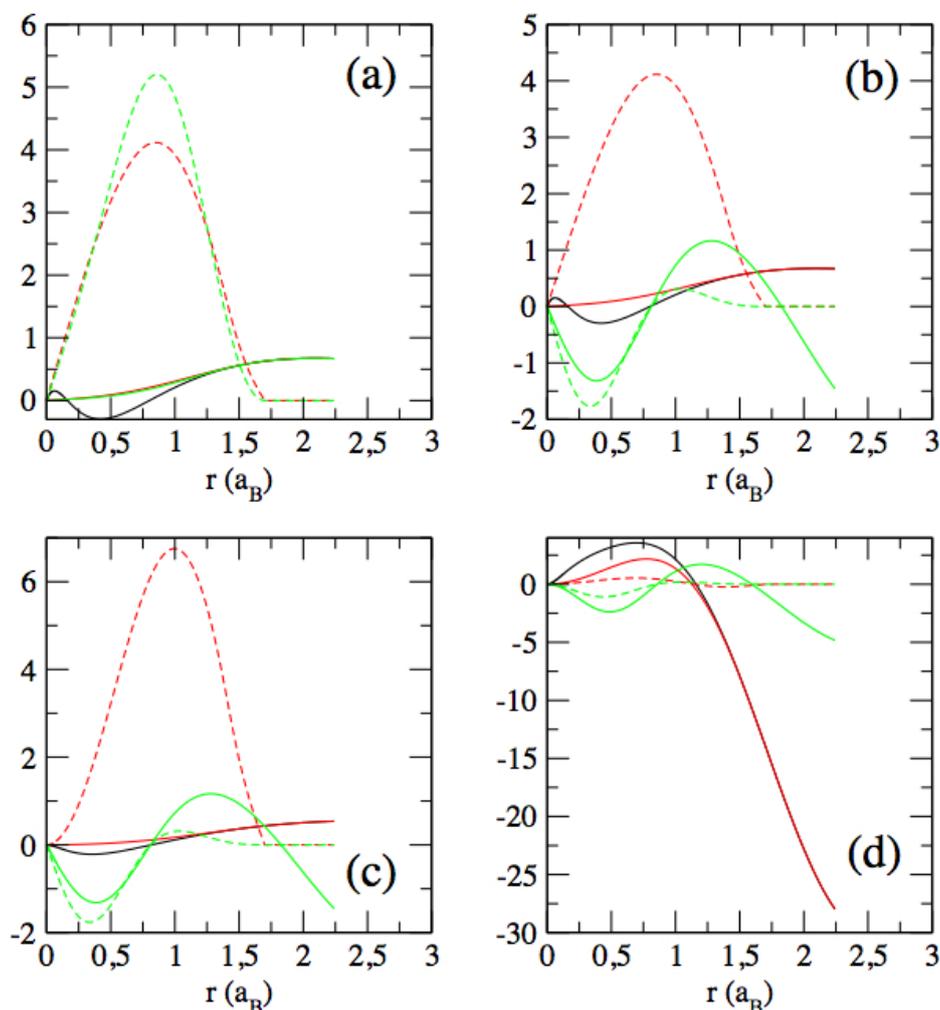


FIGURE 3.5: Comparaison de deux schémas de pseudisation : RRKJ (rouge) et Vanderbilt (vert) pour (a) la fonction d'onde $3s$, (b) la fonction d'onde partielle s , (c) la fonction d'onde $3p$ et (d) la fonction d'onde partielle p . Les courbes en traits pleins correspondent aux pseudo fonctions d'onde partielles et les courbes en pointillés aux projecteurs. La courbe noire correspond à la fonction d'onde partielle.

orbital l au rayon PAW r_c en fonction de l'énergie :

$$d \log_l = \frac{d \log(\psi_l(E))}{dr} = \frac{d\psi_l(E)/dr}{\psi_l(E)}. \quad (3.67)$$

Cette grandeur permet d'avoir une idée de la forme de la fonction d'onde au niveau du rayon PAW r_c en fonction de l'énergie de l'état considéré. Pour chaque pseudopotentiel généré, la dérivée logarithmique pour un moment orbital l donné, est calculée pour le problème atomique exact et avec le pseudopotentiel. Les deux courbes doivent être aussi superposées que possible. Si cette superposition n'est pas suffisante, l'énergie de référence de l'onde partielle correspondante à ce moment orbital doit être modifiée. La figure 3.6 illustre cela avec l'exemple de la

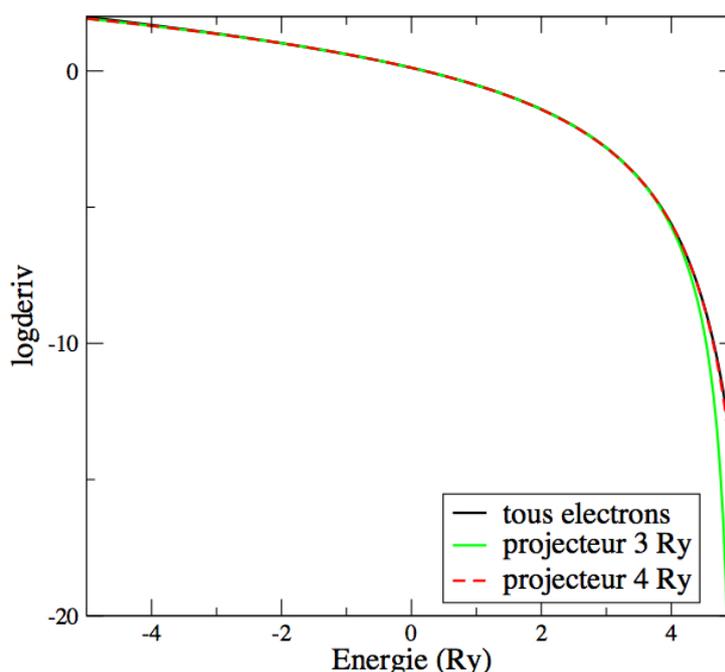


FIGURE 3.6: Comparaison de la fonction $d \log_0$ avec un calcul "tous électrons" (courbe noire), un pseudopotentiel avec un projecteur d'énergie 3 Ry (courbe verte) et un projecteur à 4 Ry (courbe rouge).

dérivée logarithmique de la fonction d'onde pour $l = 0$, $d \log_0$. On compare $d \log_0$ de la fonction d'onde "tous électrons" et $d \log_0$ calculée par deux pseudopotentiels dont la valeur de l'énergie de référence du projecteur s est différente. On note que plus l'énergie du projecteur est haute, plus la dérivée logarithmique de la fonction d'onde calculée grâce au pseudopotentiel et la dérivée logarithmique de la fonction d'onde "tous électrons" sont superposées.

Enfin, le test le plus important à faire est la comparaison des résultats obtenus avec ce pseudopotentiel avec des données expérimentales, si elles existent, mais aussi avec d'autres calculs "tous électrons" ou d'autres modèles. Le spectre d'absorption de l'aluminium froid, à 300K et densité du solide, a été calculé et comparé au spectre d'absorption expérimental, figure 3.7. Concernant la forme générale du spectre d'absorption, l'accord étant très bon, on peut alors considérer que le pseudopotentiel est de bonne qualité.

3.4 Calcul *ab initio* de spectres d'absorption XANES

Nous allons maintenant nous tourner vers le calcul du spectre d'absorption X pour un plasma dense. Ceci fait appel aux fonctions d'onde calculées dans le cadre de la DFT comme explicité précédemment. Les propriétés de transport, telles que l'absorption, sont obtenues à l'aide de la réponse linéaire.

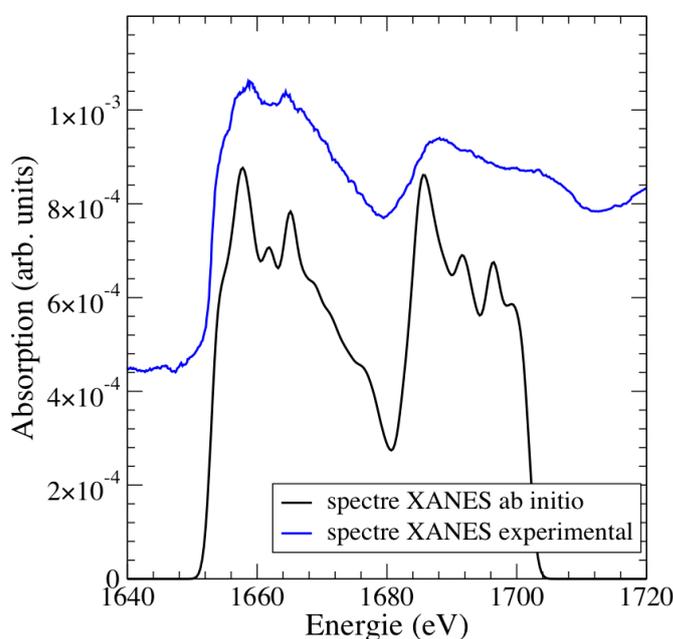


FIGURE 3.7: En noir, spectre d'absorption *ab initio* froid de l'aluminium et en bleu spectre d'absorption expérimental dans les mêmes conditions.

3.4.1 La théorie de la réponse linéaire et la formule de Kubo-Greenwood

Le but de la théorie de la réponse linéaire est de calculer de manière explicite les fonctions de réponse, telles que les susceptibilités et les fonctions de relaxation, dans le régime linéaire. Dans ce cas, la perturbation appliquée au système n'altère pas la nature de celui-ci. Le formalisme général de cette théorie applicable aux systèmes quantiques et classiques a été développé par Kubo [68].

Dans le cadre de cette théorie, une perturbation électrique appliquée au système conduit à une relation linéaire entre la source de la perturbation, le champ électrique \mathbf{E} , et la densité de courant \mathbf{j} . Cette relation s'écrit sous la forme :

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (3.68)$$

où σ est le tenseur de conductivité électrique. Cette dernière équation n'est rien d'autre que la traduction microscopique de la loi d'Ohm.

De manière générale, pour une action mécanique perturbatrice de la forme $-a(t)A$ où A est l'opérateur conjugué de la variable $a(t)$ au sein de l'hamiltonien du système, on peut écrire :

$$H = H_0 - a(t)A. \quad (3.69)$$

Si ce système est plongé dans un champ électrique $-a(t) = \mathbf{E}$, l'hamiltonien de perturbation s'écrit $-a(t)A = \mathbf{j} \cdot \mathbf{E}$.

Si la perturbation est faible, la variation de toute grandeur B est proportionnelle à l'intensité de la perturbation selon :

$$\langle B(\omega) \rangle = \int dt' a(t') \chi_B(t - t'). \quad (3.70)$$

On peut réécrire cette dernière équation en terme de fréquence par transformation de Fourier temporelle :

$$\langle B(\omega) \rangle = a(\omega) \chi_B(\omega) \quad (3.71)$$

où $\langle \rangle$ représente la valeur moyenne à l'équilibre dans l'ensemble statistique considéré. La fonction de réponse χ s'écrit en fonction des grandeurs B et A selon :

$$\chi_B(t) = i \langle [B^I(t), A] \rangle \quad (3.72)$$

où $[,]$ est le commutateur et $B^I(t)$ est l'opérateur en représentation d'interaction défini tel que :

$$B^I(t) = \exp(-itH_0) B \exp(itH_0). \quad (3.73)$$

En particulier, le tenseur de conductivité σ de l'équation 3.68 s'exprime dans ce formalisme par :

$$\sigma_{\mu\nu}(\omega) = \frac{1}{\Omega} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^{+\infty} dt e^{i(\omega - \epsilon)t} \int_0^\beta dx \langle j_\mu(-ix) j_\nu(t) \rangle \quad (3.74)$$

où Ω est le volume du système et β^{-1} sa température.

Dans le cadre d'un modèle de particules indépendantes, de type Kohn-Sham par exemple, la partie réelle du tenseur de conductivité devient plus explicite. Soient les couples énergie ϵ_l et état propres $|\varphi_l\rangle$ de l'hamiltonien à une particule. Avec ces notations, le tenseur de conductivité électrique devient :

$$\Re \sigma_{\mu\nu}(\omega) = \frac{2\pi}{3\Omega} \sum_{l,l'} \frac{f_l - f_{l'}}{\epsilon_l - \epsilon_{l'}} \langle \varphi_l | \nabla_\mu | \varphi_{l'} \rangle \langle \varphi_{l'} | \nabla_\nu | \varphi_l \rangle \delta_\omega(\epsilon_l - \epsilon_{l'}). \quad (3.75)$$

Il fait intervenir des transitions à un photon, $\delta_\omega(\epsilon_l - \epsilon_{l'})$, entre les états partiellement peuplés, $f_l - f_{l'}$, où f_l est l'occupation donnée par la distribution de Fermi-Dirac.

Pour notre étude où le système est simulé à l'aide de conditions périodiques dans les trois dimensions, les états mono-électroniques sont décrits par deux paramètres : l'indice de bande et le point \mathbf{k} . Dans ce cas, on peut alors écrire la partie réelle de la conductivité électrique $\sigma_1(\omega)$ sous la forme :

$$\sigma_1(\mathbf{k}, \omega) = \frac{2\pi}{3\omega\Omega} \sum_{m=1}^{n_b} \sum_{n=1}^{n_b} \sum_{\alpha=1}^3 [f(\epsilon_{n,\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{m,\mathbf{k}})] \times \left| \langle \varphi_{m,\mathbf{k}} | \vec{\nabla}_\alpha | \varphi_{n,\mathbf{k}} \rangle \right|^2 \delta(\epsilon_{m,\mathbf{k}} - \epsilon_{n,\mathbf{k}} - \omega) \quad (3.76)$$

où les sommations m et n se font sur l'ensemble des états de Kohn-Sham considérés dans la

simulation. Ces états sont des états peuplés, partiellement peuplés ou vides. Le nombre d'états vides détermine la fréquence maximale pour laquelle les fonctions de réponse peuvent être calculées. α représente les trois directions de l'espace. $f(\epsilon_{m,\mathbf{k}})$ est l'occupation de Fermi pour le niveau d'énergie $\epsilon_{m,\mathbf{k}}$ pour le m-ième état et pour le point \mathbf{k} . L'équation 3.76 est appelée la formule de Kubo-Greenwood.

Dans la pratique, il est nécessaire de remplacer la fonction δ de l'expression de la conductivité électrique dans l'équation 3.76, par une gaussienne. Son élargissement doit être choisi précautionneusement : pas trop petit pour ne pas générer de bruit, mais pas trop grand pour ne pas perdre de l'information.

La "règle de la somme" permet de vérifier le calcul de la conductivité [78] :

$$S \equiv \frac{2m\Omega}{\pi e^2 N_e} \int_0^\infty \sigma(\omega) d\omega = 1. \quad (3.77)$$

Enfin, nous étudierons la conductivité dc, σ_{dc} , dans le chapitre consacré aux conditions en détente. Elle est définie par :

$$\sigma_{dc} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \sigma_1(\omega). \quad (3.78)$$

3.4.2 Propriétés de transport

L'ensemble des propriétés de transport peuvent être déduites à partir de la partie réelle de la conductivité, équation 3.75 [25]. La partie imaginaire de la conductivité, σ_2 , est déduite en utilisant les relations de Kramers-Kronig [66]. Ces relations relient la partie réelle, $n(\omega)$ et la partie imaginaire, $k(\omega)$, de κ , l'indice de réfraction, par :

$$n(\omega) = 1 + P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{k(\omega')}{\omega' - \omega} \quad (3.79)$$

$$k(\omega) = -P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{n(\omega') - 1}{\omega' - \omega} \quad (3.80)$$

où P est la partie principale de l'intégrale.

σ_2 s'écrit alors :

$$\sigma_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} P \int \frac{\sigma_1(\nu)\omega}{(\nu^2 - \omega^2)} d\nu \quad (3.81)$$

avec P la partie principale de l'intégrale. Les fonctions diélectriques se déduisent alors à partir de la partie réelle et de la partie imaginaire de la conductivité. Elles sont données par :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{4\pi}{\omega} \sigma_2(\omega) \quad (3.82)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi}{\omega} \sigma_1(\omega) \quad (3.83)$$

D'autre part, la partie réelle, $n(\omega)$, et la partie imaginaire, $k(\omega)$, de l'indice de réfraction sont

reliées à la permittivité par la relation :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = [n(\omega) + ik(\omega)]^2. \quad (3.84)$$

On en déduit :

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2} [|\epsilon(\omega)| + \epsilon_1(\omega)]} \quad (3.85)$$

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2} [|\epsilon(\omega)| - \epsilon_1(\omega)]}. \quad (3.86)$$

La réflectivité, $r(\omega)$, et l'absorption, $\alpha(\omega)$, s'écrivent alors :

$$r(\omega) = \frac{[1 - n(\omega)]^2 + k^2(\omega)}{[1 + n(\omega)]^2 + k^2(\omega)} \quad (3.87)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{c} \frac{\sigma_1(\omega)}{n(\omega)}. \quad (3.88)$$

Comme nous l'avons explicité précédemment, un calcul de Kohn-Sham, s'appuyant sur le formalisme des pseudopotentiels, ne permet d'obtenir que les fonctions propres et énergies propres correspondant aux électrons de valence de chacun des atomes considérés dans la simulation. L'équation 3.76 ne permet que le calcul des propriétés de transport impliquant des électrons de valence du système. Ceci permet de calculer la conductivité optique pour des fréquences allant jusqu'à une centaine d'eV. L'utilisation de pseudopotentiels dans la résolution des équations de Kohn-Sham ne permet donc pas directement le calcul d'un spectre d'absorption dans le domaine des X impliquant des électrons de cœur. L'expression de la conductivité doit donc être adaptée pour le calcul des spectres d'absorption XANES.

3.4.3 XANES dans le formalisme PAW

Dans le cadre de l'étude du XANES et en particulier du flanc-K, il faut raffiner l'expression de la conductivité. On rappelle que le flanc-K est la partie du spectre d'absorption qui correspond au processus d'absorption d'un photon X par la matière et qui vient exciter un électron de la couche $1s$ vers la bande de conduction. L'absorption correspondante doit donc être décrite entre l'état initial n , orbitale $1s$, et l'état final m , les états p vides ou partiellement occupés. Dans l'équation 3.76, c'est le terme $\langle \psi_{m,\mathbf{k}} | \vec{\nabla}_\alpha | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle$ qu'il faut donc adapter. Pour l'étude du XANES, on peut alors écrire cet élément de matrice de transition entre un niveau de cœur et la fonction d'onde $|\phi_c\rangle$ et les niveaux de valence :

$$\langle \psi_{m,\mathbf{k}} | \vec{\nabla}_\alpha | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle \equiv \langle \psi_{m,\mathbf{k}} | \vec{\nabla}_\alpha | \phi_c \rangle. \quad (3.89)$$

Nous allons exprimer cet élément de matrice dans le formalisme PAW [136]. Pour cela, on rappelle que dans ce formalisme, une fonction d'onde "tous électrons" $|\psi\rangle$ est reliée à une

pseudo-fonction d'onde $|\tilde{\psi}\rangle$ par une transformation linéaire T telle que :

$$|\psi\rangle = T |\tilde{\psi}\rangle. \quad (3.90)$$

La transformation T est définie par :

$$T = 1 + \sum_{\mathbf{R},n} \left[|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle - |\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle \right] \langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n}| \quad (3.91)$$

avec \mathbf{R} les sites atomiques qui définissent les régions augmentées $\Omega_{\mathbf{R}}$. $|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle$ et $|\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle$ sont respectivement les fonctions d'onde partielles "tous électrons" et pseudo-fonctions d'onde partielles qui coïncident hors de $\Omega_{\mathbf{R}}$. Les projecteurs $\langle \tilde{p}_{\mathbf{R},n}|$ sont nuls hors de $\Omega_{\mathbf{R}}$, i.e pour $r > r_c$.

Les $|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle$ forment une base complète pour toute fonction d'onde "tous électrons" $|\psi\rangle$ dans $\Omega_{\mathbf{R}}$. De la même façon, les $|\tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\rangle$ forment aussi une base complète pour toute pseudo-fonction d'onde $|\tilde{\psi}\rangle$ dans $\Omega_{\mathbf{R}}$. Pour toute fonction $\langle \mathbf{r}|\chi_{\mathbf{r}}\rangle$ de cœur, centrée sur un site atomique \mathbf{R} et nulle hors de $\Omega_{\mathbf{R}}$, on peut écrire :

$$\sum_n \langle \tilde{\psi}|\tilde{p}_{\mathbf{R},n}\rangle \langle \tilde{\phi}_{\mathbf{R},n}|\chi_{\mathbf{R}}\rangle = \langle \tilde{\psi}|\chi_{\mathbf{R}}\rangle. \quad (3.92)$$

L'élément de matrice de l'équation 3.89 s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \langle \psi_{m,\mathbf{k}}|\vec{\nabla}_{\alpha}|\phi_c\rangle &= \langle \tilde{\psi}_{m,\mathbf{k}}|\vec{\nabla}_{\alpha}|\phi_c\rangle \\ &+ \sum_{\mathbf{R},\alpha} \langle \tilde{\psi}_{m,\mathbf{k}}|\tilde{p}_{\mathbf{R},\alpha}\rangle \left[\langle \phi_{\mathbf{R},\alpha}|\vec{\nabla}_{\alpha}|\phi_c\rangle - \langle \tilde{\phi}_{\mathbf{R},\alpha}|\vec{\nabla}_{\alpha}|\phi_c\rangle \right]. \end{aligned} \quad (3.93)$$

En utilisant la relation 3.92, l'élément de matrice devient :

$$\langle \psi_{m,\mathbf{k}}|\vec{\nabla}_{\alpha}|\phi_c\rangle = \sum_{\mathbf{R},\alpha} \langle \tilde{\psi}_{m,\mathbf{k}}|\tilde{p}_{\mathbf{R},\alpha}\rangle \langle \phi_{\mathbf{R},\alpha}|\vec{\nabla}_{\alpha}|\phi_c\rangle. \quad (3.94)$$

Dans le cadre de l'utilisation d'un pseudopotentiel, les seules fonctions d'onde de cœur disponibles sont celles obtenues lors de la génération de ce dernier. Cette fonction d'onde de cœur, ϕ_c , correspond à celle d'un atome isolé. Il s'agit donc maintenant de mettre en place une modélisation prenant en compte l'effet de l'environnement correspondant à celui d'un plasma dense.

3.4.3.1 Effet de la densité et de la température sur l'énergie du niveau 1s

Pour prendre en compte l'effet de l'environnement sur l'orbitale 1s il faudrait de manière formelle, inclure cette orbitale dans la résolution des équations de Kohn-Sham. Il s'agit ici de relaxer cette dernière lors du processus de minimisation. Ce principe a été mis en place dans quelques cas particuliers [80] mais nécessite des développements importants sans garantie de résultats pour l'ensemble des conditions thermodynamiques que nous souhaitons étudier. De

plus, dans notre cas nous nous intéressons plus particulièrement à la variation du flanc-K qui ne met en jeu que l'énergie de l'orbitale $1s$. Pour évaluer l'effet de l'environnement sur cette orbitale, nous montrons sur la figure 3.8 la variation de l'énergie $1s$ en fonction de la densité obtenue en utilisant un pseudopotentiel "tous électrons" ainsi qu'un calcul effectué à l'aide d'un modèle de type atome moyen. Ce type de pseudopotentiel nous permet d'aller au-delà de l'approximation du cœur gelé et donne une évaluation au premier ordre de la correction à apporter.

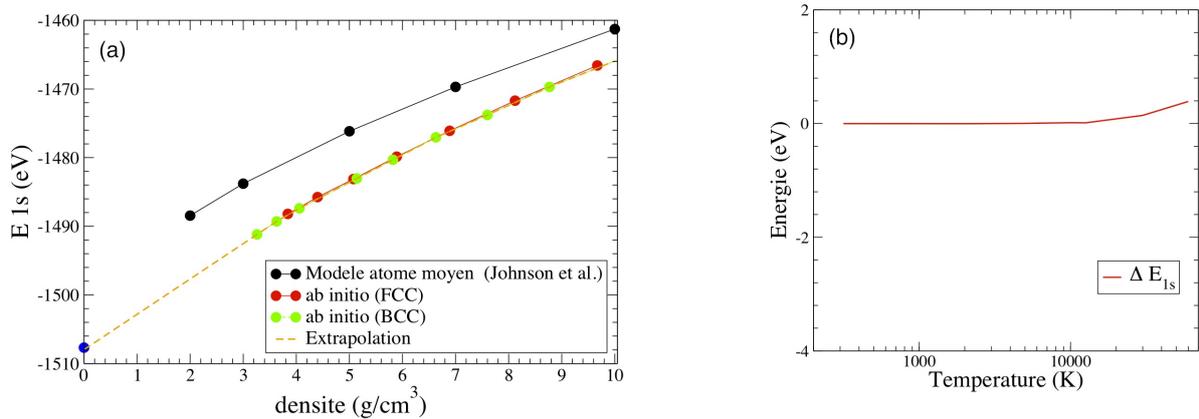


FIGURE 3.8: Evolution de l'énergie du niveau $1s$ en fonction de (a) la densité et de (b) la température. Ces calculs ont été réalisés avec un pseudopotentiel "tous électrons", c'est-à-dire que tous les électrons sont mis dans la valence [119].

Les calculs qui utilisent un pseudopotentiel "tous électrons" sont effectués sur une maille élémentaire d'un réseau BCC et FCC. La figure 3.8 montre une variation de l'ordre de 40 eV sur la gamme de densité considérée. Cette variation est indépendante de la maille cristalline choisie ce qui suggère qu'elle ne dépend pas de la structure ionique environnante. Nous voyons également que nous retrouvons cette même variation en densité à l'aide d'un modèle d'atome moyen. Le décalage constant entre les calculs de structure électronique et les calculs atome moyen vient de l'utilisation de différentes fonctionnelles. Enfin, nous voyons que nous retrouvons l'énergie de l'orbitale $1s$ d'un atome isolé en effectuant une extrapolation linéaire jusqu'à densité nulle. La figure 3.8 montre la variation de E_{1s} en fonction de la température à ρ_0 . On remarque que celle-ci est beaucoup plus faible qu'en densité. Nous obtenons un écart de 0.4 eV pour une température de 60 000 K. Cette dépendance en température va être encore plus faible à haute densité. Nous pouvons donc la négliger en première approximation.

Pour inclure les effets de l'environnement sur l'énergie de l'orbitale $1s$, nous appliquerons donc directement la correction en densité donnée dans la figure 3.8. Pour appliquer cette correction en énergie sur la position du spectre, nous allons donc utiliser la fonction suivante :

$$E_{\text{corrigé}} = -E_{1s,\text{pseudopotentiel}} + E_{1s,\text{corrigé}} \quad (3.95)$$

avec $E_{1s,\text{pseudopotentiel}}$, l'énergie calculée par le pseudopotentiel en utilisant l'énergie de

l'orbitale de l'atome isolé. $E_{1s, \text{corrigé}}$ est donné par la figure 3.8.

3.4.4 Modèle d'impureté

3.4.4.1 Introduction

Comme nous l'avons dit, du point de vue théorique le spectre XANES, et en particulier le flanc-K, correspond au processus d'absorption d'un photon X qui vient exciter un électron de la couche $1s$ vers les états p vides ou partiellement occupés de la bande de conduction. Expérimentalement, cette excitation est provoquée par le faisceau sonde qui arrache cet électron des couches internes. Pour reproduire ce processus, le spectre XANES est calculé en utilisant le modèle d'impureté.

Le modèle d'impureté consiste à avoir une boîte de simulation composée d'un atome dans un état excité, correspondant à l'atome absorbant et le reste des atomes dans l'état fondamental. Concrètement, on utilise donc deux pseudopotentiels lors du calcul. Le premier pseudopotentiel correspond au pseudopotentiel d'un atome, d'aluminium dans notre cas, dans son état fondamental et le second correspond à un atome excité avec un trou dans la couche $1s$ pour représenter l'atome absorbant.

L'utilisation de ce pseudopotentiel "excité" est une façon simple d'introduire la notion d'interaction électron-trou dans ce modèle de particules indépendantes. Dans cette description, le trou laissé dans l'orbitale $1s$ par l'électron a une durée de vie infinie et le processus de relaxation est négligé. Cette approximation a du sens dans la mesure où on regarde des effets qui se produisent sur des échelles de temps très différentes. Le temps d'excitation d'un électron est de l'ordre de $\tau_{excitation} \sim 10^{-15}$ s. Le temps de réaction de l'ensemble des électrons pour modifier l'écrantage est estimé à $\tau_{ecrantage} \sim \hbar/E_p \sim 10^{-17}$ s, où E_p est l'énergie de plasmon. Le transfert du moment absorbé par l'atome lors de la désexcitation aux autres ions constituant le plasma s'effectue sur des temps caractéristiques de la température de Debye : $\tau_{plasma} \sim 2\pi\hbar/k_B\Theta_D \sim 10^{-14}$ s. Les échelles de temps des différents processus sont donc bien distinctes. Lors de l'excitation d'un électron du cœur, le reste des électrons a le temps de répondre mais le reste du plasma, trop massif, reste dans sa configuration ionique initiale. Ces considérations sur les échelles de temps justifient donc le modèle d'impureté qui utilise un atome excité dans la boîte de simulation autour d'atomes dans une configuration ionique figée [112].

L'introduction de ce pseudopotentiel excité a un effet important sur l'allure du spectre XANES comme le montre la figure 3.9. Le trou introduit dans le cœur de l'atome absorbant modifie fortement la hauteur des pics d'absorption et améliore de façon significative l'accord avec le spectre XANES expérimental obtenu dans les mêmes conditions, notamment la hauteur relative des pics d'absorption. Contrairement à un pseudopotentiel non-excité qui peut être validé par un calcul "tous électrons", cette comparaison avec les données expérimentales est la seule validation a posteriori de la qualité du pseudopotentiel excité. Il n'existe en effet pas de règle établie pour la construction d'un pseudopotentiel excité valide sur une large gamme de

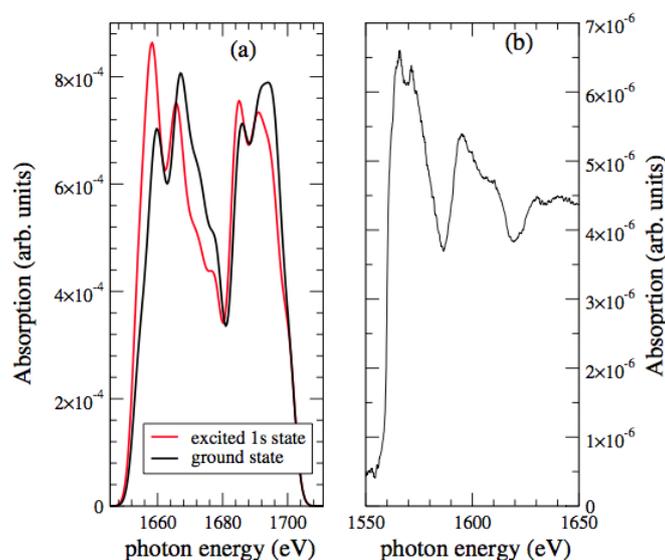


FIGURE 3.9: (a) Spectres XANES de l'aluminium calculé à densité du solide et 300 K pour un atome absorbant dans un état fondamental et excité. (b) Spectre XANES expérimental de l'aluminium dans les mêmes conditions [83].

température et de densité.

On note également sur la figure 3.9 une différence de près de 100 eV entre la position du flanc-K du spectre XANES *ab initio* et celle du spectre XANES expérimental. Cet écart provient du fait que la position absolue du flanc-K ne peut pas être obtenue avec le modèle utilisé dans les calculs. Le calcul de la position exacte du flanc-K nécessiterait un calcul plus sophistiqué qui utilise la méthode GW et l'approche de Bethe-Salpether. Cette méthode est toutefois trop coûteuse en temps de calcul pour être appliquée dans notre cas [99]. De plus, dans la mesure où l'on s'intéressera à des déplacements relatifs du flanc-K, cet écart n'est pas problématique.

3.4.4.2 Modèle d'impureté en densité et température

Pour tester la robustesse du spectre XANES calculé en fonction du pseudopotentiel excité, nous avons généré une série de pseudopotentiels où la nature et l'énergie des projecteurs étaient changées comme suit :

1. un projecteur s à 1.5 Ry
2. un projecteur s à 1.5 Ry + un projecteur p à 5 Ry
3. un projecteur s à 1.5 Ry + un projecteur p à 8 Ry
4. un projecteur s à 1.5 Ry + un projecteur p à 10 Ry
5. un projecteur s à 3 Ry + un projecteur p à 10 Ry
6. un projecteur s à 1.5 Ry + un projecteur p à 8.0 Ry + un projecteur d à 10. Ry
7. un projecteur s à 1.5 Ry + un projecteur p à 8.0 Ry + un projecteur d à 12. Ry

8. un projecteur s à 1.5 Ry + un projecteur p à 8.0 Ry + un projecteur d à 15. Ry

L'objectif de cette étude systématique est de tester la sensibilité du spectre XANES obtenu pour des bases locales de plus en plus complexes. Pour chacun de ces pseudopotentiels, le rayon de coupure est $r_c = 1.7 a_B$. Les électrons $2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ sont considérés comme des électrons de valence. Nous avons utilisé ces pseudopotentiels pour calculer le spectre XANES dans trois cas représentatifs du domaine de densité et de température étudié dans ce travail : le cas standard à $(\rho_0 ; 300K)$, un cas en détente à $(0.5 \text{ g/cm}^3 ; 1.9 \text{ eV})$ et un cas en compression à $(8.1 \text{ g/cm}^3 ; 7.5 \text{ eV})$. La figure 3.10 présente les spectres XANES calculés avec les huit pseudopotentiels dans chaque cas.

Pour ces trois cas considérés, nous notons que le spectre XANES reste inchangé une fois que la base contient un projecteur s et un projecteur p . Ceci est surtout le cas pour les deux densités les plus basses, à 0.5 g/cm^3 et ρ_0 . Nous notons également que l'énergie à laquelle ces projecteurs s et p sont placés n'influe pas le spectre XANES obtenu sur la gamme d'énergie considérée. Nous remarquons enfin qu'il n'est pas nécessaire d'introduire de projecteur d et que la densité d'états totale est correctement décrite à l'aide d'une base locale ne contenant que des projecteurs de nature s et p . Le cas à plus haute densité montre quant à lui une légère différence entre ces pseudopotentiels. Cette fois encore, l'addition d'un projecteur d n'a aucune influence sur le spectre obtenu. En revanche, la valeur de l'énergie du projecteur p ajouté modifie légèrement l'amplitude du spectre, une vingtaine d'eV au-dessus du flanc. Nous retiendrons donc pour la suite de cette étude que le spectre XANES obtenu est robuste par rapport au pseudopotentiel excité utilisé. Dans cette région, le spectre XANES est toutefois très sensible au nombre d'atomes utilisés dans la boîte de simulation comme l'a montré Taillefumier *et al.* [136].

Etapas d'un calcul de spectre XANES pour un plasma dense

1. On génère le pseudopotentiel correspondant à l'atome dans l'état fondamental ainsi que celui correspondant à l'atome absorbant en imposant que l'occupation de l'orbitale $1s$ soit égale à 1.
2. Simulation de dynamique moléculaire aux conditions de température et densité souhaitées. Pour ce calcul, seul le pseudopotentiel fondamental est utilisé. Après l'équilibration du système, on sélectionne des configurations ioniques à l'équilibre et à différents pas de temps.
3. On applique la théorie de la réponse linéaire dans le cadre de la formule de Kubo-Greenwood et du modèle d'impureté à toutes ces configurations. En pratique, pour chaque configuration ionique on calcule l'absorption en utilisant le pseudopotentiel excité pour l'atome absorbant de la boîte de simulation et le pseudopotentiel fondamental pour le reste des atomes de la boîte.
4. Enfin, l'absorption est moyennée sur le nombre de configurations prises, comme le montre le spectre rose de la figure 3.11.

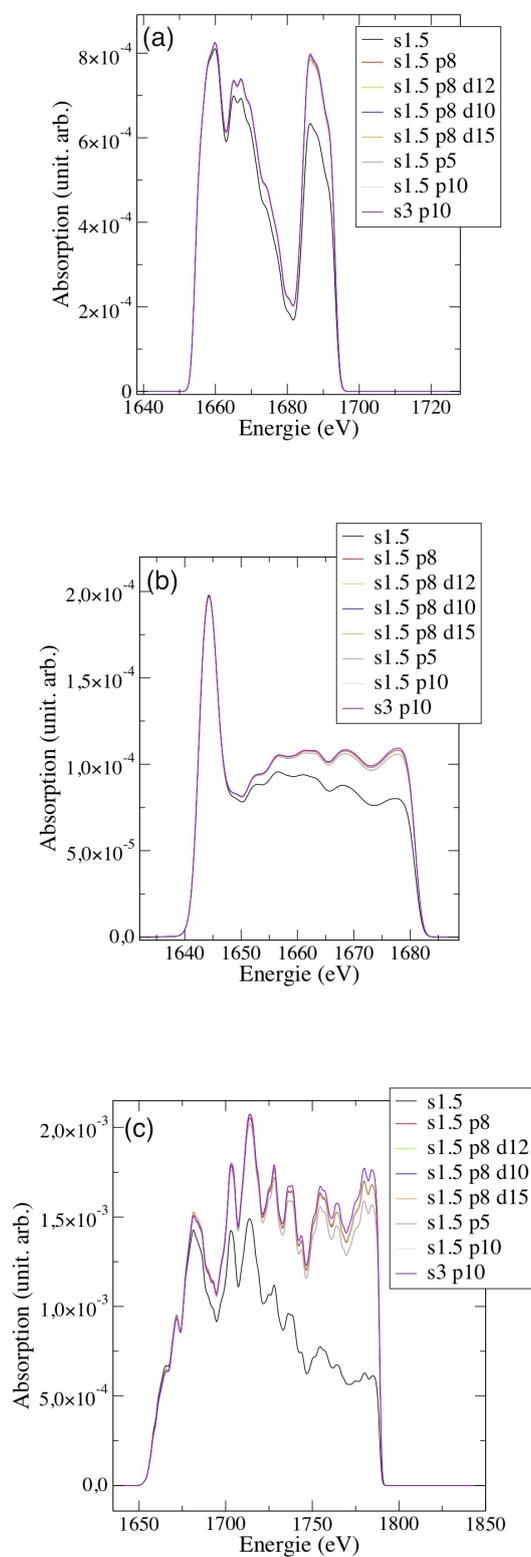


FIGURE 3.10: Spectres d'absorption calculés dans les conditions (a) (ρ_0 ; 300 K), (b) (0.5 g/cm^3 ; 1.9 eV) et (c) (8.1 g/cm^3 ; 7.5 eV), en utilisant les différents pseudopotentiels décrits dans le paragraphe 3.4.4.2.

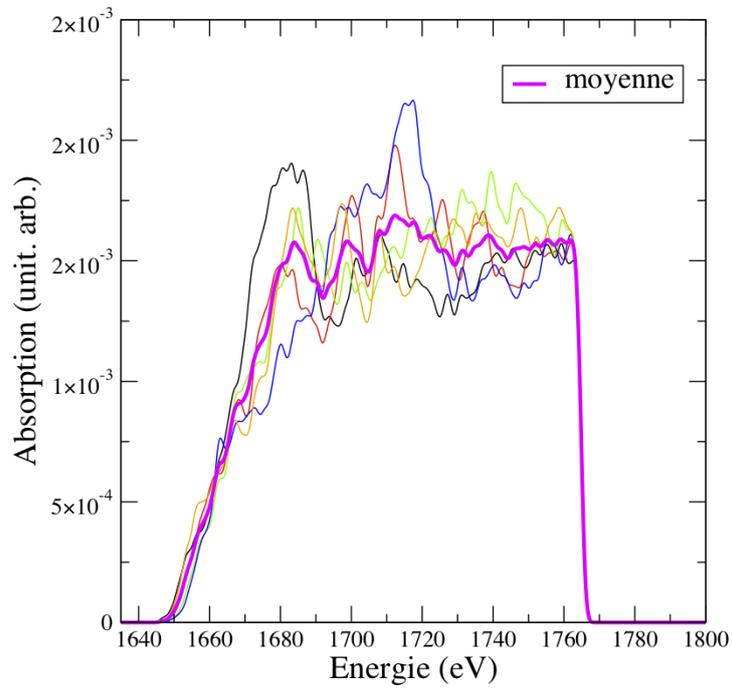


FIGURE 3.11: Spectres d'absorption de différentes configurations ioniques pour les conditions (8.1 g/cm^3 ; 7.5 eV). Le spectre en rose correspond à la moyenne des autres spectres d'absorption.

5. On applique la correction de l'effet de la densité au spectre ainsi obtenu.

Chapitre 4

Résultats en conditions extrêmes

Sommaire

| | | |
|------------|--|------------|
| 4.1 | Introduction | 118 |
| 4.2 | Description des résultats | 119 |
| 4.2.1 | Domaine ρ , T exploré | 119 |
| 4.2.2 | Spectres d'absorption le long de l'Hugoniot rechoquée | 120 |
| 4.2.3 | Description qualitative des spectres XANES | 121 |
| 4.2.4 | Comparaison qualitative des spectres XANES théoriques et expérimentaux | 124 |
| 4.3 | Méthodologie de l'analyse | 126 |
| 4.3.1 | Fit linéaire | 127 |
| 4.3.2 | Méthode TH | 127 |
| 4.3.3 | Méthode du spectre dérivé | 127 |
| 4.3.4 | Sources d'incertitudes | 128 |
| 4.4 | Comparaison théorie et expérience | 130 |
| 4.4.1 | Interpolation des données <i>ab initio</i> | 130 |
| 4.4.2 | Analyse de la pente du flanc-K | 132 |
| 4.4.3 | Analyse du shift : dépendance en densité et en température | 133 |
| 4.4.4 | Conclusions | 142 |
| 4.5 | Pente du flanc K : diagnostic simple de la température ? | 143 |
| 4.5.1 | Modèle de Fermi-Dirac | 143 |
| 4.5.2 | Analyse des spectres | 145 |
| 4.5.3 | Validité du modèle | 148 |
| 4.5.4 | Conclusions sur l'utilisation du modèle de Fermi Dirac | 148 |

4.1 Introduction

L'étude du déplacement du flanc-K dans des conditions de fortes compressions a débuté par des expériences menées sur le chlore vers le fin des années 80, notamment par Bradley *et al.* [21] et Riley *et al.* [122]. Les cibles solides composées de plusieurs couches, Bi / polyester / KCl / parylène, sont irradiées par un laser pour créer un choc. La source X est issue du plasma coronal de la couche de bismuth pour Bradley *et al.* et Riley *et al.* et les images sont enregistrées grâce à des caméras streak X résolues en temps. Les deux expériences utilisent des techniques différentes pour comprimer l'échantillon. La première [21], utilise une seule impulsion laser pour créer le choc dans la cible et observe un déplacement du flanc-K vers les basses énergies alors que la seconde utilise la technique de coalescence de deux chocs pour augmenter la compression et un déplacement du seuil K vers les hautes énergies est observé. Malgré l'apparente contradiction entre les deux résultats, les auteurs expliquent le désaccord entre les données : selon eux, le mouvement du seuil K vers les basses ou les hautes énergies dépendrait de la dégénérescence du plasma. Pour des faibles compressions, en particulier les conditions atteintes lors de l'expérience de Bradley, le flanc-K se déplacerait vers les basses énergies. Pour des compressions plus fortes où la dégénérescence des électrons est plus importante, le déplacement se ferait alors vers les hautes énergies. Comme nous allons le voir, cette hypothèse n'a pas été confirmée.

Par la suite, le cas de l'aluminium, en tant que matériau simple, a fait l'objet de nombreuses études sur ce déplacement du flanc-K dans le régime de la WDM. De nombreuses expériences ont été menées sur ce sujet en utilisant à chaque fois la technique de compression par choc laser [44] [29] [47].

Ces premières expériences [44] sur l'aluminium utilisaient comme source X le plasma de couronne issu de l'interaction entre la cible et le laser utilisé pour comprimer la cible. Le problème majeur de ce dispositif réside dans le fait que le même laser est utilisé pour générer le choc et la source X. Dans ce dispositif, le délai entre les deux impulsions laser n'est pas variable. Ceci limite les conditions qui peuvent être sondées et oblige l'utilisation d'une caméra streak X. De plus, cette source X n'est pas forcément la plus adaptée pour sonder des plasmas denses. On rappelle qu'une source adaptée doit être suffisamment intense et à large bande (uniforme sur environ 200 eV). Ces notions sont importantes comme nous l'avons vu dans le chapitre 2. En effet, un spectre d'absorption exploitable demande à ce que le signal émis par la source soit suffisamment intense pour éviter une saturation de l'absorption de la cible après le flanc-K. Pour la dernière série d'expériences [47], la source X était générée en focalisant un laser sur une cible secondaire de haut Z, comme l'uranium, permettant une amélioration de l'uniformité en énergie.

Outre la résolution spectrale, il est également important de maîtriser la résolution temporelle liée à l'acquisition des spectres. Celle-ci est principalement gouvernée par la durée de la source X qui est égale à environ la durée de l'impulsion laser qui la génère. Plus l'impulsion est courte, plus la source X sera brève. Le spectre enregistré a alors une résolution temporelle plus élevée. Ce travail d'optimisation d'une source X adaptée à l'étude du flanc-K de l'aluminium a

fait l'objet de la thèse de M. Harmand [48].

Les avancées réalisées pendant les dix années durant lesquelles ces expériences sur l'aluminium se sont déroulées, ont visé à améliorer progressivement la qualité de la source et l'uniformité du plasma créé. La caractérisation du plasma sondé restait toutefois limitée par manque de diagnostics.

L'objectif de ce travail est d'étendre l'étude d'un plasma par spectroscopie d'absorption X autour du flanc-K (XANES) dans un domaine inexploré jusqu'à présent. Comme mentionné dans le chapitre précédent, ceci a été rendu possible grâce à l'utilisation de cibles de type CH/Al/diamant. Au-delà de l'utilisation d'une source X de meilleure qualité maintenant disponible, un effort particulier a également été fourni pour caractériser le plasma produit à l'aide de deux diagnostics indépendants. Outre l'aspect technique permettant d'obtenir les spectres d'absorption expérimentaux ou numériques, la définition de la position du flanc-K est aussi un point fondamental. Dans ce chapitre, nous proposons un état de l'art de ces définitions ainsi qu'une discussion de leurs influences quant à l'analyse de nos résultats.

4.2 Description des résultats

4.2.1 Domaine ρ , T exploré

La figure 4.1 présente l'ensemble des conditions de densité et de température explorées dans les travaux précédents et dans notre étude. La zone bleue correspond aux études expérimentales et théoriques de T. Hall *et al.* [47], DaSilva *et al.* [29], et Godwal *et al.* [44], dans lesquelles l'aluminium subit une compression par choc laser. Dans ces études, l'aluminium est comprimé jusqu'à 2.2 fois la densité du solide pour une température allant jusqu'à 1.5 eV. La zone orange reprend les conditions expérimentales obtenues à l'aide du chauffage par protons. Ici l'aluminium est chauffé jusqu'à 5 eV le long de l'isochore à la densité du solide [79] [119]. La zone verte correspond à une étude théorique effectuée le long de l'isotherme à 1.5 eV pour des densités allant jusqu'à 7 g/cm³ [119]. Enfin, les points roses se réfèrent aux calculs *ab initio* le long de l'Hugoniot principale de l'aluminium [83].

Les conditions de densité et température obtenues dans notre étude sont représentées par les carrés noirs (expérience) et par les carrés vides (calculs *ab initio*). Comme nous le voyons sur la figure 4.1, le domaine (ρ ; T) que nous avons sondé étend très largement le domaine exploré jusqu'à présent, que ce soit en densité ou en température. Nous avons obtenu des densités allant jusqu'à un peu plus de 8 g/cm³ et des températures jusqu'à 8 eV. La diversité des conditions thermodynamiques obtenues lors de cette expérience permet d'étudier de manière détaillée l'évolution du spectre XANES en densité et température et d'en déduire des informations sur l'évolution de la structure électronique et ionique. Ceci permet notamment une validation précise du modèle *ab initio* développé pour décrire ce type de plasma dense.

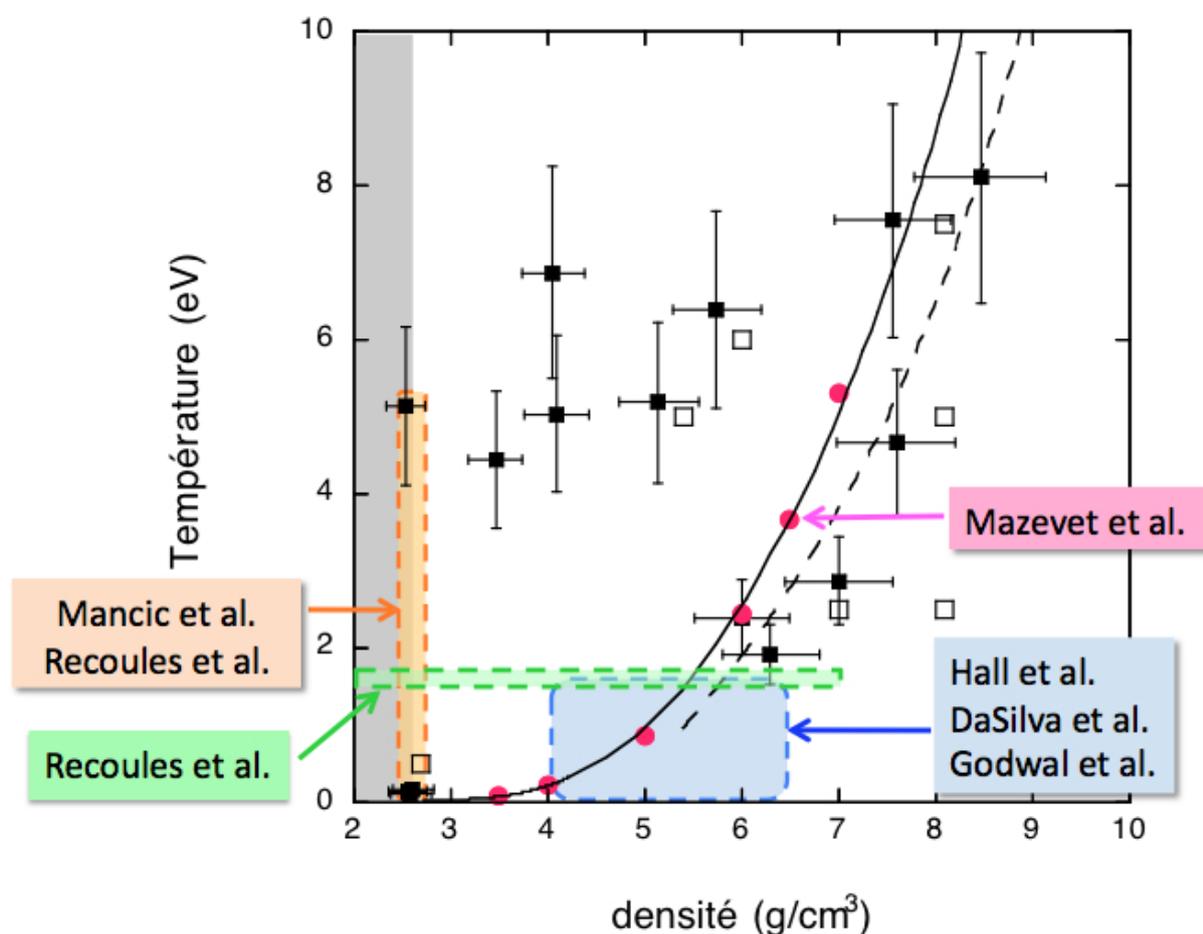


FIGURE 4.1: Ensemble des conditions sondées expérimentalement (carrés pleins), des calculs *ab initio* effectués (carrés vides) et les zones étudiées dans de précédents travaux [47] [29] [44] [119] [79] [83].

CQFR : les conditions ρ , T atteintes dans ce travail élargissent considérablement le domaine étudié jusqu'à présent. Les spectres *ab initio* ont été calculés pour une grille ρ , T qui recouvre le domaine exploré expérimentalement.

4.2.2 Spectres d'absorption le long de l'Hugoniot rechoquée

La figure 4.2 présente les spectres d'absorption expérimentaux obtenus pour quelques conditions le long de l'Hugoniot rechoquée. Pour plus de lisibilité, les spectres sont décalés en ordonnée en plaçant de bas en haut les spectres correspondants à des conditions de densité et température croissantes.

On observe que l'augmentation de la densité et de la température induit une déformation du flanc-K. Cette déformation peut être décomposée en deux effets. D'une part, un adoucissement de la pente du flanc-K symbolisé sur la figure par des droites pointillées sur les différents

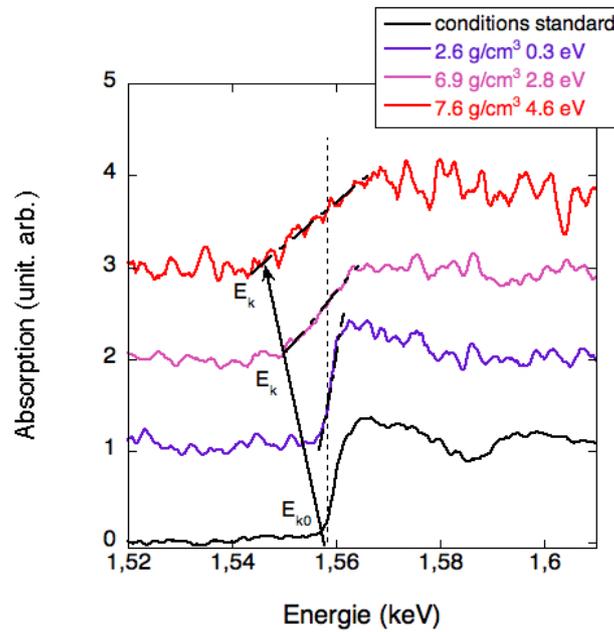


FIGURE 4.2: Spectres d'absorption expérimentaux pour des conditions le long de l'Hugoniot rechoquée.

spectres. D'autre part, un déplacement du pied du flanc, indiqué par les flèches sur la figure 4.5, vers les basses énergies. En plus de l'évolution du flanc, les structures après le flanc, bien visibles dans les conditions standards disparaissent progressivement lors de la compression. Le modèle simple que nous avons vu dans le premier chapitre va nous permettre d'expliquer en première approximation ces modifications des spectres XANES accompagnant une élévation de densité et température.

4.2.3 Description qualitative des spectres XANES

4.2.3.1 La pente du flanc

Le flanc-K, ou le seuil d'absorption, représente l'énergie nécessaire pour exciter un électron de l'orbitale $1s$ vers le continuum. Les spectres d'absorption expérimentaux sont proportionnels à l'absorption linéique qui correspond à la section efficace de photoionisation divisée par la densité. Dans notre cas, la quantité de matière sondée est constante pour les différentes conditions de densité et de température. Nous avons vu dans le premier chapitre que la section efficace de photoionisation, $\sigma_{i,f}$, d'un ion entouré d'ions voisins dans un bain d'électrons libres, est donnée par :

$$\sigma_{i,f}(E) = a h\nu |\langle \phi_f | \mathbf{R} | \phi_{1s} \rangle|^2 (1 - f(E)). \quad (4.1)$$

\mathbf{R} est l'opérateur dipolaire et $f(E)$ est la distribution de Fermi-Dirac. Elle représente l'occupation des états finaux et dépend de la température électronique ainsi que de la densité.

Les nombres quantiques orbitaux de l'état initial et final obéissent à la règle de sélection

$|l_{1s} - l_f| = 1$. Pour le flanc-K, ceci donne : $l_{1s} = 0$ et $l_f = \pm 1$. Pour un solide, cela se traduit par une densité d'états partielle p . Ainsi sonder le flanc K de l'aluminium revient à sonder la densité d'états p vides ou partiellement occupés au voisinage du niveau de Fermi. Dans le cas où $T = 0$ K, la fonction $f(E)$ donnant l'occupation de la densité d'états suivant la statistique de Fermi-Dirac, présente une marche à $E = E_{Fermi}$. Ceci est illustré sur la figure 4.3.

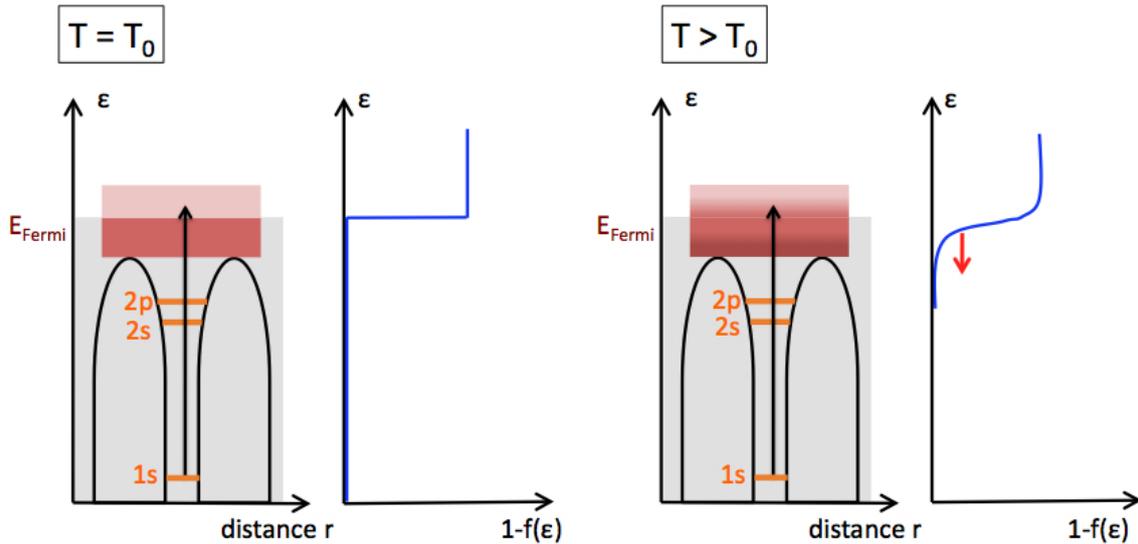


FIGURE 4.3: Illustration de l'effet de la température sur le flanc K.

Pour des températures $T > T_{Fermi}$, l'occupation de la densité d'états, régit par $f(E)$, varie autour du niveau de Fermi, E_{Fermi} . Les états en dessous de E_{Fermi} sont dépeuplés au profit des états au-dessus de ce dernier et de manière symétrique autour du niveau de Fermi. La fonction de distribution représentée par une marche à température nulle voit alors sa pente devenir de moins en moins raide lorsque la température augmente. Nous notons que dans le cadre de ce modèle simple dans lequel on a négligé la dépendance en énergie de la densité d'état comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la population d'un niveau correspondant à l'énergie de Fermi n'est pas affectée par la température. Le niveau de Fermi peut donc être considéré comme un point fixe de l'adoucissement de la pente. Le comportement de la fonction $(1 - f(E))$ explique donc, en première approximation, l'adoucissement de la pente du flanc lorsque la matière subit une hausse de la température. Cet effet est illustré sur la figure 4.3. Plutôt que d'adoucissement de la pente, on parlera aussi d'un élargissement du seuil.

4.2.3.2 Le shift

Pour le flanc-K, l'énergie nécessaire au photoélectron pour passer dans le continuum correspond à la différence entre l'énergie du niveau de Fermi, E_{Fermi} , et l'énergie du niveau $1s$, ϵ_{1s} . La valeur de ces niveaux d'énergie dépend de la température et de la densité. Des variations de densité et de température, comme celles rencontrées lors d'un choc, vont donc entraîner un décalage du seuil. On appelle ce déplacement du seuil, "le shift".

Pour une température donnée, le shift est le résultat de deux effets compétitifs lorsque la densité augmente :

- la variation du niveau de Fermi,
- la variation de l'énergie de l'orbitale 1s.

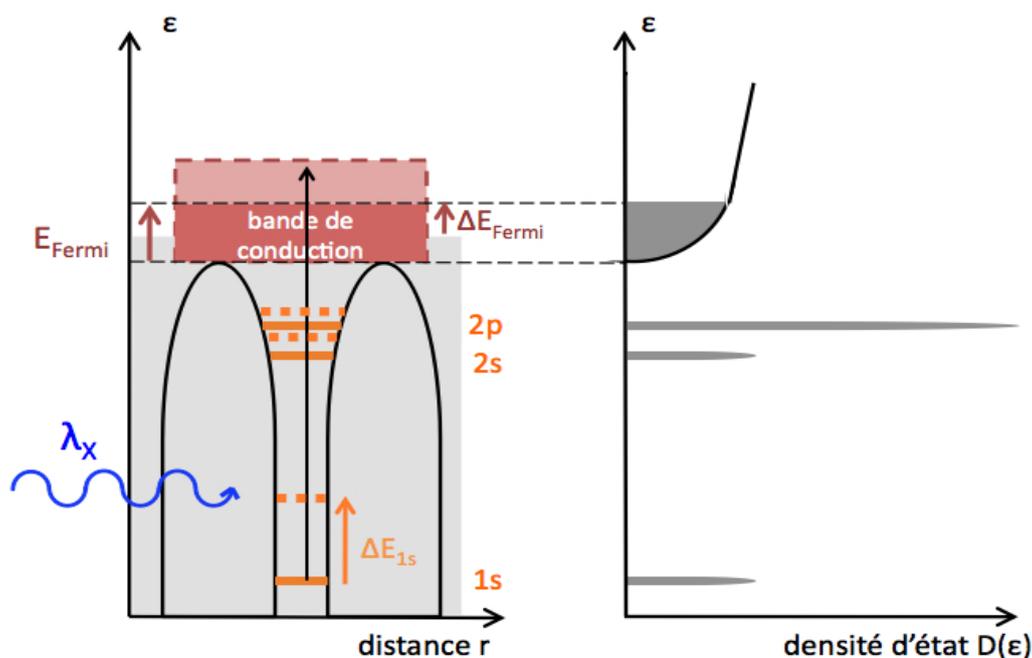


FIGURE 4.4: Illustration de la variation de l'énergie des niveaux lorsque la densité augmente : l'énergie de Fermi et l'énergie du niveau 1s augmentent dans différentes proportions.

Une augmentation de la densité se traduit par une augmentation du niveau de Fermi et de ϵ_{1s} . Lorsque la densité augmente, l'écrantage augmente et les niveaux d'énergie liés, comme l'orbitale 1s, deviennent moins profonds. Si l'énergie du niveau 1s était constante, une augmentation de la densité se traduirait par un déplacement du seuil vers les hautes énergies. Cependant, l'augmentation de l'énergie du niveau 1s vient compenser la variation du niveau de Fermi. Le shift du flanc-K a pour origine ces deux effets, comme illustré sur la figure 4.4. Pour un système donné, une augmentation de l'énergie de Fermi plus importante que celle de l'énergie du niveau 1s se traduira alors par un shift vers les hautes énergies. A cette description simple, il faut y ajouter l'effet de la température. Cette dernière modifie également la valeur de ces deux grandeurs. L'enjeu théorique que nous aborderons plus loin dans ce chapitre, consiste à prendre en compte l'effet de la densité et de la température sur ces grandeurs de manière précise.

Comme nous le voyons sur la figure 4.3, si l'on considère que le flanc-K correspond à une valeur minimale de l'absorption, la variation de la pente va également induire un shift. Celui-ci vient s'ajouter à l'effet de la variation de ϵ_{1s} et E_{Fermi} en densité et température. Comme nous le voyons sur la figure 4.3, celui-ci peut être important et peut venir s'ajouter à l'effet décrit précédemment. L'enjeu de l'analyse des spectres XANES sera donc de distinguer ces différents

effets.

4.2.3.3 Les structures après le flanc

La section efficace de photoionisation dépend de la fonction d'onde de l'état final du photoélectron $|\phi_f\rangle$. Cette fonction d'onde se décompose en deux contributions : celle de la fonction d'onde du photoélectron dans le continuum et celle de la fonction d'onde du photoélectron diffusé sur les atomes voisins [121]. Cette dernière dépend directement de l'ordre local de la matière étudiée, c'est-à-dire des distances inter-atomiques. Un photoélectron émis avec une faible énergie va donner naissance à une diffusion multiple sur les atomes voisins. Si la matière possède un certain ordre, les diffusions vont donner des interférences constructives. Le spectre XANES aura alors des structures après le flanc. Si la matière est désordonnée, les diffusions du photoélectrons ne donneront pas d'interférences constructives et le spectre XANES sera plat après le flanc. Ces structures du spectre XANES contiennent des informations sur l'ordre local du système étudié. L'augmentation de la densité et de la température rencontrée lors d'un choc, transforme l'aluminium initialement solide en un plasma. Ceci se traduit par une diminution de l'ordre local et correspond à la disparition progressive des structures du spectre XANES, comme on peut le voir sur la figure 4.2.

CQFR : Le flanc K dépend fortement des conditions ρ , T . Ces modifications correspondent à un adoucissement de la pente et un shift du flanc. Le shift dépend du déplacement du niveau 1s et du niveau de Fermi avec la densité et la température. L'élargissement du seuil dépend pour sa part fortement de T . Enfin, les structures situées après le flanc-K sont liées à l'ordre local qui dépend des conditions de densité et de température du système étudié.

4.2.4 Comparaison qualitative des spectres XANES théoriques et expérimentaux

La figure 4.5 présente les spectres d'absorption expérimentaux décrits précédemment (a), et les spectres obtenus par des calculs *ab initio*, décrits dans le chapitre précédent (b), et à partir d'un modèle de plasma dense (c) [111]. Les spectres *ab initio* ont été obtenus en utilisant 108 atomes dans la boîte de simulation, 4 points \mathbf{k} , 2016 bandes et un élargissement de la gaussienne de 1.3 eV. L'énergie de coupure est fixée à 20 Ha.

En première approximation, on constate que ces trois séries de spectres sont très similaires lorsque la densité et la température augmentent le long de l'Hugoniot :

- un shift vers les basses énergies,
- une pente qui s'adoucit,
- et la disparition des structures au dessus du seuil.

Nous allons maintenant comparer les résultats de ces deux calculs avec les données expérimentales plus en détails.

Nous observons que les calculs *ab initio*, figure 4.5 (b), reproduisent bien l'adoucisement de la pente du flanc et le décalage du flanc vers les basses énergies observés sur les données

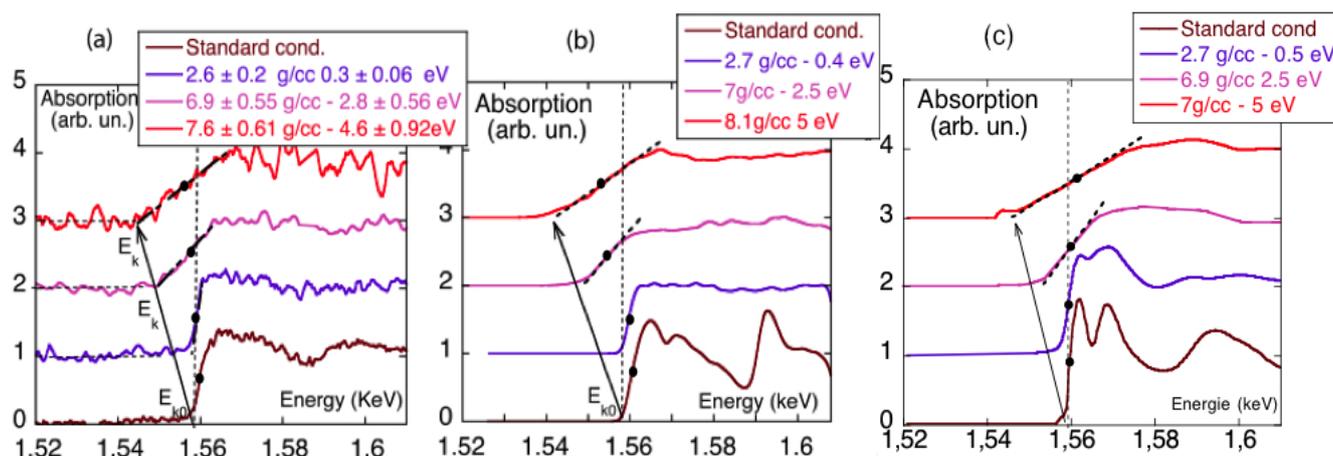


FIGURE 4.5: (a) Spectres d'absorption expérimentaux pour des conditions le long de l'Hugoniot rechoquée. (b) Spectres XANES *ab initio*. (c) Spectres XANES calculés avec le modèle plasma dense d'O. Peyrusse [111]. Les points noirs correspondent au centre de gravité de chaque flanc-K.

expérimentales, figure 4.5 (a). L'évolution de ces deux quantités est en bon accord en première approximation. Ces calculs reproduisent également une perte des structures après le flanc au-delà d'une densité de 2.7 g/cm^3 et d'une température de 0.4 eV . Cela est en accord avec les résultats obtenus par A. Mancic *et al.* [79] où l'aluminium à densité solide est chauffé par protons. Cette étude a mis en évidence un lien entre la disparition progressive des structures après le flanc-K et la perte de l'ordre local dans le système. On constate toutefois que le spectre *ab initio* obtenu dans les conditions standard est plus structuré que le spectre expérimental. Le deuxième maximum vers 1.6 keV est très prononcé dans les calculs contrairement au spectre expérimental. Cela avait été noté précédemment et identifié comme une limite des calculs liée au faible nombre d'atomes présents dans la boîte de simulation.

Comparons maintenant les résultats obtenus à partir d'un modèle plasma dense, figure 4.5 (c). Pour le modèle plasma dense, l'adoucissement de la pente est dans la tendance des spectres expérimentaux. Le pied du flanc se décale également vers les basses énergies. Ce décalage est du même ordre de grandeur que celui observé pour l'expérience et les calculs *ab initio*. En revanche, les structures du spectre froid ne sont pas en très bon accord. Ce spectre XANES a encore des structures après le flanc pour une température d'environ 0.5 eV . Dans ces conditions, les spectres expérimentaux et *ab initio* sont plats. Dans les conditions standards, on constate aussi que le double pic juste après le flanc est beaucoup moins intense que pour le spectre *ab initio*. D'autre part, l'élargissement du flanc est différent de celui observé sur les spectres expérimentaux et *ab initio*. Dans les spectres obtenus par le modèle plasma dense, le flanc pivote autour de son centre de gravité contrairement aux spectres *ab initio* et expérimentaux. De plus, le centre de gravité des spectres se déplace légèrement vers les hautes énergies lors de la compression contrairement aux spectres expérimentaux et *ab initio*, comme le montrent les points noirs sur la figure 4.5.

Après cette comparaison qualitative des résultats expérimentaux et théoriques, nous allons maintenant définir quelques quantités permettant une analyse quantitative de ces spectres.

4.3 Méthodologie de l'analyse

Afin d'analyser finement les modifications du spectre, nous allons nous intéresser à deux éléments particuliers : la pente du flanc et le shift, en fonction des différentes conditions sondées. Ces quantités ont déjà été utilisées dans de nombreux travaux numériques et expérimentaux, que ce soit sur des spectres d'absorption de l'aluminium [44] [29] [47] [1] [83] [119] ou d'autres éléments comme le KCl [21] ou encore le beryllium [128]. Dans ces travaux, ces quantités ne sont pas toujours définies de la même manière. Il faut donc faire attention lorsque l'on compare ces études.

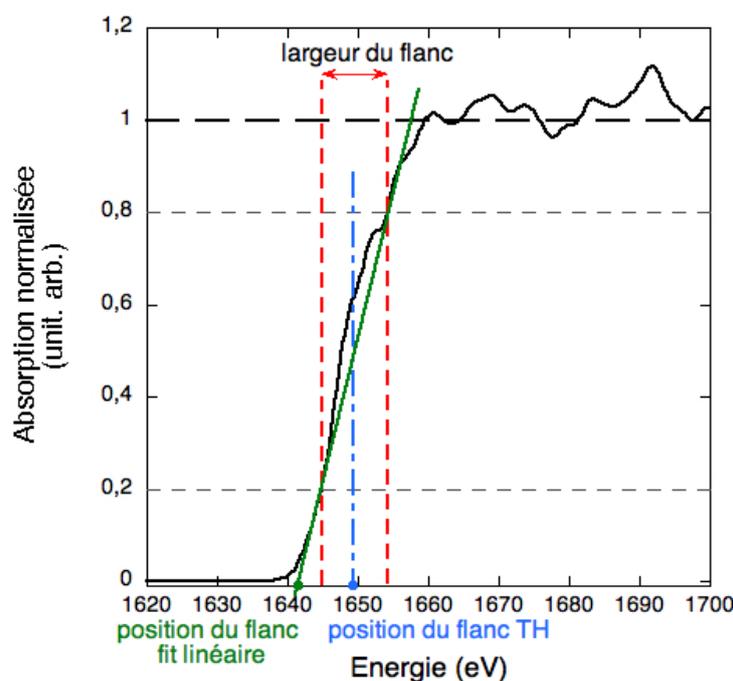


FIGURE 4.6: Illustration de la méthode du fit linéaire (droite verte) et de la méthode de T. Hall (largeur du flanc) sur le spectre *ab initio* (ρ_0 , 5eV).

Dans DaSilva *et al.* [29] et Godwal *et al.* [44], les auteurs définissent la largeur de flanc comme l'intervalle d'énergie compris entre 10% et 90% du signal maximal d'absorption. La pente est déduite directement de la largeur du flanc. Le flanc, lui, est défini au milieu de cet intervalle. Dans l'étude de T. Hall *et al.* [47], la largeur du flanc est définie quant à elle entre 20% et 80% du signal maximal d'absorption et le flanc de la même façon. Enfin, pour les calculs *ab initio* de S. Mazevet *et al.* et V. Recoules *et al.* [83] [119], le flanc-K de l'aluminium est défini à 1×10^{-4} de l'absorption. La figure 4.6 illustre ces différentes méthodes en utilisant un spectre *ab initio* obtenu dans notre étude.

Pour notre étude, nous avons défini la pente et le shift à partir d'un fit linéaire du flanc du spectre XANES. Nous allons présenter cette méthode d'analyse et la comparer avec les méthodes utilisées précédemment. Nous allons appliquer ces méthodes de la même façon aux résultats expérimentaux et théoriques. On montrera pour chacune d'entre elles les avantages et les inconvénients ainsi que la richesse d'informations que l'on peut acquérir. On montrera enfin que l'on aboutit toutefois à la même interprétation physique.

4.3.1 Fit linéaire

Comme on peut l'observer sur la figure 4.5, le flanc du spectre d'absorption a un comportement linéaire pour l'ensemble des conditions étudiées. Le shift et la pente peuvent alors être définis à l'aide d'un fit linéaire du type :

$$y = a(E - E_{K0}) \quad (4.2)$$

où le shift est donné par : $E_K - E_{K0}$. E_{K0} est la position du seuil de l'aluminium dans les conditions standards. La pente est donnée par a . Cette procédure est illustrée sur la figure 4.6 pour le cas d'un spectre *ab initio*. On remarque que ce fit peut introduire une incertitude non négligeable lorsqu'il y a une rupture de pente sur le flanc. Cette incertitude contribue à la barre d'erreur pour la valeur du shift et sera discutée plus loin.

4.3.2 Méthode TH

Cette méthode d'analyse a été utilisée par T. Hall *et al.* [47]. Dans cette méthode, on repère les énergies correspondantes à 20% et 80% du niveau d'absorption maximal. L'écart entre ces deux énergies correspond à ce que l'on appelle la largeur du seuil, ou pente du flanc. L'énergie correspondant au milieu de cet intervalle est définie comme la position du seuil. Comme nous le verrons plus tard, contrairement à la méthode précédente, la méthode TH permet de distinguer les différentes contributions au déplacement du flanc lorsque la température et la densité varient.

Comme précédemment, le shift pour un spectre donné sera calculé en faisant la différence entre la position de son flanc et une valeur de référence, c'est-à-dire la position du flanc pour des conditions standards (ρ_0 ; 300 K). La méthode est illustrée sur la figure 4.6.

4.3.3 Méthode du spectre dérivé

Dans le domaine des compressions statiques, la position du flanc K est définie comme le point d'inflexion du flanc, c'est-à-dire à l'énergie pour laquelle la dérivée du spectre est maximale [100]. Comme pour la méthode TH, ce point d'inflexion correspond en première approximation au niveau de Fermi. Cette méthode nécessite des spectres de très bonne qualité tels que ceux obtenus dans les expériences utilisant le rayonnement synchrotron. Elle est utile

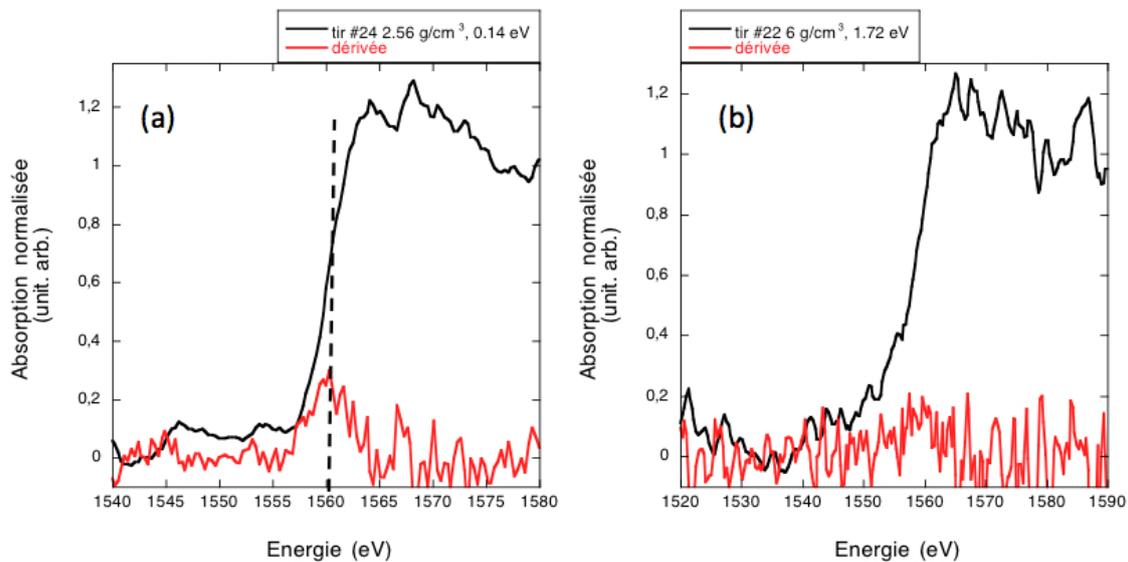


FIGURE 4.7: Illustration de la méthode de la dérivée sur deux spectres expérimentaux. Le spectre du tir 24 présente un maximum bien discernable dans sa dérivée, ce qui permet d’avoir une position du flanc-K. En revanche, il est difficile de mettre en évidence un maximum net sur la dérivée du spectre 22 et donc d’avoir une position du flanc.

si les spectres à analyser comportent véritablement un flanc avec un point d’inflexion car elle donne une position précise du flanc. En revanche, la méthode n’est pas utilisable si le flanc possède une structure.

La figure 4.7 montre cette méthode appliquée à deux spectres représentatifs de notre étude. Nous voyons que la qualité des spectres ne permet pas d’obtenir la position du point d’inflexion du flanc à partir de la dérivée pour l’ensemble de ces spectres, comme sur l’exemple de la figure 4.7 (b). En effet, dans le cas le plus favorable, figure 4.7 (a), la dérivée est non nulle sur un intervalle d’énergie relativement étendu, environ 10 eV, mais ne présente pas de maximum pour une énergie précise.

4.3.4 Sources d’incertitudes

4.3.4.1 Incertitude introduite par la normalisation des spectres

Pour pouvoir comparer la pente et la position du flanc, pour les spectres expérimentaux et théoriques, nous avons décidé de normaliser de la même façon tous les spectres. Cette normalisation est effectuée aux plus hautes énergies, c’est-à-dire loin du flanc. Nous avons choisi de normaliser les spectres expérimentaux à 1.6 keV où il n’y a plus de modifications du spectre. Cette normalisation peut s’avérer délicate principalement pour les spectres *ab initio* qui conservent des structures même loin du flanc.

Pour évaluer l’influence de cette normalisation sur les valeurs de la pente et du shift déterminées par les deux méthodes retenues, nous avons pris deux spectres *ab initio* calculés pour les

conditions (2.7g/cm^3 , 5 eV) et (8.1g/cm^3 , 7.5 eV). Nous les avons normalisé avec trois critères différents, comme indiqué sur la figure 4.8.

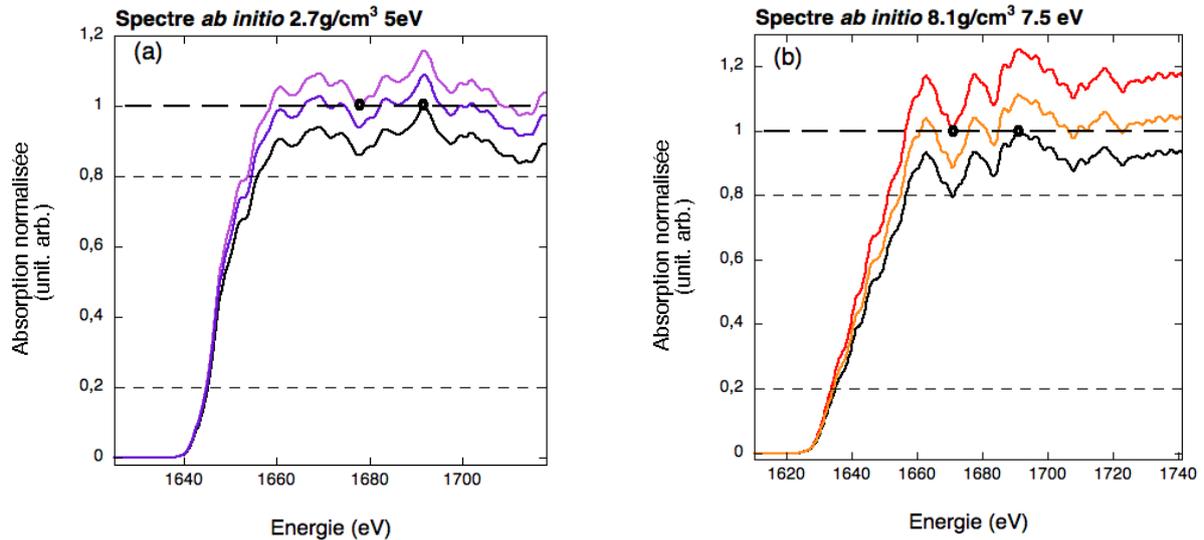


FIGURE 4.8: Différentes normalisations effectuées sur les spectres *ab initio*, (a) à (2.7g/cm^3 , 5 eV) et (b) à (8.1g/cm^3 , 7.5 eV). Les points noirs représentent l'endroit où les spectres ont été normalisés.

La première (respectivement la troisième) normalisation est prise par rapport à la valeur la plus haute du spectre (respectivement la plus basse) et la deuxième par rapport à la moyenne de ces deux extrema. Nous mettons ainsi en lumière les cas les plus défavorables. Pour chaque cas, nous avons appliqué la méthode du fit linéaire et la méthode de TH pour déterminer le shift et la pente du flanc.

La normalisation introduit une incertitude très petite pour les valeurs du shift, 2% environ, lorsque celui-ci est extrait du fit linéaire. En effet, même en changeant la normalisation, le pied du flanc ne se déplace pas de façon significative comme le montrent les spectres de la figure 4.8. Pour la pente, cette normalisation introduit un écart maximal de $\pm 6\%$ lorsqu'elle est déduite par le fit linéaire. Avec la méthode TH, la normalisation introduit une incertitude de $\pm 5\%$ environ sur la valeur de la pente et $\pm 7\%$ sur la valeur du shift. Nous avons testé avec la même procédure l'influence de la normalisation pour les spectres expérimentaux. Les incertitudes introduites sont du même ordre de grandeur que pour les spectres *ab initio*.

CQFR : L'incertitude sur la normalisation introduit une incertitude sur le shift et la pente. Cette incertitude est prise en compte tir à tir dans la barre d'erreur.

4.3.4.2 Incertitudes additionnelles

Dans les résultats qui vont être présentés, les barres d'erreur associées aux valeurs de la pente et du shift prennent en compte plusieurs sources d'erreurs : l'erreur induite par la normalisation, comme nous venons de le voir, et l'erreur issue de l'analyse elle-même et qui diffère

selon la méthode utilisée. Cette dernière source d'erreur est estimée tir à tir lors de l'analyse. Par exemple, la méthode TH induit une erreur plus faible sur le shift. En effet le fit s'affranchit de l'incertitude qu'apporte le fit du flanc par une droite et aussi du bruit pour de faibles niveaux d'absorption, notamment pour les spectres expérimentaux. Avec la méthode du fit linéaire, l'erreur sur la valeur du shift estimée tir à tir varie de $\pm 1 - 2$ eV à ± 5 eV pour les spectres les plus bruités. Avec la méthode TH, l'erreur est plus faible et varie de ± 0.5 eV à ± 2 eV.

4.4 Comparaison théorie et expérience

Deux procédures étant définies pour déterminer la pente du flanc et le shift, nous allons les appliquer pour comparer les données expérimentales et théoriques.

4.4.1 Interpolation des données *ab initio*

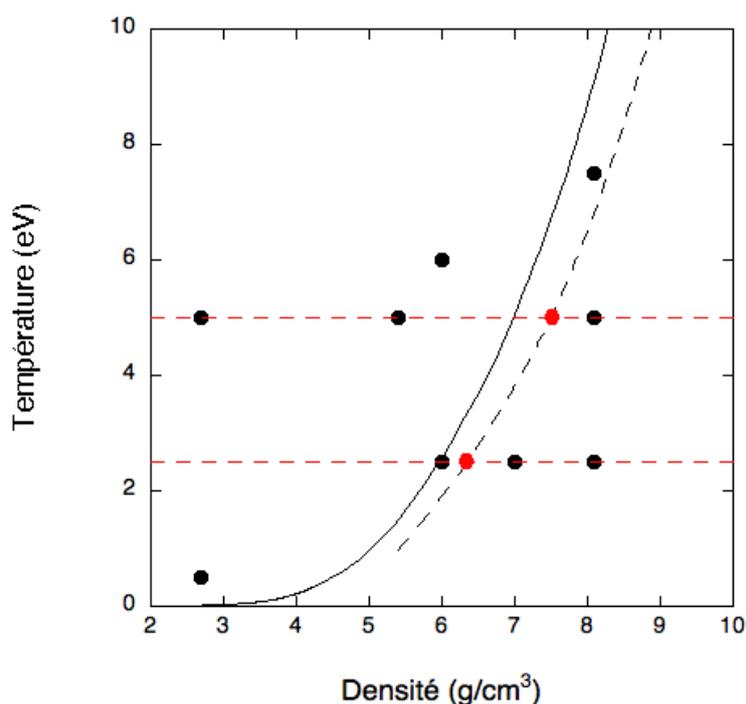


FIGURE 4.9: Conditions en densité et température des calculs *ab initio*. Les points noirs représentent les calculs disponibles et les points rouges les points sur l'Hugoniot rechoquée où on veut déduire les valeurs de la pente et du shift.

Les calculs *ab initio* ont été effectués sur une grille de densité et de température recouvrant le domaine exploré expérimentalement. Cette grille a l'avantage de permettre l'analyse des effets de température et de densité de façon distincte. De plus, cette grille est suffisamment serrée pour pouvoir déduire les valeurs du shift et de la pente pour des conditions de densité et de température le long de l'Hugoniot, comme le montre la figure 4.9.

La figure 4.10 montre la variation du shift et de la pente le long de deux isothermes à 2.5 et 5 eV. Cette analyse a été effectuée avec la méthode du fit linéaire. En réalisant une interpolation de ces données, nous avons déduit les valeurs du shift et de la pente le long de l'Hugoniot rechoquée aux conditions (6.5 g/cm^3 ; 2.5 eV) et (7.5 g/cm^3 ; 5 eV). Sur l'intervalle $5.4 - 8.1 \text{ g/cm}^3$, les variations de la pente et du shift sont faibles et monotones. Pour ces conditions, nous avons donc directement déduit la pente et le shift grâce à l'interpolation des données déjà calculées.

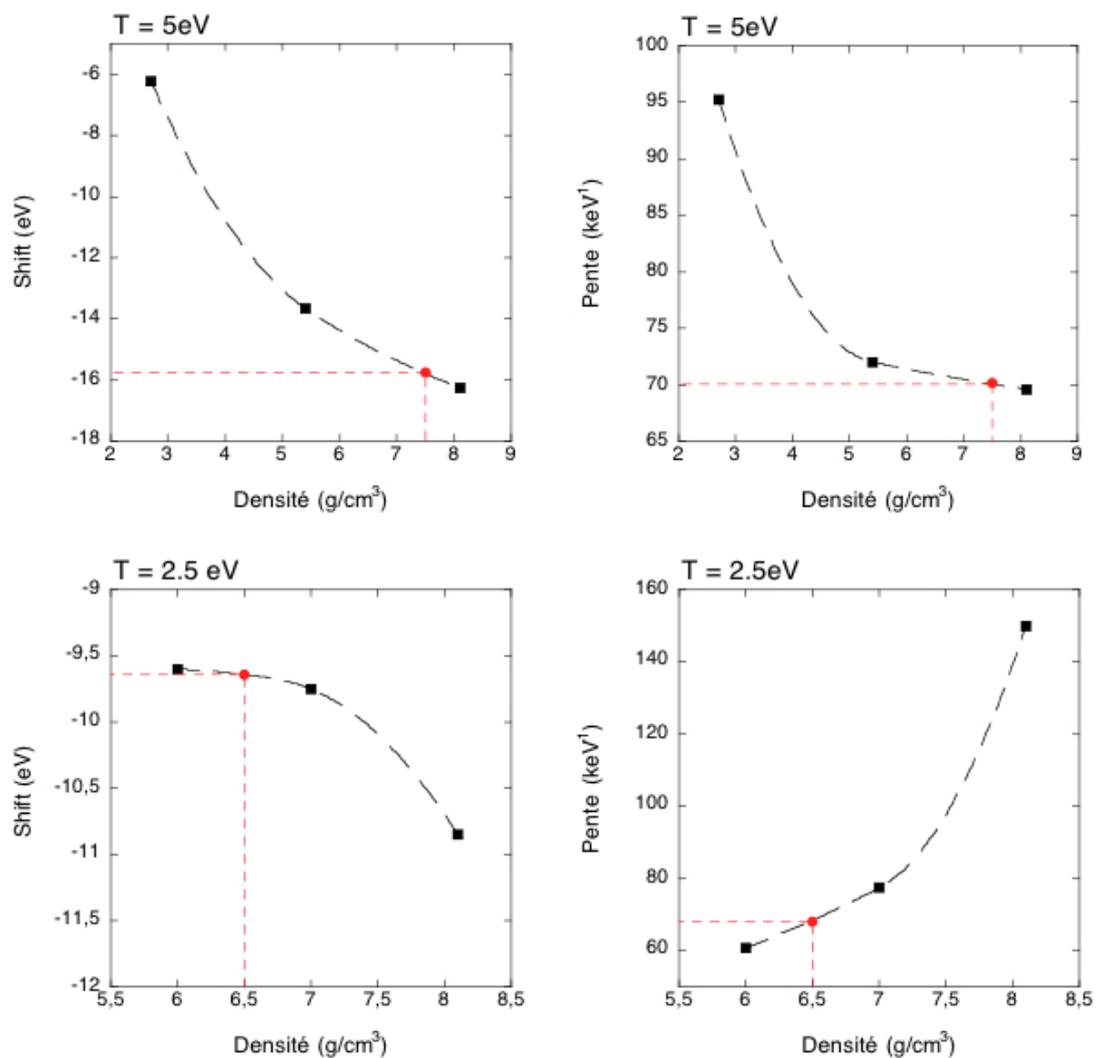


FIGURE 4.10: Interpolation du shift et de la pente le long des isothermes à 2.5 et 5 eV.

4.4.2 Analyse de la pente du flanc-K

4.4.2.1 Analyse de la pente le long de l'Hugoniot rechoquée

Nous regardons maintenant l'évolution de la pente en fonction de la température, le long de l'Hugoniot rechoquée.

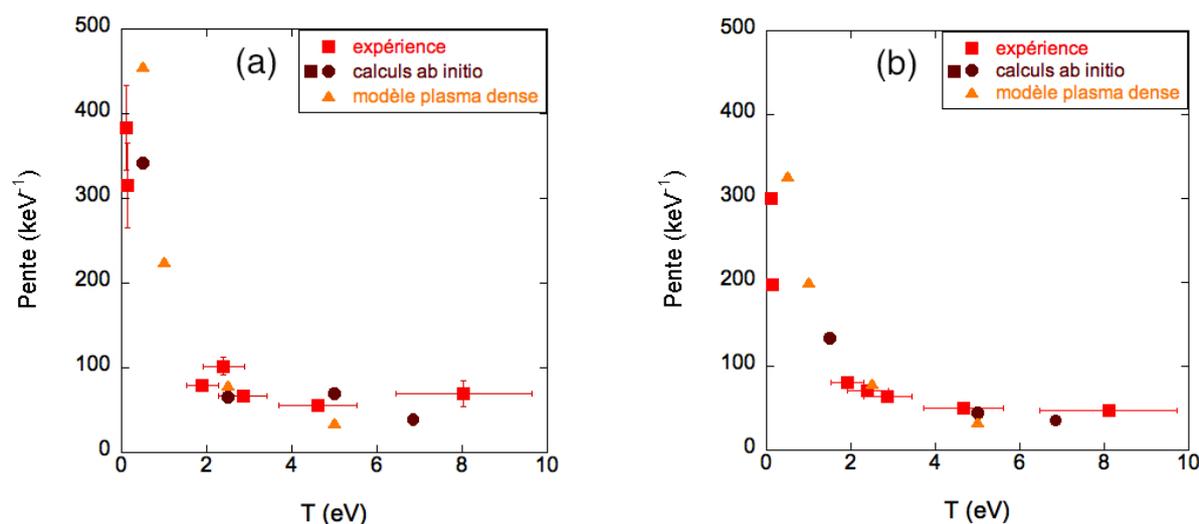


FIGURE 4.11: Valeur de la pente en fonction de la température le long de l'Hugoniot rechoquée, déduite du fit linéaire, (a), et déduite du fit de T. Hall, (b).

La figure 4.11 (a) présente les valeurs de la pente déduite du fit linéaire en fonction de la température, appliquée aux résultats expérimentaux, *ab initio*, et ceux obtenus par le modèle plasma dense. Le comportement observé dans les précédents travaux est reproduit [47] : la pente dépend fortement de la température pour les basses températures et sature pour les températures les plus élevées. On note également que la variation de la pente est bien reproduite par les deux modèles théoriques. On note toutefois que cette quantité est la plus contraignante pour les modèles aux basses températures.

La figure 4.11 (b) présente maintenant ces mêmes résultats analysés cette fois-ci par la méthode TH. Les valeurs de la pente, définie comme l'inverse de la largeur du flanc (figure 4.6), sont légèrement différentes de celles obtenues par le fit linéaire mais le comportement en fonction de la température reste très similaire. La figure 4.6 illustre, avec l'exemple du spectre *ab initio* à 2.7 g/cm³ et 5 eV, que les valeurs obtenues par le fit linéaire sont comparables à celles obtenues par le fit TH : la droite passe à l'intersection entre le spectre et les droites $y = 0.2$ et $y = 0.8$. On retrouve, comme dans le cas du fit linéaire, un bon accord entre les valeurs expérimentales et théoriques.

Cette analyse montre que les deux méthodes sont équivalentes pour l'étude de la pente en fonction de la température. Dans les deux cas, nous trouvons que les deux modèles théoriques décrivent bien le comportement de la pente en fonction de la température. Cela indique que l'influence de la température sur les spectres XANES est correctement prise en compte par les modèles.

4.4.2.2 Lien entre la pente et la densité d'états

Pour illustrer l'effet de la température sur le flanc-K, il est instructif de regarder l'évolution de la densité des états occupés en fonction de la température pour une densité donnée. On rappelle que la section efficace de photoionisation, et donc le spectre d'absorption, sont proportionnels à la densité d'états partielle p occupés. La densité d'états totale occupés est calculée à partir des valeurs propres de l'hamiltonien du système défini par les électrons de valence, et de l'occupation de ces états propres. Ces états propres sont ensuite convolués par une gaussienne.

La figure 4.12 (a) présente les spectres d'absorption *ab initio* calculés le long de l'isochore à 8.1 g/cm^3 pour trois températures : 2.5, 5 et 7.5 eV, (b) les densités d'états occupés associées et (c) l'occupation des niveaux au-dessus du niveau de Fermi correspondant. La figure 4.12 (a) montre l'effet visible de la température sur la pente du flanc. Comme attendu, la pente du flanc diminue lorsque la température augmente.

Pour comprendre ce comportement, regardons l'évolution de l'occupation des niveaux au-dessus de E_{Fermi} correspondant. La figure 4.12 (c) montre que pour une température faible, de 2.5 eV, l'occupation a presque la forme d'une marche : les états dont l'énergie est inférieure à environ $E_{Fermi} + 10 \text{ eV}$ sont occupés, au-dessus ils sont vides. Lorsque la température augmente, cette séparation est moins franche. La pente de la marche diminue et des états d'énergie supérieure à environ $E_{Fermi} + 10 \text{ eV}$ se peuplent progressivement tandis que des états d'énergie inférieure à environ $E_{Fermi} + 10 \text{ eV}$ se dépeuplent.

Les densités d'états occupés, qui correspondent au produit de la fonction d'occupation par la densité d'état totale, sont donc aussi modifiées par la température, comme le montre la figure 4.12 (b). Pour une température faible, 2.5 eV, les états occupés sont relativement localisés entre -20 et 10 eV. En revanche, pour une température élevée, 7.5 eV, on constate que l'intervalle d'énergie des états occupés est plus grand. Des états situés en-dessous de E_{Fermi} se sont dépeuplés au profit d'états plus haut en énergie. La composante p de cette densité d'état va correspondre au flanc-K du spectre XANES. L'effet principal de la température correspond donc bien au dépeuplement des niveaux d'énergie situés en-dessous du niveau de Fermi et au peuplement des niveaux au-dessus, comme expliqué précédemment.

Par ailleurs, on remarque que la bande d'états occupés vers -90 eV se décale vers les hautes énergies. Cela illustre le déplacement connu des orbitales vers les hautes énergies lorsque la température augmente.

4.4.3 Analyse du shift : dépendance en densité et en température

Dans les études de DaSilva *et al.* [29], Godwal *et al.* [44] et T. Hall *et al.* [47], les densités atteintes par l'aluminium vont jusqu'à environ $2.2 \rho_0$ et un shift vers le rouge pouvant aller jusqu'à environ 5 eV est observé. Ces résultats sont comparés aux calculs *ab initio* [83]. Malgré des définitions différentes pour le shift, les données sont en bon accord pour les densités pas trop élevées, jusqu'à 5 g/cm^3 , où l'effet de la température est minimal. Pour les plus hautes

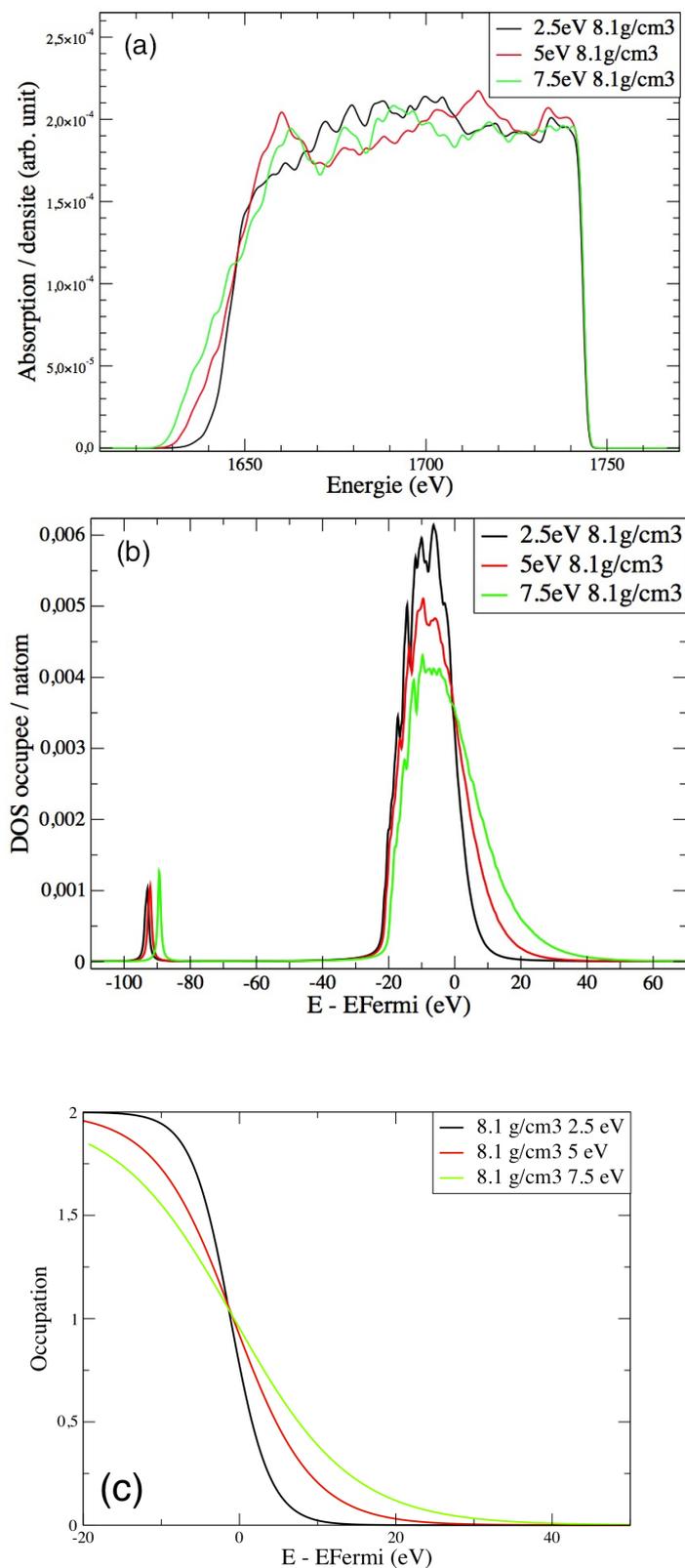


FIGURE 4.12: (a) Spectres d'absorption *ab initio* calculés le long de l'isochore à 8.1 g/cm^3 pour trois températures : 2.5, 5 et 7.5 eV, (b) densités d'états occupées correspondantes et (c) occupations correspondantes.

compressions le long de l'Hugoniot, où il n'y a plus de données expérimentales, les calculs donnent un shift qui continue d'augmenter jusqu'à environ -16 eV pour une densité de 7 g/cm^3 . Dans notre étude, le domaine densité - température exploré de manière expérimentale est plus étendu. De plus, nous avons déterminé le shift expérimental et théorique de manière cohérente avec les deux méthodes décrites précédemment.

4.4.3.1 Analyse du shift le long de l'Hugoniot rechoquée

Dans un premier temps, nous reprenons les spectres discutés précédemment, figure 4.5, en les analysant à l'aide de la méthode du fit linéaire. Nous comparerons ensuite ces résultats avec ceux obtenus par la méthode de T. Hall.

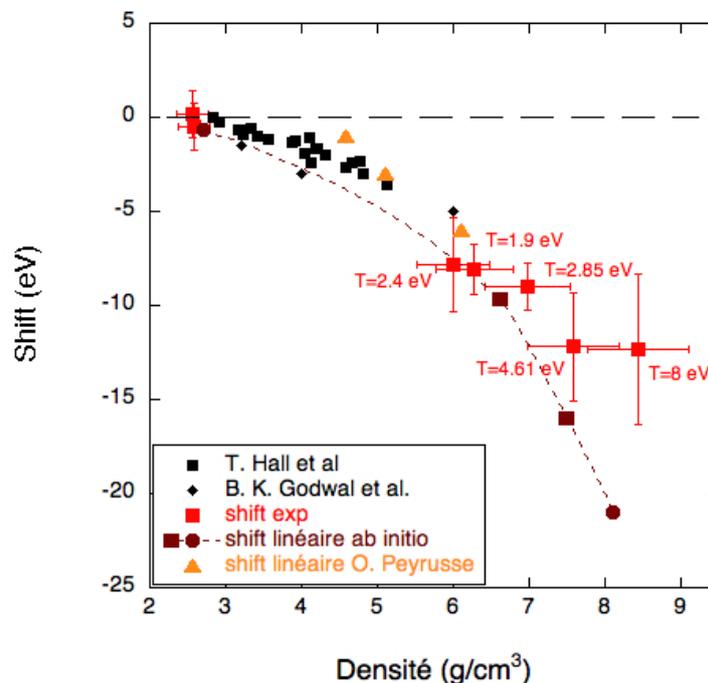


FIGURE 4.13: Valeur du shift en fonction de la densité pour les spectres expérimentaux, *ab initio* mais aussi des spectres du modèle plasma dense d'O. Peyrusse et enfin les données expérimentales issues de Hall *et al.* et Godwall *et al.* [47] [44].

La figure 4.13 montre la valeur du shift obtenue en fonction de la densité pour ces différentes données le long de l'Hugoniot rechoquée. Tout d'abord, on constate que pour des densités inférieures à environ 6 g/cm^3 , les données sont en bon accord entre elles : le flanc se décale vers les basses énergies au fur et à mesure que la densité augmente. On note tout de même que les calculs *ab initio* tendent à surestimer légèrement ce shift tandis que le modèle plasma dense le sous-estime légèrement. Une fois de plus, nous rappelons que pour ces densités, la définition du shift est différente entre les points théoriques et expérimentaux. L'élévation de température restant modérée, les valeurs du shift déduites par les deux méthodes restent proches comme nous le verrons plus loin. En revanche, pour les densités supérieures à 7 g/cm^3 , le shift déduit

des calculs *ab initio* s'écarte des valeurs trouvées par les autres modèles ainsi que des données expérimentales. Cet écart devient de plus en plus grand lorsque la densité augmente et atteint quasiment 10 ± 5 eV pour la plus haute densité.

Dans la méthode du fit linéaire, le shift contient deux contributions : celle de la température via l'élargissement du flanc et celle de la densité via la modification de l'énergie du niveau $1s$ et de Fermi. En revanche, la pente du flanc dépend principalement de la température. Nous avons vu que les données sur l'évolution de la pente en fonction de la température sont en bon accord sur l'ensemble du domaine étudié. Nous en déduisons que l'écart entre le shift expérimental et *ab initio* observé à haute densité et température doit alors provenir de l'effet de la densité qui est surestimé. Pour vérifier cette hypothèse, nous allons étudier la variation du shift à température constante. Le diagramme de phase a été bien balayé en densité et en température. Nous disposons donc de spectres XANES le long d'un isotherme à 5 eV. Ceci devrait nous permettre d'étudier la contribution de la densité seule sur le shift.

4.4.3.2 Dépendance en densité : isotherme à T=5 eV

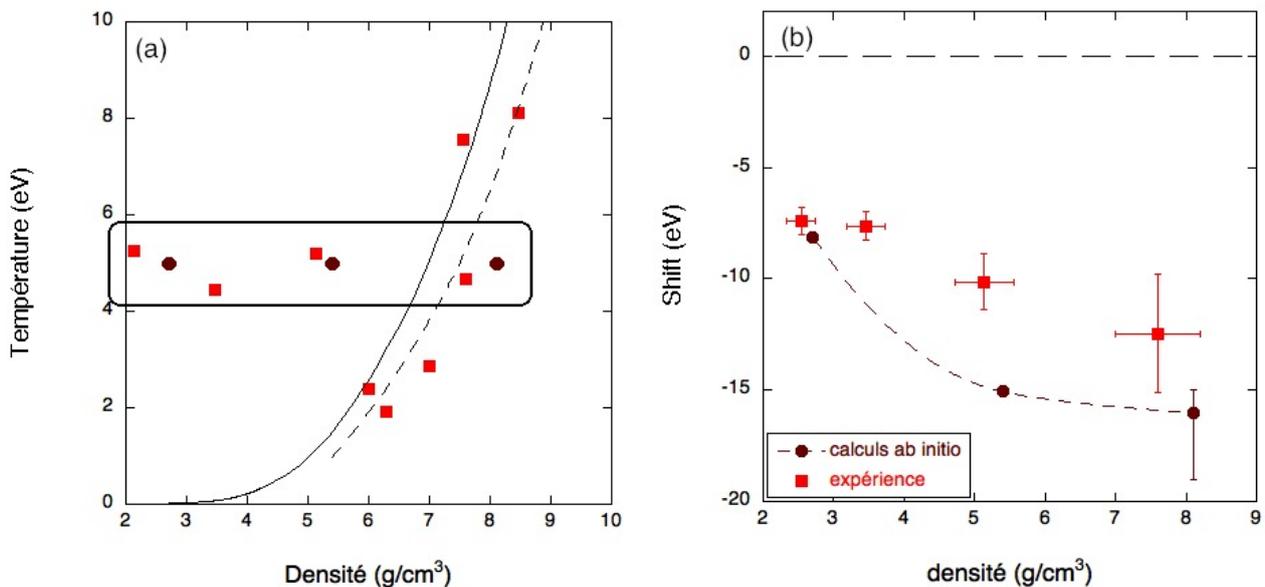


FIGURE 4.14: (a) Conditions sélectionnées dans le diagramme de phase pour l'étude à 5 eV. (b) Shift mesuré pour les points correspondant en fonction de la densité.

Pour confirmer l'origine du désaccord observé aux plus hautes densités entre les calculs *ab initio* et les données expérimentales, nous avons sélectionné quatre tirs dont la température est d'environ 5 eV et balayant l'intervalle $[\rho_0 ; 3\rho_0]$, comme indiqué sur la figure 4.14 (a). Sur la figure 4.14 (b), nous montrons le shift déduit des spectres correspondants en fonction de la densité. Pour cet intervalle de densité, le shift augmente de manière modérée et passe d'environ -7 eV à environ -12 eV. Trois simulations *ab initio* ont été effectuées le long de l'isotherme pour couvrir cette gamme de densité, comme indiqué sur la figure 4.14 (a). Nous voyons, sur la figure 4.14 (b), que le shift varie de manière plus importante que celui obtenu

à partir des données expérimentales. Ce shift théorique passe d'une valeur d'environ -8 eV à environ -17 eV sur cette gamme de densité. Cela représente un écart de près de 5 eV entre les prédictions théoriques et les résultats expérimentaux. Pour les conditions les plus denses, cet écart est comparable à l'écart observé à haute densité et haute température le long de l'Hugoniot rechoquée, vu sur la figure 4.13.

Les calculs *ab initio* surestiment l'effet de la densité pour le shift. Comme nous l'avons dit précédemment, la dépendance en densité du shift provient du comportement du niveau de Fermi et du niveau d'énergie de l'orbitale 1s. L'écart observé entre le shift *ab initio* et expérimental doit alors venir d'une mauvaise description du comportement de ces niveaux d'énergie.

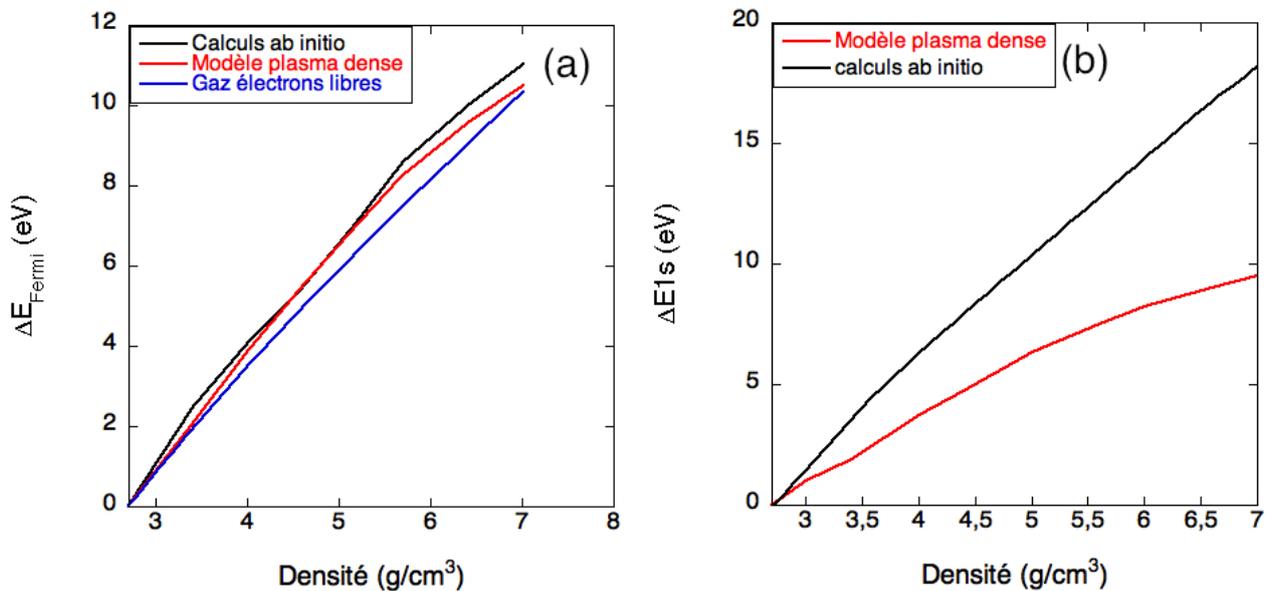


FIGURE 4.15: (a) Variation de l'énergie de Fermi d'après plusieurs modèles. (b) Variation de l'énergie de l'orbitale 1s d'après les calculs *ab initio* et le modèle plasma dense.

La figure 4.15 montre l'évolution du niveau de Fermi, (a), et de l'énergie de l'orbitale 1s, (b), en fonction de la densité obtenues à l'aide de différents modèles. Pour obtenir la variation du niveau de Fermi en densité, nous avons repris les résultats des calculs *ab initio* et du modèle plasma dense le long de l'Hugoniot. Nous comparons sur la figure 4.15 la variation du niveau de Fermi obtenue à partir de la variation analytique du potentiel chimique $\mu(\rho, T_e) \equiv E_{\text{Fermi}}(\rho, T_e)$ d'un gaz d'électrons libres donnée par la formule de Sommerfeld :

$$E_{\text{Fermi}}(\rho, T_e) = k_B E_{\text{Fermi}}(\rho, T_e = 0) \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T_e}{E_{\text{Fermi}}(\rho, T_e = 0)} \right)^2 \right) \quad (4.3)$$

en considérant les trois électrons 3s et 3p dans la valence. Pour ces trois modèles, la dépendance en densité du niveau de Fermi est équivalente. Ceci suggère que la variation en densité du niveau de Fermi est bien connue et dépend peu du modèle utilisé.

La figure 4.15 (b) reprend la variation de l'énergie du niveau 1s donnée par les calculs *ab initio* à froid et celle donnée par le modèle plasma dense le long de l'Hugoniot pour la

gamme de densité considérée ici. La comparaison est pertinente car l'énergie de l'orbitale $1s$ ne varie pratiquement pas avec la température. On remarque que les modèles plasma et *ab initio* diffèrent de façon significative et que les calculs *ab initio* prévoient un déplacement de l'énergie de l'orbitale $1s$ beaucoup plus important que le modèle plasma. Ce résultat suggère que le modèle *ab initio* surestime la variation de l'énergie de l'orbitale $1s$. Cela est cohérent avec la surestimation obtenue sur la valeur du shift expérimental, comme le montre la figure 4.13. Nous allons voir en détail comment le déplacement de l'énergie de l'orbitale $1s$ est prise en compte dans les calculs *ab initio* et dans le modèle plasma dense dans le but de mettre en évidence les améliorations à apporter.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'orbitale atomique $1s$ avec une énergie correspondant à celle de l'atome isolé est utilisée dans les calculs *ab initio*. Une correction est ensuite ajoutée à l'énergie du niveau $1s$ à la fin du calcul du spectre XANES pour prendre en compte l'effet de la densité sur l'énergie de l'orbitale. Cette correction est déduite d'un calcul "tous électrons" dans lequel l'occupation du niveau $1s$ est de 2. La variation de l'énergie de l'orbitale $1s$ obtenue est de 15 eV sur l'intervalle de densité considéré (figure 3.8). Le modèle XANES mis en place pour les calculs *ab initio* s'appuie sur une description de particules indépendantes où une seule orbitale est excitée. Dans ce cadre, cette correction en densité devrait être calculée pour l'état final, c'est-à-dire pour une orbitale $1s$ avec une occupation de 1. Ce phénomène de photoionisation peut être aussi décrit par un état fictif à mi-chemin entre l'état initial et l'état final en utilisant la méthode de l'état de transition de Slater [132], c'est-à-dire une orbitale $1s$ avec une occupation de 1.5. Cette approximation est couramment utilisée en physique atomique pour obtenir une meilleure valeur de l'énergie de transition entre deux états atomiques.

Pour obtenir cette correction en densité dans les calculs *ab initio*, il est formellement nécessaire de relaxer une orbitale atomique du cœur avec une occupation partielle suivant le modèle. Ceci reste un calcul très fastidieux. Il a été seulement mis en œuvre dans quelques travaux [80] et nécessiterait un développement important. Pour estimer cette correction, nous montrons sur la figure 4.15 (b) la dépendance en densité de l'énergie d'une orbitale $1s$ avec une occupation de 1.5 obtenue avec le modèle plasma dense. Cet effet de la relaxation explique en partie la différence entre le shift obtenu des calculs *ab initio* et ceux du modèle plasma dense.

Les calculs *ab initio* et le modèle plasma dense diffèrent dans leur approche pour décrire le phénomène de photoionisation. Les calculs *ab initio* utilisent le modèle d'impureté : un atome dans la boîte de simulation comportant un trou dans l'orbitale $1s$ représente l'atome excité. Dans le modèle plasma dense, le phénomène de photoionisation est décrit par un état fictif à mi-chemin entre l'état initial et l'état final en utilisant la méthode de l'état de transition de Slater. De ce fait, l'occupation du niveau $1s$ de l'atome *absorbant* est différente dans les deux modèles. Dans les calculs *ab initio* l'occupation est de 1 mais la correction en densité correspond à celle d'une orbitale $1s$ avec une occupation de 2. Dans le modèle plasma dense, l'effet de l'environnement est également pris en compte à la fin du calcul, en introduisant un terme dit "core level shift" qui correspond à la contribution moyennée des pseudo-atomes voisins sur la fonction d'onde $1s$. Ce terme est inclu directement dans les calculs *ab initio* qui considèrent

une boîte de simulation étendue et qui utilisent un pseudopotentiel "tous électrons".

CQFR : Globalement, les calculs *ab initio* reproduisent bien le shift vers les basses énergies observé le long de l'Hugoniot. Nous avons cependant remarqué que les calculs *ab initio* surestiment le shift à haute densité par rapport aux données expérimentales et aux résultats du modèle de plasma dense. En isolant l'effet de la densité, nous avons mis en évidence les limites du modèle d'impureté : il est nécessaire de relaxer une orbitale de cœur partiellement occupée pour décrire les données expérimentales.

Pour nous assurer que les conclusions que nous venons de tirer dans les paragraphes précédents ne dépendent pas de la définition du shift utilisée, nous allons reprendre les différents résultats en utilisant les deux autres méthodes d'analyse présentées. La figure 4.16 reprend les données de la figure 4.13 en utilisant cette fois la méthode d'analyse de TH, 4.16 (a), et la méthode de la dérivée, 4.16 (b).

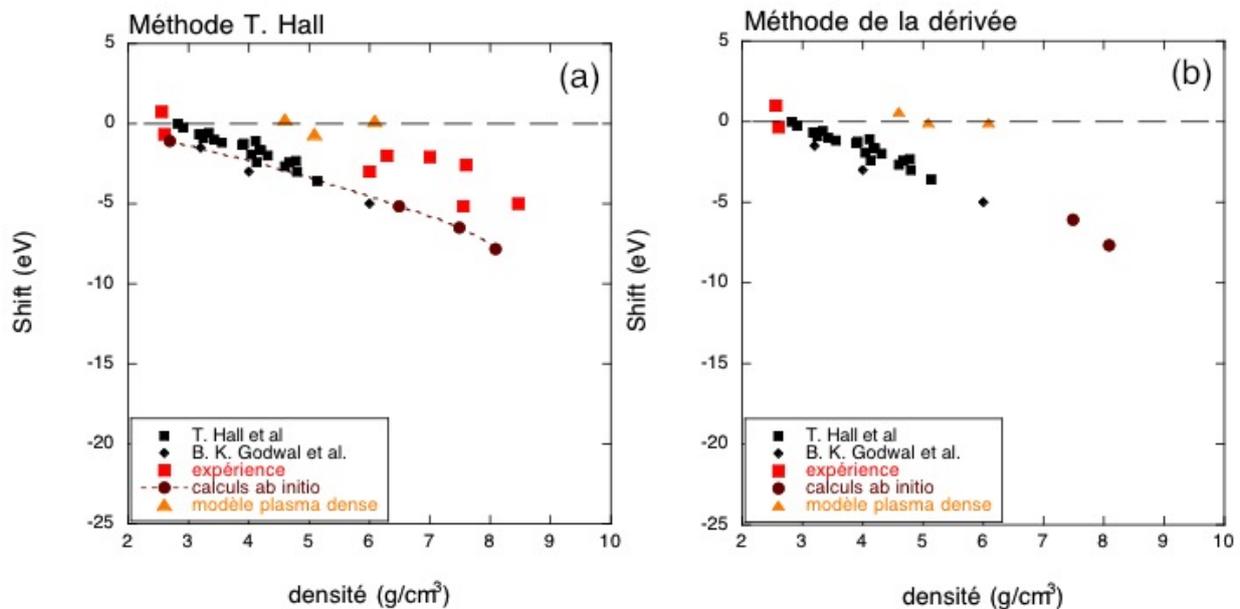


FIGURE 4.16: (a) Shift le long du rechoc, déduit de la méthode de T. Hall et (b) par la méthode de la dérivée, en fonction de la densité pour les spectres expérimentaux, *ab initio* et calculés par le modèle plasma.

On constate tout d'abord que les calculs *ab initio* maintenant analysés avec la même méthode que les points expérimentaux de T. Hall *et al.* [47] et Godwal *et al.* [44] sont en meilleur accord pour des densités inférieures à 5 g/cm³. Pour les hautes densités, le shift reste toutefois toujours surestimé par les calculs *ab initio*. On remarque aussi que le shift déduit des résultats du modèle plasma dense est maintenant quasiment nul. Cela traduit de manière quantitative le déplacement du centre de gravité du flanc vers les hautes énergies observé dans le paragraphe 4.2.4.

On remarque également que les méthodes de T. Hall et de la dérivée, lorsque cette dernière peut être appliquée, déduisent souvent une valeur du shift très proche. En effet, la méthode de

la dérivée détermine uniquement le point d'inflexion de la pente du flanc qui est souvent très proche du milieu de l'intervalle d'énergie défini par 20% et 80% de l'absorption maximale. D'autre part, ces deux méthodes s'accordent à trouver un décalage du flanc K vers le rouge. La valeur du shift déduite par la méthode TH est cependant plus modérée que celle déduite par le fit linéaire. Cet écart est cohérent compte tenu des différentes définitions de la position du flanc-K ou du seuil dans ces deux méthodes. En effet, pour le fit linéaire, le flanc est défini "au pied" du seuil. Le shift inclut alors la contribution de l'élargissement de la pente. Cette contribution est beaucoup plus importante au pied du flanc qu'à son centre de gravité.

La figure 4.17 reprend la figure 4.14 du shift en fonction de la densité à température d'environ 5 eV. On constate bien que la méthode de T. Hall donne des shifts moins importants. On remarque également que le shift expérimental augmente légèrement sur l'intervalle de densité 2 - 8 g/cm^3 et que le shift *ab initio* reste supérieur sur ce même intervalle. Le seuil défini par le fit de T. Hall est dans la plupart des cas confondu avec le centre de gravité du flanc, c'est-à-dire au point où l'absorption normalisée vaut 0.5.

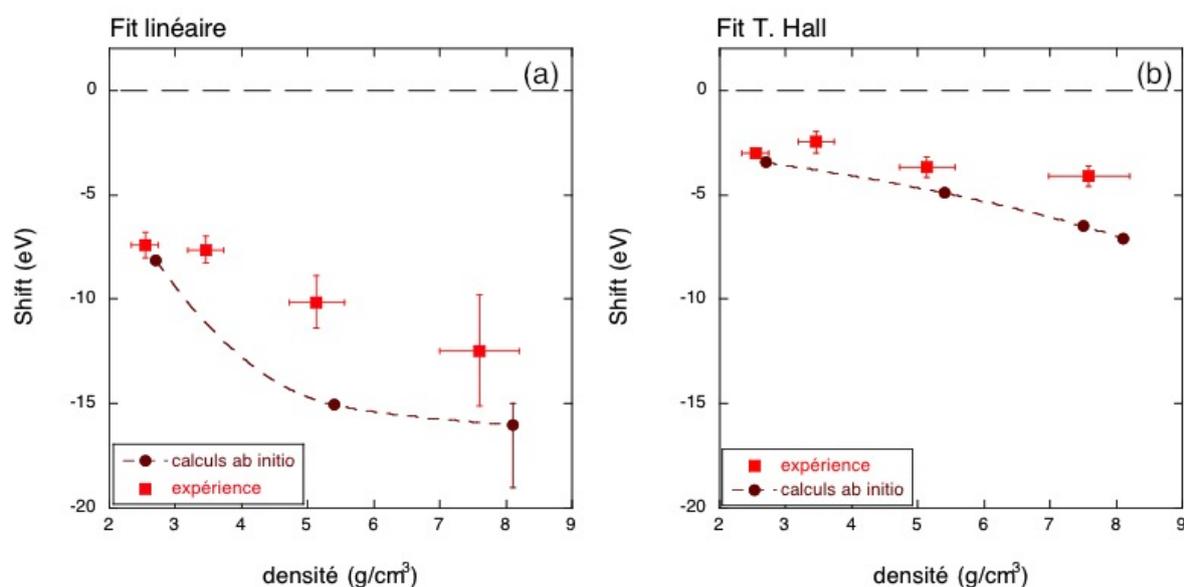


FIGURE 4.17: Valeurs du shift déduites par la méthode du fit linéaire (a) et la méthode de T. Hall (b) pour des conditions à $T = 5$ eV.

CQFR : Quelle que soit la méthode d'analyse, la dépendance du shift en densité est clairement surestimé par les calculs *ab initio*. La relaxation des orbitales de cœur semble donc être nécessaire pour obtenir un meilleur accord avec les données expérimentales. Ce développement lourd serait dans la suite logique de ce travail.

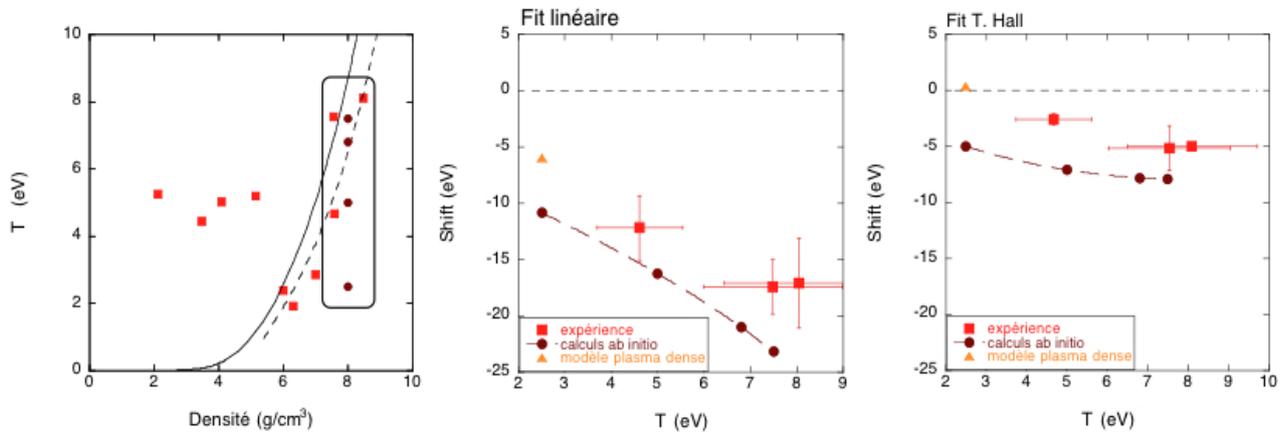


FIGURE 4.18: Valeur du shift en fonction de la température calculé selon les différentes méthodes pour chaque série de spectres pour des densités proches de 8 g/cm^3 .

4.4.3.3 Dépendance en température : isochore à $\rho = 8 \text{ g/cm}^3$

Pour mettre en évidence l'effet de la température sur le shift, nous avons sélectionné des spectres dont la densité est proche de 8 g/cm^3 et avec une température qui varie de 2 à 8 eV, comme indiqué sur la figure 4.18 (a). Les valeurs du shift déduites avec les deux méthodes d'analyse sont reprises sur la figure 4.18 (b, c). On rappelle que ce shift est principalement dû à la variation de l'énergie de Fermi et au changement d'occupation des niveaux autour du niveau de Fermi et non à la variation de l'énergie de l'orbitale 1s qui dépend peu de la température. En utilisant la méthode du fit linéaire (figure 4.18 (b)), on déduit un shift négatif qui évolue vers les basses énergies lorsque la température augmente. On remarque aussi qu'en utilisant le fit linéaire, on trouve un shift allant de -12 à -17 eV pour les spectres expérimentaux et de -11 à -23 eV pour les spectres *ab initio*. Pour ces mêmes conditions, la méthode de T. Hall trouve bien un shift plus faible, de -2.5 à -5 eV pour les spectres expérimentaux et de -5 à -7.5 eV pour les spectres *ab initio*. Avec ces deux méthodes, la tendance est bien reproduite par les calculs. Nous notons toutefois un écart systématique entre les données expérimentales et *ab initio*. Cet écart provient de la surestimation du shift par les calculs à haute densité, comme discuté précédemment.

En utilisant la méthode TH et celle de la dérivée qui minimisent l'effet de la température sur le shift, on aurait pu penser que celui-ci serait nul sur l'intervalle 2 – 8 eV. Cela correspondrait à un flanc qui ne ferait que pivoter autour du point d'inflexion sous l'effet de la température et à l'énergie de Fermi qui ne dépendrait pas de la température. Or, on constate que les méthodes de T. Hall et de la dérivée ne déduisent pas un shift nul. Il y a donc un shift induit par la température. Sur l'intervalle de température 2.5 – 7.5 eV, le shift, défini par le fit de T. Hall est d'environ -3 eV. Ce décalage est comparable à l'évolution de l'énergie de Fermi donnée par les calculs *ab initio* qui est d'environ -2 eV. D'autre part, la variation de l'énergie de Fermi avait déjà été étudiée par V. Recoules *et al.* [119] sur l'isochore à la densité du solide dans les conditions standard. La variation de l'énergie de Fermi est d'environ -4 eV sur l'intervalle

de température 300 – 60 000 K. Comme la variation de l'énergie de Fermi en température est moins importante à plus forte densité (équation 4.3), il est normal que la variation sur l'isochore à la densité normale soit plus forte que celle obtenue sur l'isochore à 8 g/cm³. Ces résultats montrent que les résultats expérimentaux mettent clairement en évidence la variation de l'énergie de Fermi sous l'effet de la température.

CQFR : Le shift déduit sur l'intervalle de température 2 – 8 eV et le long de l'isochore à 8 g/cm³ par les méthodes TH et de la dérivée correspond à la variation de l'énergie du niveau de Fermi en température. Cette variation est en bon accord avec les calculs *ab initio*.

4.4.4 Conclusions

4.4.4.1 Résultats d'analyse pour la pente et le shift

Nous avons exploré une large portion du domaine (ρ , T) de l'aluminium en compression. En particulier, nous avons atteint des régions de très fortes densités, proches de $3\rho_0$. Ceci n'avait encore jamais été réalisé expérimentalement et de manière théorique. Deux modèles différents, le modèle d'impureté *via* des calculs *ab initio* et un modèle de plasma dense, ont chacun calculé des spectres d'absorption dans des conditions (ρ , T) similaires de ceux obtenus lors de l'expérience.

La qualité des données expérimentales a permis d'étudier en détail la dépendance de la pente et du shift du flanc K des spectres XANES en densité et température. Nous avons ainsi mis en évidence l'effet direct de la température sur la pente du flanc, lié à la modification du peuplement des niveaux proches du niveau de Fermi. Nous avons également identifié l'influence de la densité et de la température sur l'évolution du shift grâce à deux méthodes d'analyse différentes.

La qualité des données nous a aussi permis de mettre en lumière les limites du modèle d'impureté pour les fortes compressions. A haute densité, il devient nécessaire d'aller au-delà de l'approximation du cœur gelé pour obtenir une bonne description du shift en densité.

Par le biais des spectres d'absorption, nous avons donc obtenu une description fine de l'évolution de la structure électronique de l'aluminium dans des conditions extrêmes de compression, avec des densités proches de $3\rho_0$.

4.4.4.2 Méthodes d'analyse

Nous avons analysé les spectres théoriques et expérimentaux avec trois méthodes d'analyse différentes. Nous pouvons maintenant tirer des conclusions sur la pertinence de chacune d'elle.

Tout d'abord, la méthode de la dérivée a montré clairement ses limites pour des données expérimentales obtenues par des expériences dynamiques. Si le spectre à analyser n'est pas suffisamment lisse ou que le flanc dont on veut déterminer le point d'inflexion est quasi li-

néaire, cette méthode s'avère inefficace. En revanche pour des données numériques souvent plus lissées, elle donne avec précision la position du seuil. Comme nous l'avons vu, cette méthode donne des résultats très similaires à ceux donnés par la méthode de T. Hall. Elle peut donc éventuellement venir confirmer certains résultats déduits par d'autres méthodes mais est difficilement utilisable de manière systématique.

La méthode de T. Hall est une technique d'analyse des spectres d'absorption plus complète. En effet, elle donne des résultats similaires à ceux donnés par la dérivée du spectre pour le shift. Elle permet également d'analyser la pente du seuil. Par cette méthode, et grâce à la définition de la position du flanc, il est aussi plus facile d'isoler les effets dus à l'élargissement la pente, donc à la température, des effets dus à la densité. Cette méthode nous a notamment permis de mettre en évidence et de quantifier la dépendance en température du niveau de Fermi. L'identification du niveau de Fermi comme le milieu du flanc est toutefois une approximation qui n'est pas toujours vérifiée.

La méthode du fit linéaire que nous avons mise en place, a l'avantage d'être extrêmement simple et d'être utilisable pour n'importe quel spectre d'absorption. En revanche, contrairement à la méthode de T. Hall, elle ne permet pas de bien distinguer les contributions de la densité et la température qui modifient la forme du flanc des spectres d'absorption.

Finalement, la mise en œuvre de la méthode du fit linéaire et celle de T. Hall est nécessaire pour obtenir une analyse complète de l'évolution des spectres XANES. Ces deux méthodes sont complémentaires et font ressortir chacune un aspect particulier de la dépendance des spectres XANES en densité et température.

4.5 Pente du flanc K : diagnostic simple de la température ?

Nous venons de voir que la température joue un rôle fondamental dans la modification de la pente du flanc K. Nous allons essayer d'exploiter cette caractéristique pour valider son utilisation comme un diagnostic direct de la température en s'appuyant sur un modèle simple.

4.5.1 Modèle de Fermi-Dirac

Comme nous l'avons déjà vu dans le premier chapitre, un modèle simple décrivant la dépendance en densité et température des spectres XANES s'appuie sur la distribution de Fermi-Dirac, $f(E)$. On rappelle que l'expression de la section efficace de photoionisation est donnée par :

$$\sigma_{i,f}(E) = a h\nu | \langle \phi_f | \mathbf{R} | \phi_{1s} \rangle |^2 (1 - f(E)) \quad (4.4)$$

avec \mathbf{R} l'opérateur dipolaire et $f(E)$ est la fonction statistique d'occupation de Fermi-Dirac.

Le terme $(1 - f(E))$ dans l'expression de la section efficace de photoionisation correspond au facteur de dépeuplement des états finaux et dépend entre autre de la température électro-

nique. Il s'écrit :

$$1 - f(E) = 1 - \frac{1}{1 + e^{(E - E_F(T_e, \rho))/k_B T_e}}$$

avec $E_F(T_e, \rho)$ l'énergie de Fermi. Ici, nous utiliserons la définition suivante : $E_F(T_e, \rho) = \mu(T_e = 0, \rho)$ avec μ le potentiel chimique.

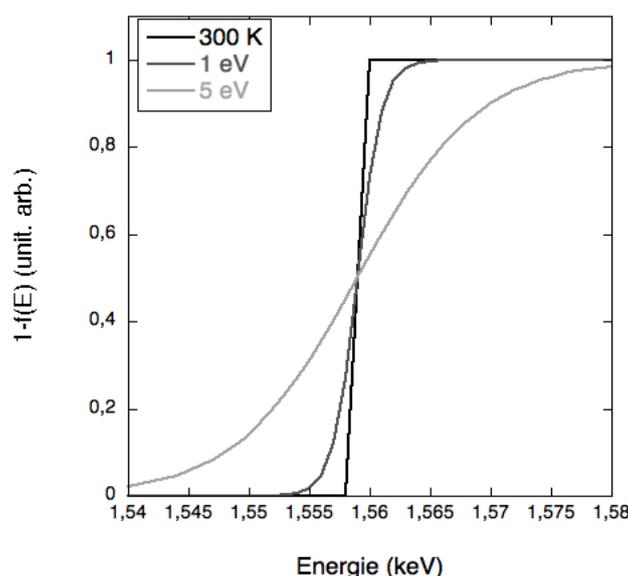


FIGURE 4.19: Fonction statistique de Fermi-Dirac des états libres pour des températures électroniques de 300 K, 1 eV et 5 eV dans le cas de l'aluminium à densité solide.

Ce terme $1 - f(E)$ est représenté sur la figure 4.19 pour différentes températures électroniques et pour de l'aluminium à densité solide. Ceci correspondrait à un flanc d'absorption idéal pour lequel le terme dipolaire est égal à 1. Nous allons voir que même pour l'aluminium qui est un métal simple, ceci n'est pas toujours vérifié, même en première approximation.

Testons cette approximation sur un exemple. La figure 4.20 montre comment le flanc K du spectre XANES peut être reproduit par un fit Fermi-Dirac en ajustant la température. Les deux fits différents illustrent l'ambiguïté inhérente à cette procédure. Nous voyons en effet que la structure du flanc introduit une certaine incertitude sur la température à utiliser pour le fit.

Cette forme étant une forme assez simple, plusieurs contributions ne sont pas prises en compte.

- On voit que le modèle simple donné précédemment est valable pour un métal simple, comme l'aluminium, et pour une température faible telle que $T \ll E_{Fermi}$. Dans le cas général, la densité totale d'état inoccupés ou partiellement occupés, $D(E)$, doit être prise en compte. Pour l'aluminium, $D(E)$ s'écrit

$$D(E) = \sqrt{E} (1 - f(E)).$$

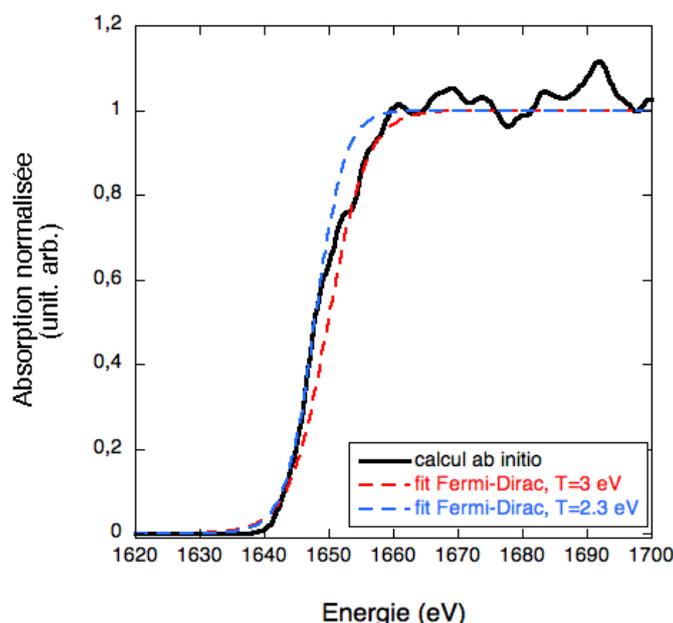


FIGURE 4.20: Illustration de la méthode du fit Fermi-Dirac sur le spectre *ab initio* (ρ_0 , 5eV). Les courbes rouge et bleue montrent les différents fits qui amènent à l'incertitude sur la température déduite.

Selon les règles de sélection, la transition vers les états p sera favorisée lors du processus de photoionisation. Si on trace alors la densité d'états totale projetée sur les états p , $D_p(E)$, on constate que celle-ci est beaucoup plus plate spectralement que $D(E)$. On peut alors faire l'approximation du flanc K d'absorption par une courbe du type $1 - f(E)$ et non $\sqrt{E}(1 - f(E))$. Pour des températures comparables au niveau de Fermi, la densité d'état de l'aluminium ne correspond plus à celle d'un métal idéal. Ceci va entraîner également une modification de $D_p(E)$. Il sera alors nécessaire de prendre en compte aussi le profil en énergie de $D_p(E)$ dans l'expression de $\sigma_{i,f}(E)$ en convoluant l'expression simple $(1 - f(E))$ par $D_p(E)$. Le modèle simple de Fermi-Dirac en $1 - f(E)$ ne sera alors plus valable.

- D'autre part, dans la formule du facteur d'occupation de Fermi-Dirac, l'énergie de Fermi dépend de la température et de la densité, comme nous l'avons vu précédemment. Il faut donc formellement adapter la valeur de μ aux conditions de densité et température sondées. Dans notre cas, la valeur de μ est, avec la température, la deuxième variable d'ajustement du spectre d'absorption par le fit de Fermi-Dirac.

4.5.2 Analyse des spectres

Nous avons appliqué le modèle de Fermi-Dirac à différents spectres *ab initio* obtenus dans différentes conditions de densité et de température. Nous n'avons considéré que les températures supérieures à 5000 K pour lesquelles l'élargissement du flanc est suffisamment important.

En dessous de ces températures, la procédure de fit par le modèle de Fermi-Dirac introduit une barre d'erreur trop importante. La température pour laquelle les calculs sont effectués étant connue, elle peut être ensuite comparée à la température T_{fit} déduite du fit de Fermi-Dirac. Au final, nous souhaitons par cette procédure déterminer le domaine de validité de ce modèle simple comme diagnostic de température.

La figure 4.21 montre quelques exemples de fits sur des spectres *ab initio* calculés à 5 eV et pour des densités variant de ρ_0 à $3\rho_0$. La figure 4.22 montre la température T_{fit} et la pente

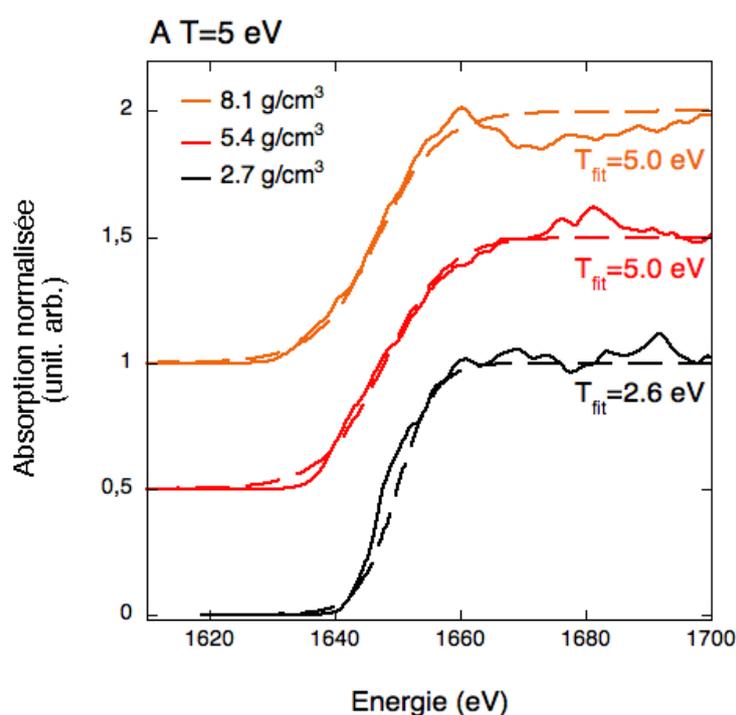


FIGURE 4.21: Spectres *ab initio* à 5 eV pour différentes densités avec les fits Fermi-Dirac associés. Les spectres à 5.4 et 8.1 g/cm^3 sont décalés en absorption pour plus de clarté.

déduites du fit Fermi-Dirac en fonction de la température à laquelle les calculs sont effectués. La valeur de la pente est directement déduite de la partie linéaire du fit de Fermi-Dirac. Nous observons que jusqu'à 3 eV, le fit donne une bonne estimation de la température. L'erreur ne dépasse pas 16%. En revanche pour des températures supérieures à 3 eV, l'estimation est beaucoup moins bonne, avec une erreur avoisinant les 60%. Comme on le voit sur la figure 4.22 (b), l'évolution de la pente déduite du fit en fonction de la température est quasi-linéaire jusqu'à 3 eV et sature au-delà. La valeur de la pente à 5 eV illustre l'origine du désaccord trouvé. Celle-ci est un peu trop élevée, ce qui correspond à une pente plus raide et à une température plus faible. Ceci explique que la valeur de T_{fit} est sous-estimée par rapport à $T_{abinitio}$.

Nous refaisons cette analyse à plus haute densité le long de l'isochore $\rho = 3\rho_0$. La figure 4.23 montre la température T_{fit} déduite du fit en fonction de la température des calculs. Nous observons que l'accord est très bon sur l'ensemble de l'intervalle de température exploré. L'écart observé ne dépasse pas 8%. On retrouve ce bon accord sur l'évolution de la pente du fit

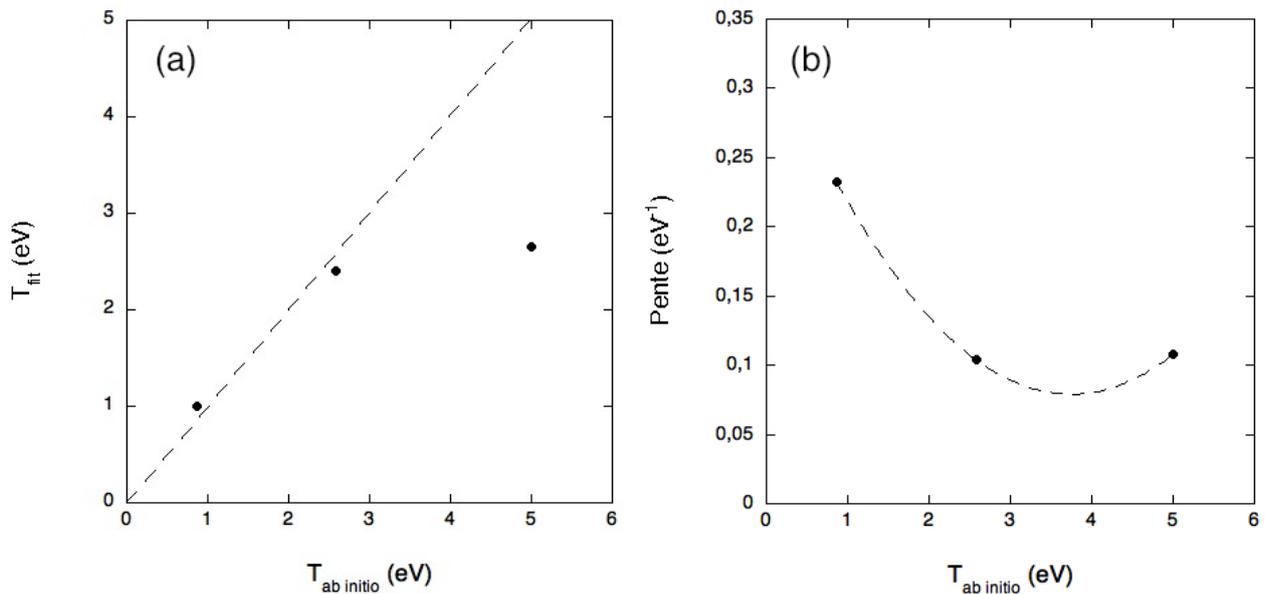


FIGURE 4.22: (a) Température déduite du fit Fermi-Dirac en fonction de la température des calculs à $\rho = \rho_0$. (b) Pente du fit Fermi-Dirac en fonction de la température.

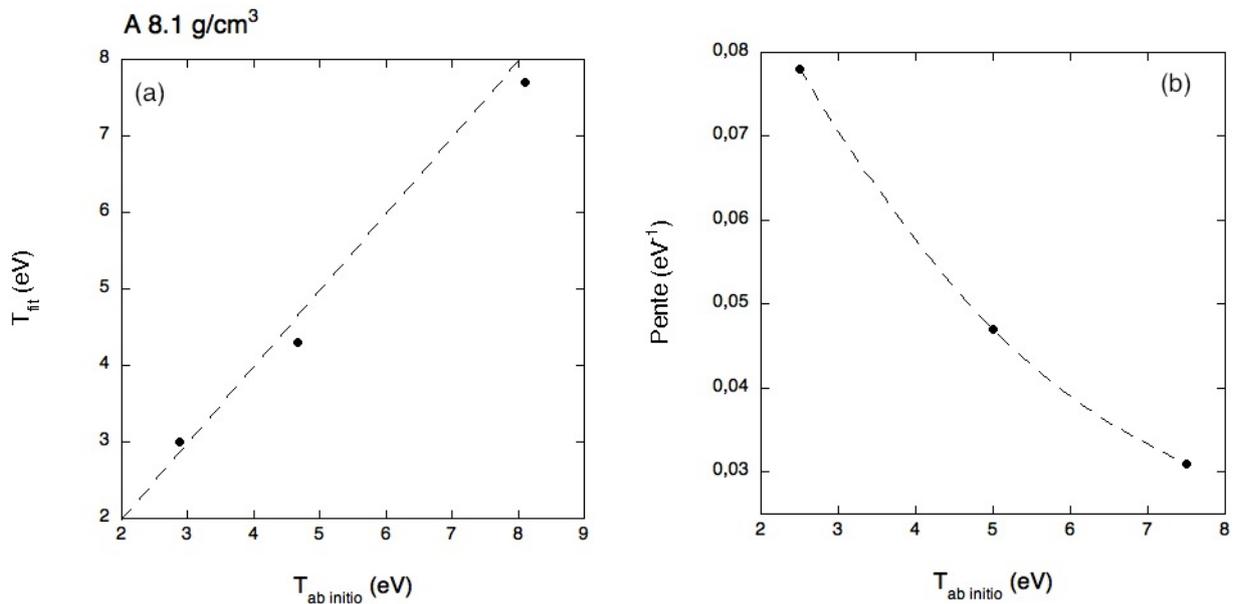


FIGURE 4.23: (a) Température déduite du fit Fermi-Dirac en fonction de la température des calculs à $\rho = 3\rho_0$. (b) Pente du fit Fermi-Dirac en fonction de la température.

en fonction de la température, figure 4.23 (b). A haute densité, le fit semble donc être valable sur intervalle de température plus large qu'à la densité nominale.

4.5.3 Validité du modèle

Nous voyons clairement dans les deux exemples précédents que le fit de Fermi-Dirac peut nous apporter une estimation de la température sur une gamme dépendant fortement de la densité. Nous anticipons que cette région de validité provient de la dépendance du niveau de Fermi en densité. Le tableau 4.1 donne pour trois densités, la température limite pour laquelle le fit de Fermi-Dirac donne une bonne estimation de la température et l'énergie de Fermi associée et déduite des calculs *ab initio*. Nous remarquons que cette température limite augmente avec l'énergie du niveau de Fermi et reste proportionnelle à $E_{Fermi}/3$.

| densité [g/cm ³] | température limite [eV] | E_{Fermi} [eV] |
|------------------------------|-------------------------|------------------|
| 2.7 | 2.5 | 5.56 |
| 5.4 | 5 | 13.3 |
| 8.1 | 7.5 | 20.15 |

TABLE 4.1: Valeurs de E_{Fermi} pour différentes conditions.

La figure 4.24 résume les résultats obtenus pour l'ensemble des conditions de densité et température pour lesquels nous avons des spectres théoriques ou expérimentaux. Pour estimer la qualité du fit, nous avons fixé à 10% l'écart maximal acceptable entre T_{fit} et la température des calculs ou mesurée expérimentalement. Nous avons également introduit la quantité $E_{Fermi}/3$ sur le graphique. Nous avons remarqué précédemment que cette quantité marque une limite du domaine de validité du fit de Fermi-Dirac. Pour la quasi totalité des conditions étudiées, l'erreur entre T_{fit} et la température "réelle" dépasse 10% lorsque la température est telle que $T > E_{Fermi}/3$.

4.5.4 Conclusions sur l'utilisation du modèle de Fermi Dirac

D'après l'analyse des spectres pour différentes densités et différentes températures, nous constatons que le modèle de Fermi-Dirac, utilisé pour déduire la température grâce à la pente du flanc d'absorption, ne peut pas être appliqué dans tous les domaines de l'espace (ρ , T) que nous avons exploré.

Pour une densité donnée, la température se déduit bien du fit Fermi-Dirac tant que la température n'est pas trop élevée. Au-delà d'une température critique, la pente sature. Cette température critique est difficile à définir avec précision car nous n'avons pas un maillage suffisamment fin de l'espace (ρ , T). Une fraction de l'énergie de Fermi, $1/3$, semble être une frontière raisonnable pour délimiter les zones où le fit Fermi-Dirac peut être utilisé. Un nombre plus important de données serait nécessaire pour déduire un critère strict sur la fraction de E_{Fermi} .

Cette méthode d'analyse des spectres d'absorption s'avère être un bon diagnostic de température dans un certain domaine de densité et température pour l'aluminium. Cela ne serait

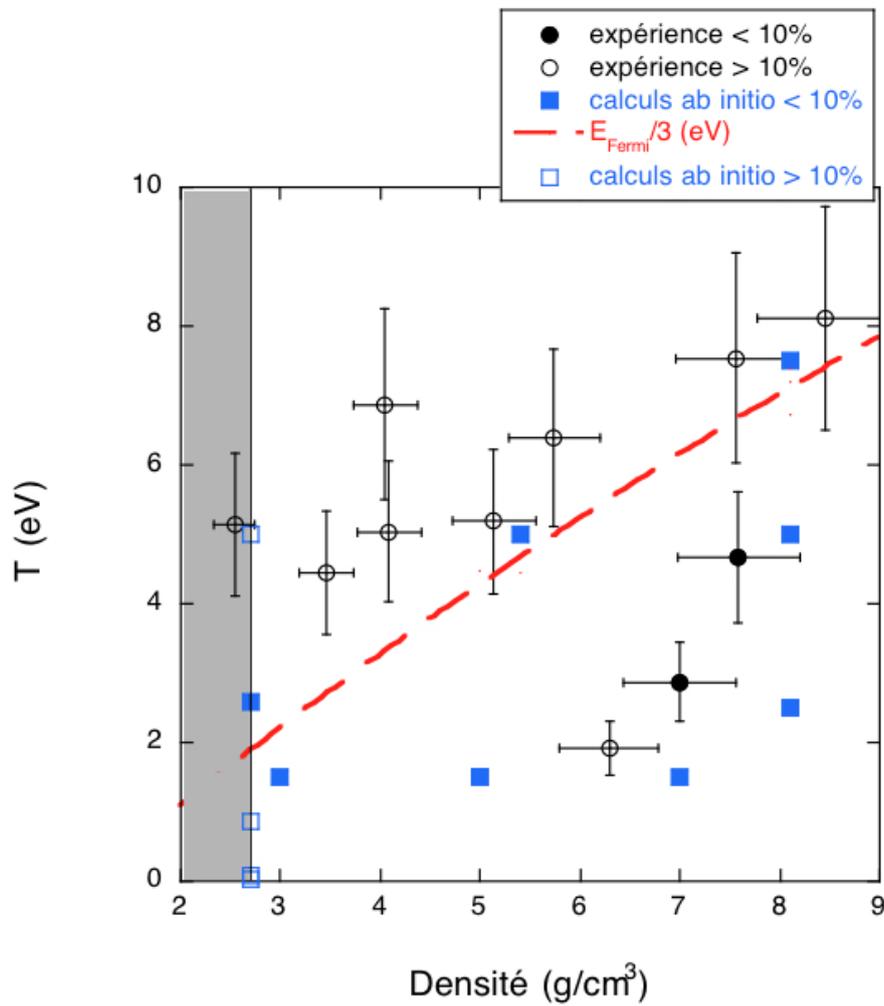


FIGURE 4.24: Domaine de validité du fit de Fermi-Dirac sur les conditions en compression.

probablement pas le cas avec un autre matériau pour lequel la fonction de distribution de Fermi-Dirac devrait être convoluée avec la densité d'états occupés.

Chapitre 5

Résultats dans le régime de la transition métal - non métal

Sommaire

| | | |
|------------|--|------------|
| 5.1 | Généralités sur la transition métal - non métal | 152 |
| 5.2 | Eléments de théorie sur la transition métal - non métal | 153 |
| 5.2.1 | Transition de Mott à température nulle | 153 |
| 5.2.2 | Transition de Mott à température finie | 154 |
| 5.3 | La conductivité le long de la transition métal - non métal | 156 |
| 5.3.1 | Mesures expérimentales | 156 |
| 5.3.2 | Description théorique | 157 |
| 5.4 | Les spectres XANES le long de la transition métal - non métal | 164 |
| 5.4.1 | Expérience effectuée et comparaison avec les calculs | 164 |
| 5.4.2 | Interprétation | 166 |
| 5.4.3 | Limites de la modélisation <i>ab initio</i> | 169 |
| 5.5 | Conclusions | 172 |

Nous venons d'étudier dans le chapitre précédent les conditions correspondantes à des densités supérieures à la densité du solide et des températures allant jusqu'à 8 eV. Nous nous intéressons à présent aux conditions où la densité est inférieure à la densité du solide, ρ_0 . Ces conditions ont été sondées avec un délai entre les deux impulsions de l'ordre de quelques nanosecondes. Elles correspondent à la situation où le choc réfléchi dans l'aluminium est maintenant passé et l'échantillon est en train de se détendre. Un délai suffisamment grand entre les deux impulsions permet d'atteindre des densités très faibles, allant jusqu'à $\rho_0/5$ et des températures modérées, allant de 5 à 2 eV. Lorsque de la matière comprimée se détend, comme nous l'avons observé dans notre expérience, la pression dans l'échantillon étudié diminue et la distance interatomique augmente. Le recouvrement des fonctions d'onde des électrons de valence diminue et un phénomène de transition entre un état métallique et un état isolant a alors lieu. Ce type de transition est un processus réversible qui s'observe pour de nombreux matériaux. Elle est appelée la transition métal - non métal (MNM).

Dans ce chapitre, nous allons rappeler les principes de la transition MNM pour un système métallique simple. Ensuite, nous présenterons les principaux résultats obtenus pour l'aluminium. Ces résultats montrent l'existence de cette transition en s'appuyant sur la variation de la conductivité électrique. Nous présenterons enfin les premières mesures XANES dans ce régime mettant en évidence la relocalisation des orbitales atomiques durant cette transition.

5.1 Généralités sur la transition métal - non métal

La transition métal - non métal (MNM) est un phénomène générique qui a lieu dans des systèmes variés lorsque la pression et la température varient. On l'observe pour des systèmes moléculaires tels que l'hydrogène [143] [7] [74], des systèmes métalliques tels que l'aluminium comme nous le verrons ici ou encore des oxydes [30] [84] [62]. Ce champ d'études est très vaste et fait encore aujourd'hui l'objet de nombreux travaux. Par exemple, la métallisation de l'hydrogène a été prédite autour de 35 GPa par Wigner et Huntington en 1935 [143]. Les derniers travaux placent maintenant cette transition à 470 GPa [57]. Cette transition n'a toujours pas été observée expérimentalement.

Historiquement, la transition MNM est liée à la description des oxydes. En effet, en 1937 de Boer et Verwey [30] ont mis en évidence les limites du modèle de Wilson qui servait à décrire la différence entre un métal et un isolant grâce à une vision des énergies accessibles par bandes [145] [146]. Le modèle de Wilson prédit un comportement métallique pour l'oxyde de nickel alors que ce composé est connu pour être un matériau isolant. Pour les oxydes, la description correcte de cette transition a donné lieu aux développements de méthodes allant au-delà de la DFT, telles que la DMFT (Dynamical Mean-Field Theory) [43].

Dans ce chapitre, nous allons nous concentrer sur l'apparition de cette transition pour un plasma d'aluminium et montrer qu'elle correspond à la transition de Mott en température.

5.2 Eléments de théorie sur la transition métal - non métal

5.2.1 Transition de Mott à température nulle

En 1931, Wilson donne une première description de la différence entre un métal et un matériau non métal [145]. Les électrons de la maille cristalline sont décrits par les fonctions d'onde de Bloch de la forme $\psi_k = u_k(x) \exp(ikx)$, où u_k a la même périodicité que le cristal. Les valeurs d'énergie W_k sont divisées en zones. Si à $T = 0$ K, ces zones sont complètement vides ou pleines, le matériau est non métallique. En revanche, le matériau est un métal si au moins une de ces zones est partiellement remplie. Les états sont alors occupés jusqu'à une limite en énergie, E_F , l'énergie de Fermi. La théorie des bandes pour les solides cristallins a permis de nombreuses avancées en physique du solide mais elle a montré ses limites en prédisant un comportement métallique pour des isolants. Le modèle de Wilson prévoit en effet un comportement métallique pour l'oxyde de nickel alors qu'il est connu pour être un isolant.

Mott a alors proposé un modèle qui prend en compte, à la fois les interactions des électrons avec les ions, mais aussi les interactions des électrons entre eux, contrairement à la théorie des bandes qui suppose les électrons indépendants [94] [95]. Dans sa formulation initiale, ce modèle considère un système d'atomes d'hydrogène sur un réseau cristallin à température nulle. Pour une densité suffisamment élevée, c'est-à-dire pour une distance interatomique petite, l'hydrogène doit avoir un comportement métallique et la fonction d'onde des électrons est semblable à celle d'un électron libre. Dans cet état, sa conductivité électrique σ_{DC} a une valeur finie : $\sigma_{DC}(T = 0K) \neq 0$. Pour une densité plus faible, c'est-à-dire pour une distance interatomique plus grande, le modèle de Mott prenant en compte les interactions électron - électron, prévoit que l'hydrogène devient non métallique avec une conductivité nulle à $T = 0$ K¹. De plus, dans cette description cette transition est du premier ordre et a lieu à une densité critique.

En 1972, en se basant sur les travaux d'Anderson [4], Mott propose qu'à $T = 0$ K et à la transition du métal vers l'état non métallique, la conductivité électrique doit présenter un minimum σ_{min} , appelé la conductivité métallique minimale [96]. Cette valeur minimale est la valeur de la conductivité pour laquelle le matériau peut encore être vu comme un métal avant la localisation complète des électrons libres quand le système évolue vers l'état non métallique. La figure 5.1 montre l'aspect discontinu de la transition MNM comme le conçoit Mott.

Mott suppose que la transition a lieu quand le potentiel écranté autour de chaque charge positive, $V(r)$, est suffisant pour capter un électron libre. Le potentiel s'écrit :

$$V(r) = \frac{-e^2}{\epsilon r} \exp(-qr) \quad (5.1)$$

où q est la constante d'écrantage calculée à partir du modèle de Thomas-Fermi. La quantité q

1. modèle de Mott - Hubbard [54]

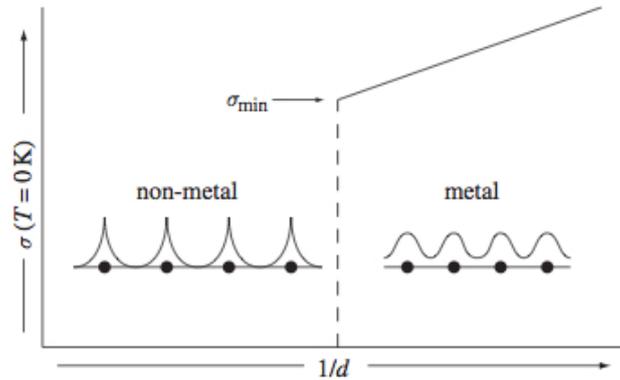


FIGURE 5.1: A la transition MNM à $T = 0$ K, les électrons libres deviennent localisés autour d'atomes. Le système passe de l'état métallique à l'état non métallique de façon discontinue quand la distance d entre les atomes augmente de façon continue [34].

augmente avec la densité n et si q est suffisamment grand, le puit de potentiel devient trop petit pour permettre la formation d'un état lié.

En faisant varier n , et donc q , Mott suppose qu'une transition discontinue a lieu entre un état électronique pour lequel tous les électrons de valence sont liés à un atome et un état où ces électrons sont libres. Cette transition MNM a lieu quand :

$$n_c^{1/3} a_H^* \approx 0.25 \quad (5.2)$$

avec a_H^* le rayon hydrogénoïque de l'atome isolé, c'est-à-dire à basse densité.

5.2.2 Transition de Mott à température finie

Nous venons de voir que le critère de Mott définit clairement la transition MNM à température nulle. A température finie, il faut maintenant prendre en compte le désordre de la structure cristalline et le changement d'état d'ionisation des atomes constituant le système. Nous avons donc besoin d'un autre critère. Ce critère a été établi par Ioffe et Regel [55]. Ils ont supposé que pour n'importe quelle température élevée, un système désordonné va rester métallique, ou atteindre l'état métallique, si le libre parcours moyen caractéristique l des électrons de valence est supérieur à la distance moyenne d entre deux atomes ou molécules. Ces électrons de valence sont alors les porteurs du courant électrique dans la matière. Leur idée sera reprise et développée par Mott par la suite [97]. Pour une température non nulle, la valeur minimale et discontinue de la conductivité, trouvée à température nulle lors de la transition MNM, est remplacée par un minimum de la conductivité en densité. On appelle la densité critique la valeur de la densité pour laquelle la conductivité est minimale. En effet, pour une température donnée et pour des densités très inférieures à la densité critique, la conductivité va augmenter lorsque la densité décroît car la densité de diffuseurs va diminuer. Cette région en-dessous de la densité critique va se comporter comme un plasma idéal ($\Gamma \ll 1$) avec une conductivité qui augmente avec la

température. La conductivité résiduelle est proportionnelle au degré d'ionisation (c'est-à-dire au nombre d'électrons libres) à une température donnée.

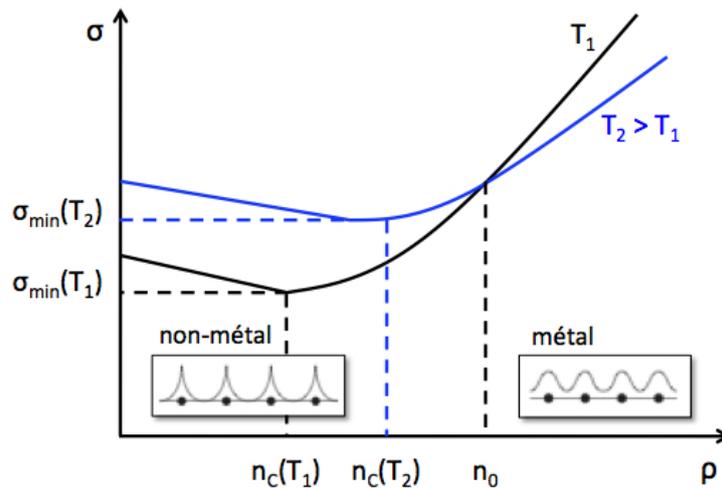


FIGURE 5.2: Transition métal - non métal à température finie. Le système passe d'un état métallique à un état non métallique quand la densité diminue. Lors de cette transition, la conductivité diminue de façon continue et atteint son minimum à la densité critique n_c .

Le scénario présenté sur la figure 5.2 illustre le comportement de la conductivité lors de la transition MNM à température finie. Pour des densités supérieures à la densité critique n_c , on retrouve le même comportement qu'à température nulle où la conductivité est caractéristique de celle d'un métal. La conductivité augmente à cause du recouvrement des fonctions d'onde atomiques et de la délocalisation résultante de la disparition de l'état lié correspondant. Par ailleurs, dans un état métallique la conductivité diminue lorsque la température augmente. Nous avons donc $\sigma(T_2) > \sigma(T_1)$ pour $T_2 > T_1$ dans un état non métallique (ionisé) et $\sigma(T_2) < \sigma(T_1)$ pour $T_2 > T_1$ dans un état métallique. Nous notons en fait que ce changement de comportement de la conductivité en température va se traduire par un régime dans lequel la conductivité va être constante en fonction de la température à une densité donnée. Comme on peut le remarquer sur la figure 5.2, la densité, n_0 , pour laquelle a lieu ce changement de comportement, ne correspond pas à n_c . Par la spectroscopie X d'absorption, nous allons étudier le comportement de la structure électronique dans ce régime. Nous verrons plus loin que cette densité, pour laquelle la conductivité est indépendante de la température, est un meilleur critère définissant le passage d'un état non métallique à un état métallique.

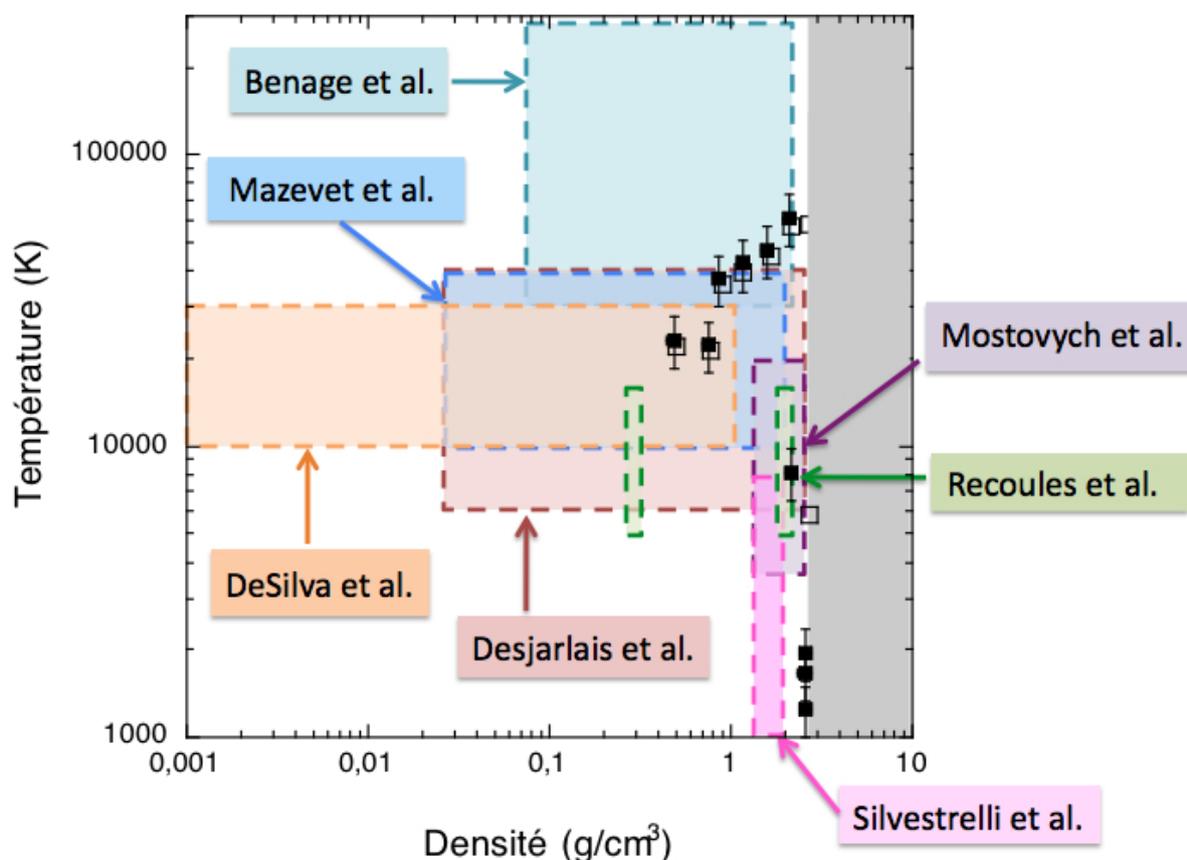


FIGURE 5.3: Ensemble des conditions sondées expérimentalement (carrés pleins), des calculs *ab initio* (carrés vides) et des zones étudiées dans de précédents travaux [12] [82] [31] [32] [93] [120] [131].

5.3 La conductivité le long de la transition métal - non métal

5.3.1 Mesures expérimentales

La figure 5.3 reprend les conditions de densité et de température explorées dans les travaux précédents afin d'étudier cette transition MNM pour l'aluminium.

Les données expérimentales sont relativement récentes. Ceci est dû à la difficulté de créer et caractériser ces conditions en laboratoire tout en mesurant simultanément la conductivité. En effet, pour l'aluminium la transition MNM a lieu à des conditions de densités inférieures ou proches de celle du solide et à des températures élevées allant jusqu'à quelques eV. Plusieurs dispositifs expérimentaux ont été élaborés. Les premières mesures exhaustives ont été effectuées par DeSilva *et al.* [31]. Dans ce dispositif, le plasma est créé à l'aide d'un courant électrique passant dans un fil d'aluminium immergé dans de l'eau. A partir de la mesure du courant et de la tension dans la colonne de plasma créé, la résistivité, et donc la conductivité,

sont déduites. En supposant que le plasma créé est uniforme et qu'il contient toute la masse du fil, la densité du plasma est déduite à partir d'images de l'évolution temporelle du diamètre de la colonne de plasma. La température est déduite de façon indirecte à partir de l'énergie déposée dans le fil. En utilisant l'équation d'état SESAME et un modèle qui décrit la compression de l'eau par le plasma en expansion, on déduit successivement la pression, la densité et enfin la température du plasma. Benage *et al.* [12] ont également utilisé cette technique expérimentale pour étudier la transition MNM de l'aluminium.

L'expérience réalisée par Recoules *et al.* [120] repose sur le même principe pour générer le plasma. Une feuille d'aluminium est placée dans une enceinte close qui fixe le volume et donc la densité du plasma formé lors du passage d'un fort courant. La résistivité, et donc la conductivité, sont déduites de la mesure du courant et de la tension appliqués au plasma. La température est enfin déduite à l'aide de l'équation d'état donnée par les tables SESAME.

On note également l'expérience conduite sur une installation laser de puissance par Mostovych *et al.* [93]. Dans ce dispositif, ils utilisent des cibles spécialement conçues permettant de contenir la détente du plasma d'aluminium créé par illumination laser directe. Le régime exploré en densité et en température est similaire à celui obtenu par les expériences précédemment citées. En revanche, la conductivité était déduite à partir de mesures de réflectivité pour une longueur d'onde de 527 nm en utilisant un modèle de Drude. La pression est déduite à partir de la vitesse particulière de l'interface Al - SiO₂ et la température à partir de la mesure de l'émissivité de cette interface. A l'aide de l'équation d'état donnée par les tables SESAME, la densité est enfin déduite.

Cet ensemble de données expérimentales a mis à l'épreuve les modélisations alors en cours en physique des plasmas. Il a initié une activité théorique soutenue avec notamment l'apparition des premiers calculs *ab initio* pour décrire ce régime.

5.3.2 Description théorique

L'état intermédiaire entre l'état plasma dense et métallique et un fluide partiellement ionisé et non métallique ne peut pas être décrit par les modèles simples de matière ordonnée ou par un modèle de désordre parfait comme pour les gaz. Dans ce régime, les ions sont fortement couplés tandis que les électrons sont partiellement voire complètement dégénérés. Cet état complexe explique la difficulté rencontrée par les premiers modèles pour reproduire le phénomène de transition métal - non métal dans les conditions de densité et de température observées expérimentalement. Nous allons présenter trois modèles qui permettent de calculer les coefficients de transport, en particulier la résistivité et la conductivité, dans une partie ou la totalité du régime dans lequel a lieu la transition MNM. Le modèle de Spitzer est valable pour des densités inférieures à la densité critique, le modèle de Ziman s'applique aux densités élevées et à l'état métallique et le modèle de Lee - More fait le lien entre ces deux régimes. Nous verrons ensuite que les calculs *ab initio* permettent une description cohérente sur l'ensemble du domaine de densité considéré ici.

Pour ces modèles, le calcul du coefficient de résistivité revient à évaluer la densité de cou-

rant générée par un champ électrique connu, soit $\vec{j} = \sigma \vec{E} = 1/\eta \vec{E}$, avec σ la conductivité et η la résistivité. Selon la modélisation retenue pour les collisions (collisions entre tous les électrons, ou une partie, avec les ions ou avec les neutres) et selon la dynamique des électrons entre deux interactions, les expressions de la résistivité diffèrent. Un modèle de résistivité consiste donc à modéliser les collisions entre les différentes espèces en jeu. On peut alors calculer les sections efficaces d'interaction. Une statistique est aussi nécessaire pour définir la fonction de distribution des espèces en présence, ainsi qu'une fonction de distribution des vitesses.

5.3.2.1 Le modèle de Spitzer

En premier lieu, la résistivité a été calculée grâce au modèle plasma de Spitzer [135]. Ce modèle s'applique pour des plasmas idéaux et fait l'hypothèse de collisions coulombiennes entre électrons et ions, comme illustré sur la figure 5.4.

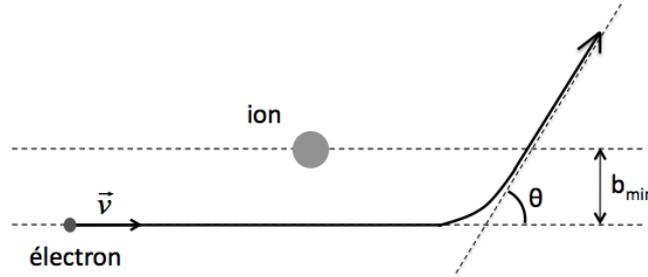


FIGURE 5.4: Schéma d'une collision coulombienne : un électron animé d'une vitesse \vec{v} est dévié d'un angle θ par un ion immobile.

La section efficace de transfert de la quantité de mouvement est donnée par :

$$\sigma = 4\pi b_{min}^2 \ln \Lambda \quad (5.3)$$

où Λ est le logarithme coulombien, $\Lambda = \lambda_d/b_{min}$, λ_d est la longueur de Debye et b_{min} le paramètre d'impact minimum, c'est-à-dire le paramètre d'impact pour lequel l'angle de déviation de l'électron est égal à $\pi/2$.

La résistivité de Spitzer s'exprime alors par :

$$\eta = \frac{\pi e^2 m^{1/2}}{(4\pi\epsilon)^2 (k_B T_e)^{3/2}} \ln \Lambda. \quad (5.4)$$

Il faut tout de même noter que plus le plasma devient corrélé, plus la distance d'écrantage devient inférieure au paramètre d'impact minimum b_{min} , ce qui entraîne une divergence de Λ . C'est pourquoi le modèle de Spitzer n'est valable que pour des plasmas idéaux, c'est-à-dire pour des plasmas peu denses et complètement ionisés. Les prédictions de ce modèle pour un plasma dense, c'est-à-dire pour des densités supérieures à la densité critique, sous-estiment la valeur de la conductivité d'au moins un ordre de grandeur.

5.3.2.2 Le modèle de Ziman

Pour décrire des plasmas plus corrélés et/ou dégénérés, d'autres modèles ont été développés notamment le modèle de Ziman [150]. Ce modèle a servi de base à de nombreux modèles pour calculer la résistivité et la conductivité électrique et optique des plasmas denses [107] [123] [61] [137].

L'aspect quantique des interactions est cette fois pris en compte. Le modèle de Ziman décrit la matière comme un milieu homogène, c'est-à-dire un potentiel homogène, où se trouvent des centres de diffusion sphériques, mutuellement impénétrables, c'est-à-dire sans recouvrement, et statistiquement distribués pour représenter le désordre. Cette distribution statistique rend possible la corrélation entre les positions de deux centres de diffusion par une fonction de corrélation. D'autre part, les collisions sont des collisions à deux corps et chaque électron interagit avec un seul ion à la fois. Enfin, dans ce modèle on suppose que les électrons sont accélérés sur un libre parcours moyen avant de subir une collision qui dissipe la totalité de leur énergie cinétique. Ils sont ensuite ré-accélérés etc. Les électrons de valence sont considérés comme responsables de la conduction tandis que les électrons de cœur sont négligés.

La résistivité s'écrit :

$$\eta = -\frac{1}{3\pi\alpha} \left(\frac{\Omega_0}{Z}\right)^2 \frac{1}{\Omega_0} \int_0^\infty d\epsilon \frac{df(\epsilon)}{d\epsilon} \int_0^{2p} dq q^3 S(q) \sigma_\epsilon(q) \quad (5.5)$$

avec α la constante de structure fine, Ω_0 le volume atomique, Z le degré d'ionisation, $f(\epsilon)$ la fonction de Fermi-Dirac, ϵ l'énergie, $\sigma_\epsilon(q)$ la section efficace d'interaction électron - ion, p la quantité de mouvement. $S(q)$ est le facteur de structure qui est une grandeur représentative du potentiel établi par les centres diffuseurs. Le premier terme est lié à l'ionisation, le deuxième indique que les électrons responsables de la conduction ont une distribution de Fermi-Dirac et le troisième terme représente les interactions entre les électrons et les centres diffuseurs. Dans ce modèle, les interactions électron - ion sont traitées comme des collisions à deux corps, ce qui limite la plage de validité de ce modèle. On remarque aussi que l'expression de la résistivité est non-relativiste donc à priori pas applicable pour des électrons de grande énergie. Il faut aussi noter que la section efficace, la densité d'électrons libres Z/Ω_0 et le facteur de structure sont des paramètres tabulés. Ils sont déduits à partir d'un modèle d'atome moyen. Ce modèle est particulièrement adapté aux plasmas denses à des densités supérieures à la densité critique. En revanche, il devient inadapté pour décrire les plasmas idéaux.

5.3.2.3 Le modèle de Lee-More

Lee et More ont aussi développé un modèle analytique pour calculer l'ensemble des coefficients de transport sur l'ensemble des conditions de densité et de température rencontrées dans la transition MNM [69]. Ce modèle est basé sur la résolution de l'équation de Boltzmann pour les faibles densités et sur le modèle de Thomas-Fermi à haute densité pour obtenir le degré d'ionisation. Ce modèle permet ainsi prolonger le modèle de Ziman à basse densité et de couvrir le domaine pour lequel le modèle de Spitzer n'est pas valide.

La distribution électronique f retenue est solution de l'équation de Boltzmann :

$$\frac{df}{dt} + \vec{v} \cdot \frac{df}{d\vec{r}} - \frac{e}{m} \left(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B} \right) \cdot \frac{df}{d\vec{v}} = \frac{df}{dt} \Big|_{\text{collisions}} . \quad (5.6)$$

Le terme à droite de l'égalité représente les interactions parmi lesquelles les interactions électrons - électrons sont négligées. Cela pose problème si l'ionisation est faible. Ce terme est simplifié en considérant le temps de relaxation. On écrit alors :

$$\frac{df}{dt} \Big|_{\text{collisions}} = - \frac{f - f_0}{\tau_c} \quad (5.7)$$

où f_0 représente une distribution de Fermi-Dirac pour un état d'équilibre et τ_c le temps de relaxation dû aux collisions électron-neutre et électron-ion.

Pour le calcul des sections efficaces, un modèle de collisions coulombiennes est utilisé. La section efficace s'écrit :

$$\sigma = \frac{4\pi Z^{*2} e^4 \ln \Lambda}{m^2 v^4} \quad (5.8)$$

où Z^* est l'état d'ionisation. Le logarithme coulombien $\ln \Lambda$ est donné par :

$$\ln \Lambda = \frac{1}{2} \ln \left(1 + \frac{b_{max}^2}{b_{min}^2} \right) \quad (5.9)$$

où b_{max} et b_{min} sont respectivement les valeurs maximales et minimales du paramètre d'impact.

Un plasma dense étant dans un régime partiellement ionisé et partiellement dégénéré, les distances minimales d'approche et d'écrantage doivent en tenir compte. Un écrantage de Debye-Hückel corrigé par un modèle de Fermi est utilisé :

$$\frac{1}{\lambda_{DH}^2} = \frac{n_e e^2}{\epsilon k_B \sqrt{T^2 + T_F^2}} + \frac{n_i (Ze)^2}{\epsilon k_B T_i} . \quad (5.10)$$

On définit alors λ_{DH} comme étant le paramètre d'impact maximal b_{max} . Le premier terme de l'équation 5.10 correspond à l'écrantage du potentiel par les électrons en prenant en compte leur dégénérescence éventuelle. Le second terme apporte la contribution des ions à l'écrantage.

La distance minimale d'approche doit refléter la nature quantique du plasma. Le principe d'incertitude est alors introduit dans son expression. Le paramètre d'impact minimum b_{min} est donné par :

$$b_{min} = \max \left(\frac{Ze^2}{3k_B T}, \frac{h}{2\sqrt{3mk_B T}} \right) \quad (5.11)$$

où le premier terme correspond au paramètre d'impact minimal classique et le second à la longueur de de Broglie.

On peut alors calculer le temps de relaxation dont dépendent les coefficients de transport,

la conductivité électrique, la conductivité thermique et la puissance thermo-électrique. Ils sont calculés en fonction de $\mu/k_B T$ (μ est le potentiel chimique) et d'intégrales de Fermi-Dirac. Ces intégrales sont tabulées pour être utilisées dans ce modèle.

La conductivité s'écrit sous la forme :

$$\eta = A \left(\frac{\mu}{k_B T}, \omega\tau \right) \frac{m_e}{n_e e^2} \frac{1}{\tau} \quad (5.12)$$

avec A qui ne dépend que du potentiel chimique μ , de la magnétisation $\omega\tau$ et s'exprime en fonction d'intégrales de Fermi-Dirac.

Les résistivités calculées sont applicables dans le domaine des plasmas idéaux mais aussi dans une partie du domaine corrélé. En effet, les distances minimales d'approche et d'écrantage et le libre parcours moyen sont décrits de façon plus fine que dans le modèle de Spitzer. Ce modèle permet donc de passer d'un régime métallique au régime non métallique.

5.3.2.4 Les calculs *ab initio* avec la DFT et la dynamique moléculaire

A partir des années 2000, les techniques *ab initio* ont été utilisées pour calculer les propriétés optiques et électriques de la matière sur de larges intervalles de densité et de température : ρ varie de $\rho_0/100$ à ρ_0 et T de 6 000 K à 30 000 K [131] [32] [120] [82]. Les calculs sont basés sur des simulations de dynamique moléculaire quantique, comme expliqué dans le chapitre consacré aux calculs *ab initio* et sur la formule de Kubo-Greenwood [68]. L'avantage de ces techniques réside dans trois aspects. Tout d'abord, toutes les interactions sont prises en compte dans les calculs *ab initio*. En particulier, les interactions électron - électron et électron - ion sont traitées de façon quantique et aucune hypothèse n'est faite sur les forces entre les ions et sur la structure ionique. Enfin, ces interactions sont traitées de façon non perturbative. Cette méthode permet de passer entre les deux états, métallique et non métallique, et aussi de traiter la région intermédiaire en utilisant la même description.

La formule de Kubo-Greenwood permet de calculer la conductivité électrique de la façon la plus générale possible. En effet, elle ne nécessite aucune hypothèse sur la structure ionique ou sur les interactions électron-ion. Dans le cadre de la DFT (Density Functionnal Theory) et de la théorie de la réponse linéaire, cette formule permet de relier les états propres électroniques $\psi_{i,\mathbf{k}}$, leurs valeurs propres $\epsilon_{i,\mathbf{k}}$ et la partie réelle de la conductivité optique σ_1 par :

$$\sigma_1(\mathbf{k}, \omega) = \frac{2\pi}{3\omega\Omega} \sum_{j=1}^{n_b} \sum_{i=1}^{n_b} \sum_{\alpha=1}^3 (F(\epsilon_{i,\mathbf{k}}) - F(\epsilon_{j,\mathbf{k}})) \times |\langle \psi_{j,\mathbf{k}} | \nabla_{\alpha} | \psi_{i,\mathbf{k}} \rangle|^2 \delta(\epsilon_{j,\mathbf{k}} - \epsilon_{i,\mathbf{k}} - \omega). \quad (5.13)$$

Les sommes i et j correspondent aux sommes sur les n_b bandes discrètes incluses dans l'élément de volume Ω . La somme sur α représente les trois directions de l'espace. $F(\epsilon_{i,\mathbf{k}})$ est le poids statistique correspondant à la valeur propre $\epsilon_{i,\mathbf{k}}$ pour la bande i au point- \mathbf{k} . Enfin, les unités atomiques sont utilisées, ce qui ramène à l'unité la charge électronique e , la constante de Planck \hbar et la masse électronique m_e . En pratique, on remplace la fonction δ par une gaussienne dont

on peut choisir l'élargissement.

La conductivité électrique σ_{dc} est ensuite déduite par :

$$\sigma_{dc} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \sigma_1(\omega). \quad (5.14)$$

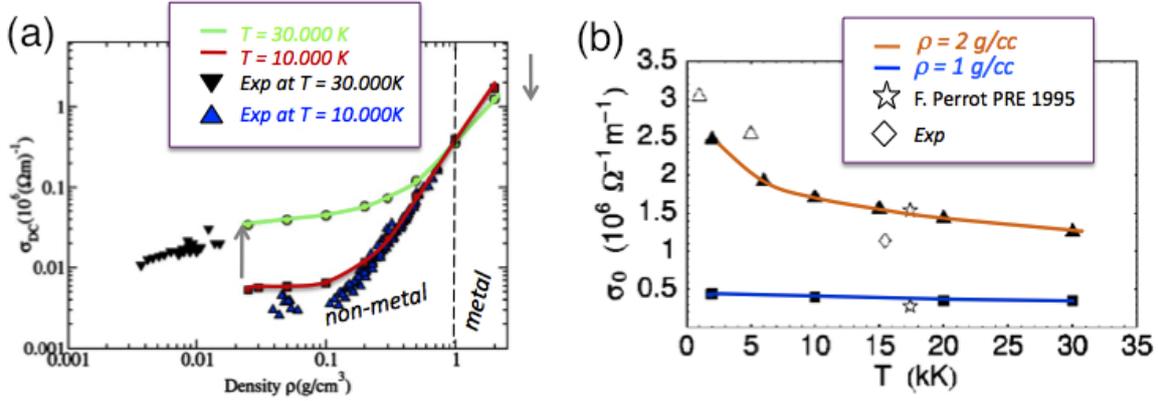


FIGURE 5.5: (a) Conductivité électrique de l'aluminium en fonction de la densité. Les points verts et les carrés rouges correspondent aux calculs *ab initio* de Mazevet *et al.* [82], les données expérimentales de DeSilva *et al.* [31] apparaissent en bleu et noir. (b) Conductivité en fonction de la température. Les courbes orange et bleue correspondent aux calculs de Desjarlais *et al.* [32], les triangles vides aux calculs de Silvestrelli *et al.* [131], le losange vide au point expérimental de Benage *et al.* [12] et les étoiles à Perrot *et al.* [108].

Cette méthode a été largement utilisée pour interpréter les données expérimentales de conductivité présentées dans le paragraphe 5.3.1. La figure 5.5 (a) montre quelques valeurs expérimentales et *ab initio* de la conductivité électrique pour deux températures, 10 000 K et 30 000 K. Ces conditions de densité et de température sont similaires à celles que nous avons obtenues expérimentalement. On retrouve le comportement de la conductivité en fonction de la densité présenté dans le schéma de principe de la transition MNM à température finie, figure 5.2. On remarque aussi la présence d'un minimum de la conductivité, $\sigma_{min}(T)$, en densité qui dépend de la température. Ceci donne un premier critère de la transition MNM. On remarque enfin le croisement des deux courbes à différentes températures qui correspond à l'autre critère mis en évidence et basé sur le changement de comportement de la conductivité en fonction de la température (on a $d\sigma/dT < 0$ pour l'état métallique et $d\sigma/dT > 0$ pour l'état non métallique).

La figure 5.5 (b) présente des calculs *ab initio* (en orange et bleu) ainsi que des résultats expérimentaux de conductivité en fonction de la température [32] [131] [12] [108]. On remarque que pour une densité de 2 g/cm^3 , la conductivité diminue lorsque la température augmente. Cela illustre le comportement de la conductivité pour un état métallique. En revanche, on note que pour une densité de 1 g/cm^3 , la conductivité est quasiment constante sur un très large intervalle de température de 1 000 K à 30 000 K. Ceci signifie que dans ce domaine de température, toutes les courbes de conductivité se croisent à $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$, comme nous l'avons vu sur la

figure 5.5 (a). Cette densité n_0 qui marque le changement de comportement de la conductivité nous apparaît comme une définition moins ambiguë de la localisation de la transition MNM, comparé à l'identification d'un minimum de la conductivité.

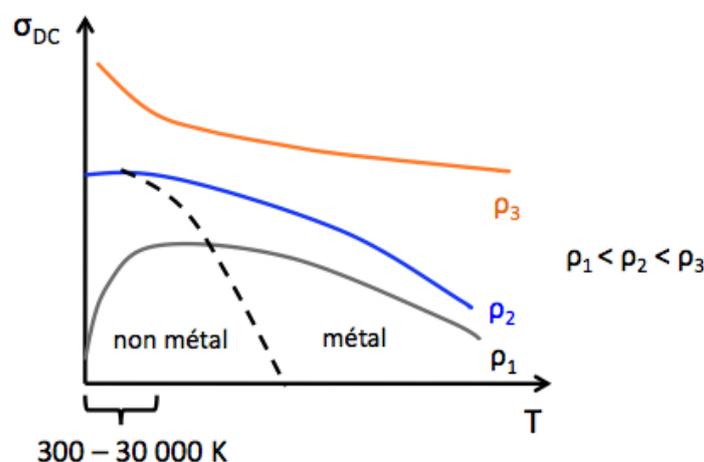


FIGURE 5.6: Comportement de la conductivité en fonction de la température pour différentes densités.

Sur la figure 5.6, nous présentons de manière qualitative le comportement de la conductivité en fonction de la température pour différentes isochores. Nous voyons que le critère que nous venons de présenter revient à suivre le maximum de la conductivité en fonction de la température. Ce maximum se déplace vers les basses températures au fur et à mesure que la densité augmente. La courbe de conductivité à 1 g/cm^3 correspond à la courbe bleue avec un plateau pour les basses températures et une décroissance de la conductivité à haute température.

Afin de cerner précisément le régime que nous avons sondé dans notre expérience, nous avons réalisé les calculs *ab initio* de conductivité pour les conditions de densité et de température atteintes expérimentalement. La figure 5.7 reprend l'évolution de la conductivité électrique σ_{dc} en fonction de la densité présentée sur la figure 5.5. Nous y indiquons également les résultats de nos calculs. Ces derniers ont été obtenus en utilisant 54 atomes dans la boîte de simulations, 4 points \mathbf{k} , 2 500 bandes et un élargissement de la gaussienne de 0.8 eV. L'énergie de coupure est fixée à 15 Ha. Nous obtenons un résultat comparable aux calculs effectués précédemment. Bien que ces conditions ne correspondent pas à une isotherme, nous voyons également que celles-ci permettent d'explorer la région de densité autour de la densité critique n_0 de la transition MNM. Ceci est dû au fait que la conductivité dépend essentiellement de la densité dans ce régime avec une faible dépendance en température.

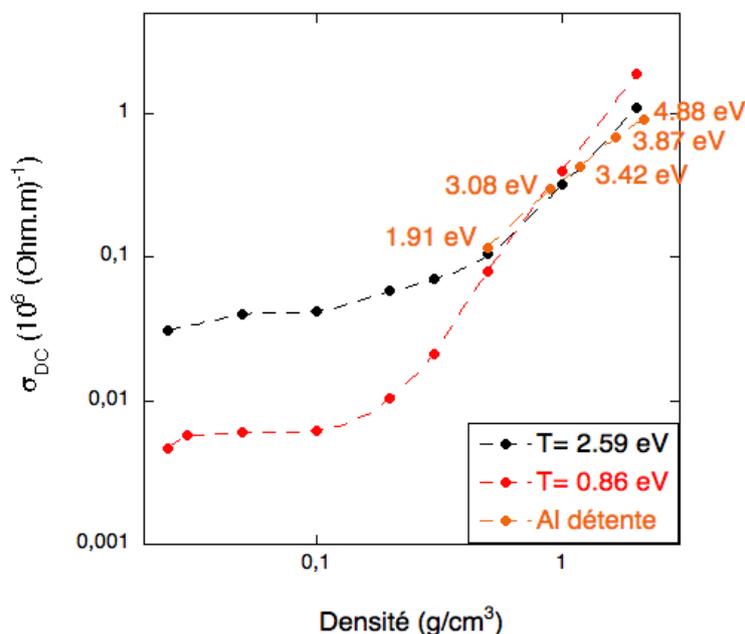


FIGURE 5.7: Variation de la conductivité électrique en fonction de la densité pour deux isothermes à 10 000 K (0.86 eV), courbe rouge, et 30 000 K (2.59 eV), courbe noire, issues des calculs de Mazevet *et al.* et Desjarlais *et al.* [82] [32]. Les points en orange correspondent aux conditions de l'aluminium en détente de notre étude.

5.4 Les spectres XANES le long de la transition métal - non métal

Nous allons à présent nous intéresser à l'évolution des spectres XANES le long de la transition MNM obtenus de manière expérimentale et théorique. Les spectres XANES apportent une information sur la structure électronique, contrairement à la conductivité qui est une grandeur macroscopique. L'objectif est donc de suivre l'évolution de la structure électronique le long de cette transition MNM.

5.4.1 Expérience effectuée et comparaison avec les calculs

La figure 5.8 présente les résultats expérimentaux et théoriques pour les conditions indiquées sur la figure 5.7. La figure 5.8 (a) correspond aux spectres expérimentaux. Les figures 5.8 (b) et (c) montrent respectivement les calculs *ab initio* que nous avons effectué et les calculs du modèle plasma dense d'O. Peyrusse [111]. Tous les spectres présentés sur la figure 5.8 sont normalisés par rapport à une valeur à haute énergie, c'est-à-dire loin du flanc-K.

Les calculs *ab initio* ont été effectués avec les mêmes paramètres pour ce qui concerne le nombre d'atomes, points \mathbf{k} et énergie de coupure que les calculs de conductivité décrits précédemment. Le nombre de bandes a été fixé à 2 500 afin de permettre le calcul du spectre

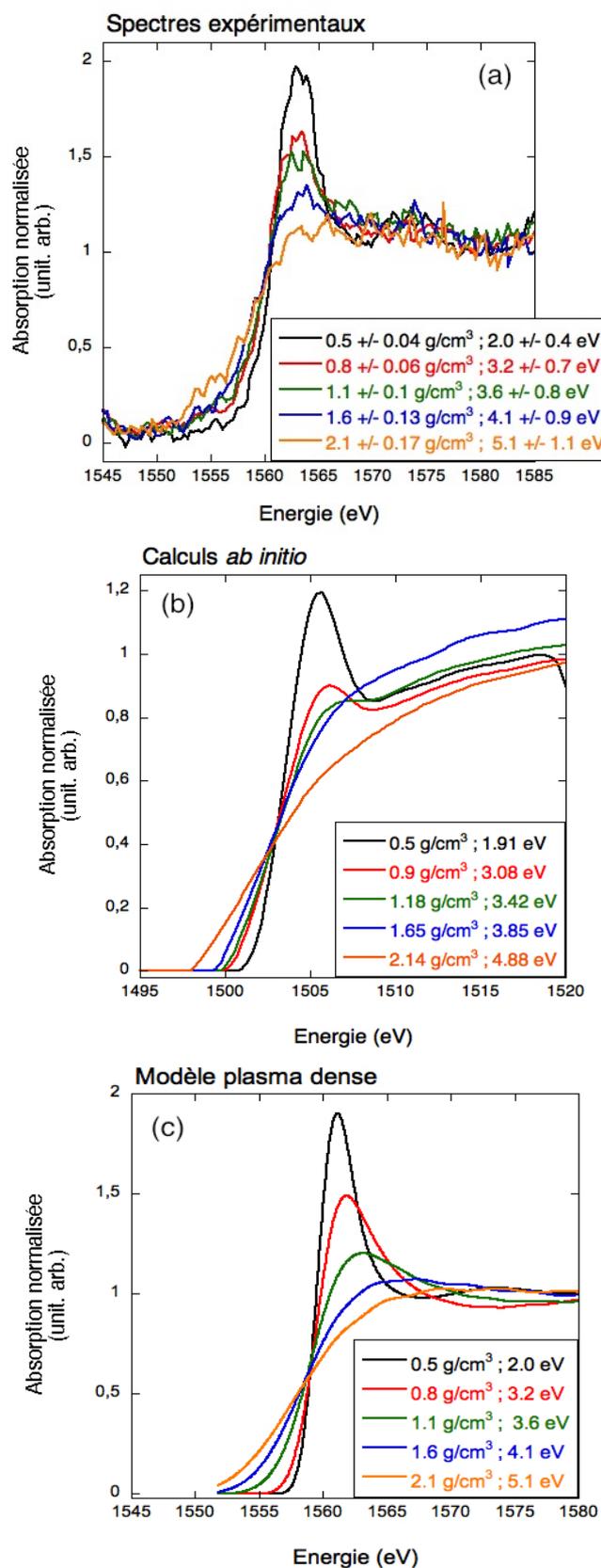


FIGURE 5.8: Spectres XANES correspondants aux conditions en détente : (a) la série expérimentale, (b) les calculs *ab initio* et (c) les calculs du modèle plasma dense [111].

XANES jusqu'à des énergies de 50 eV au-dessus du flanc-K. Contrairement aux calculs en compression, ici les spectres ont été obtenus sans utiliser le modèle d'impureté où le pseudo-potentiel de l'atome absorbant est un pseudopotentiel excité. Nous verrons plus loin que ceci a une très faible implication sur les spectres XANES résultants.

Les trois séries de spectres montrent toutes la même tendance. Les spectres sont profondément modifiés lors de l'évolution des conditions de densité et de température. Au fur et à mesure que la matière se détend, et donc que la densité et la température diminuent, on observe la formation d'une structure juste après le flanc. Cette structure commence à apparaître à partir d'une densité proche de 1.6 g/cm^3 pour la série expérimentale. Pour les calculs *ab initio* cette structure apparaît beaucoup plus tôt, pour une densité d'environ 0.9 g/cm^3 . On retrouve ce décalage pour le modèle plasma dense pour lequel la structure apparaît aux alentours de 1.1 g/cm^3 . On note aussi une différence au-delà du flanc avec une conductivité qui augmente légèrement pour les calculs *ab initio* alors qu'elle reste constante pour le modèle plasma dense et pour les spectres expérimentaux.

Nous allons voir que la formation de ce pic d'absorption est directement liée à la relocalisation des électrons de valence, signe que le système évolue d'un plasma dense vers un fluide atomique partiellement ionisé. Nous verrons également que la différence entre les valeurs de la densité, pour laquelle la structure commence à se former, met en lumière les limites du modèle que nous utilisons dans les calculs.

5.4.2 Interprétation

Pour comprendre le changement dramatique des spectres XANES dans les conditions que nous avons sondé, nous allons tout d'abord observer les modifications de la structure électronique *via* la densité des états occupés (DOS occupés). La figure 5.9 montre la DOS occupés correspondant à chacun des spectres *ab initio* présentés sur la figure 5.8 (b).

- **2.1 g/cm³ ; 5.1 eV courbe orange** : malgré la température élevée, la DOS est proche de celle du solide. Elle a une forme en \sqrt{E} , caractéristique d'un gaz d'électrons libres avec une partie décroissante à haute énergie qui traduit les états d'énergie élevée, peuplés par effet de la température. L'aluminium est donc dans un état métallique. Nous sommes à une densité supérieure à la densité critique n_0 . Le spectre d'absorption correspondant est très proche des spectres que nous avons observés dans les conditions en compression : un flanc large et pas de structures XANES.
- **1.18 g/cm³ ; 3.42 eV courbe verte** : La densité d'états occupés montre un changement significatif de la nature du matériau à ces conditions. La DOS n'a plus vraiment la forme d'une densité d'états d'électrons libres, c'est-à-dire celle d'un métal en \sqrt{E} . Deux pics commencent à se distinguer, indiquant l'apparition d'un pseudo-gap. Le spectre d'absorption correspondant présente un flanc plus raide que le spectre à 2.1 g/cm^3 ; 5.1 eV (orange) et l'apparition de la structure mentionnée précédemment. La baisse de la densité correspond à une distance interatomique qui augmente. Le potentiel autour de chaque

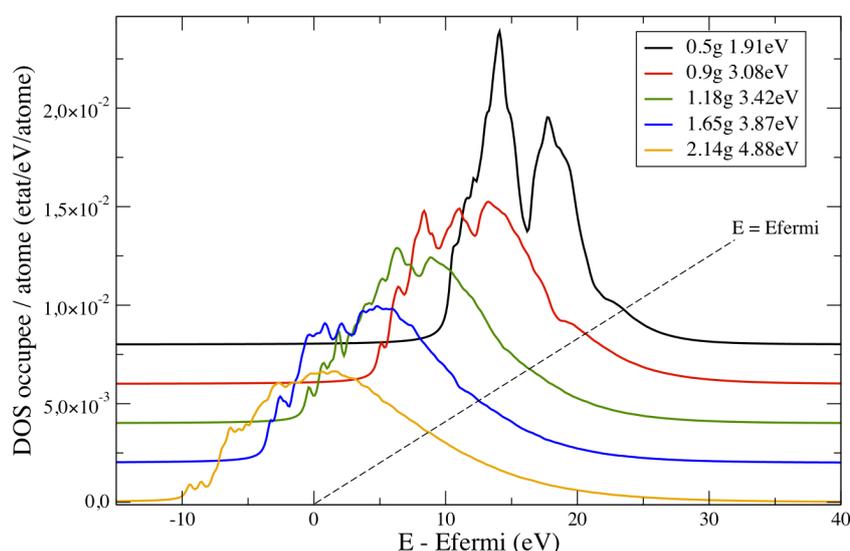


FIGURE 5.9: Densité d'états occupés par atome le long de la transition MNM. Pour plus de clareté, les courbes sont décalées selon les deux axes. Chaque spectre est décalé de 5 eV suivant l'axe des abscisses et de 2×10^{-3} suivant l'axe des ordonnées.

atome devient un peu plus profond et les électrons de valence commencent alors progressivement à se relocaliser. Le recouvrement des orbitales commence également à être moins important. Nous rappelons que nous sommes ici très proche de n_0 , densité que nous avons identifié comme la densité à laquelle la transition MNM a lieu.

- **0.5 g/cm³ ; 1.9 eV courbe noire** : lorsque la densité diminue encore, la densité d'états occupés est maintenant clairement différente de celle d'un métal. Les deux pics sont à présent très intenses et leurs énergies inférieures à l'énergie de Fermi. Nous sommes maintenant dans la région non métallique à une densité inférieure à n_0 . La distance interatomique a augmenté et la relocalisation des électrons de valence s'est intensifiée. Le spectre d'absorption correspondant a un flanc assez raide et une structure beaucoup plus haute que les autres spectres.

L'inspection de la densité d'états occupés indique que l'apparition progressive de la structure observée près du flanc sur le spectre XANES concorde avec la formation d'un gap dans la densité d'états. Alors que la densité baisse, ce gap coïncide avec la relocalisation des orbitales de valence. La variation de la densité d'états confirme donc bien que nous assistons à une transition entre deux états : d'un état où les électrons de valence sont délocalisés, synonyme d'un état métallique, vers un état où ces électrons commencent à se relocaliser autour de leurs atomes et forment un gap. Il est important de noter que l'aluminium ne devient pas *atomique* :

la température relativement élevée, autour de 2 eV, maintient les atomes d'aluminium sous une forme ionique Al^+ [82].

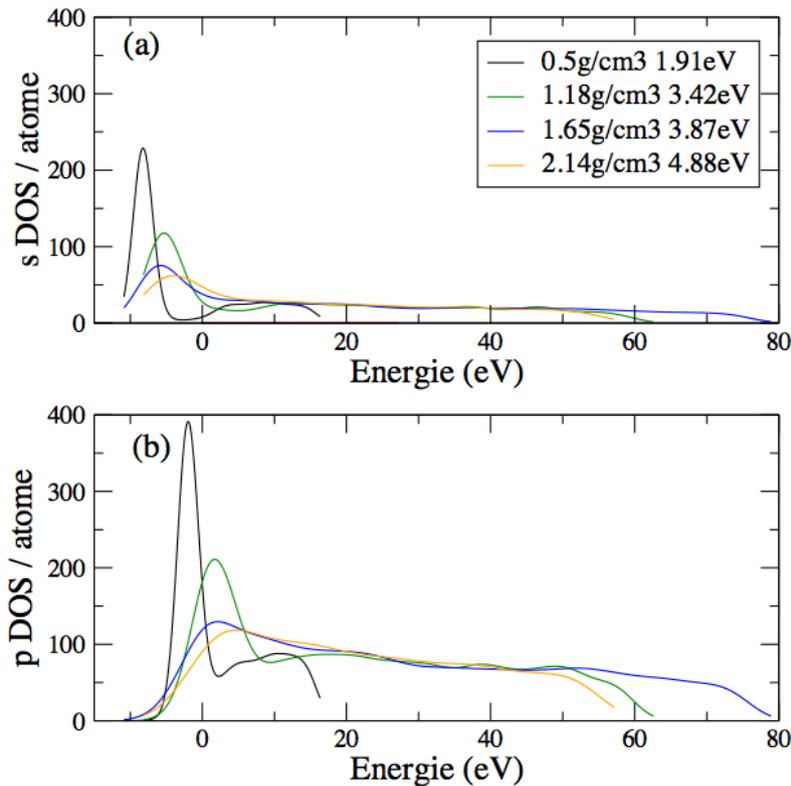


FIGURE 5.10: (a) Composante s de la densité d'état. (b) Composante p de la densité d'état correspondante à la DOS de la figure 5.9.

Cette interprétation peut être facilement confirmée en identifiant la nature de ces deux maxima à l'aide de la densité d'états projetée autour de chaque atome. La figure 5.10 montre la composante s et p de la densité d'état pour les conditions de température et de densité correspondantes à la DOS occupés de la figure 5.9. Nous voyons clairement que les maxima identifiés dans la DOS occupés lors de la formation du gap correspondent à l'orbitale $3s$ pour le premier maximum et l'orbitale $3p$ pour le second. Nous pouvons alors interpréter la nature de la structure apparaissant sur les spectres XANES lorsque la densité diminue. Le calcul d'un spectre d'absorption XANES près du flanc-K met en œuvre l'élément de transition $\langle \psi_f | \vec{\nabla} | \phi_c \rangle$ entre le niveau de coeur ϕ_c et les niveaux de valence ψ_f . D'après les règles de sélection, à partir du niveau $1s$, la transition n'est possible que vers des états p . Le spectre XANES va donc être directement proportionnel à la densité d'états partielle p . L'évolution du spectre XANES va alors nous donner la relocalisation de l'orbitale $3p$ après la transition MNM. Nous notons également que cette relocalisation est visible dans la densité d'états occupés, la densité d'états partielle et le spectre XANES à la densité critique n_0 . Cette constatation nous amène à penser que la densité critique n_0 , pour laquelle la conductivité est indépendante de la température et pour laquelle le spectre XANES montre la relocalisation de l'état $3p$, est un critère plus précis pour

localiser la transition MNM.

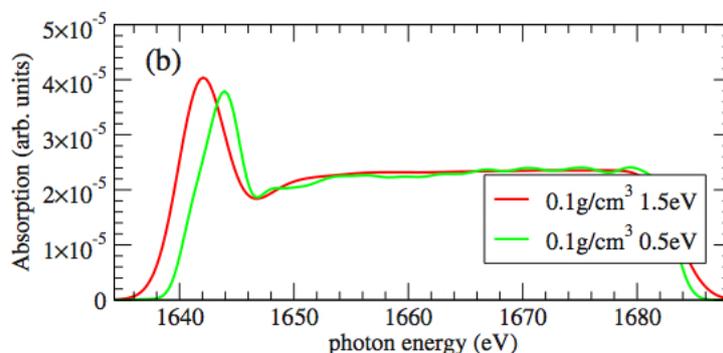


FIGURE 5.11: Spectres d'absorption *ab initio* pour la même densité et des températures différentes [119]

Comme nous l'avons noté précédemment, pour les températures relativement élevées de notre expérience, nous observons en fait une relocalisation de l'état $3p$ de l'ion Al^+ . En effet, on peut montrer à l'aide d'un modèle de Drude, que la conductivité résultante à ces conditions de température, correspond à celle d'un plasma ionisé avec un degré d'ionisation proche de 1 [82]. Cette relocalisation observée expérimentalement n'est pas fondamentalement modifiée par la température. A plus basse température, nous avons simplement la relocalisation d'une orbitale $3p$ atomique à la place d'une orbitale $3p$ de l'ion Al^+ . La figure 5.11 montre deux spectres XANES calculés à 0.1 g/cm^3 et pour deux températures différentes, 1.5 eV et 0.5 eV. Les deux spectres ont des aspects très similaires avec des structures à la même hauteur. De plus, ils sont légèrement décalés en énergie en raison de la différence en énergie des orbitales atomiques et ioniques. La température ne modifie donc que de manière minimale les spectres XANES.

CQFR : L'apparition d'une structure près du flanc est identifiée à la relocalisation de l'orbitale $3p$ de l'aluminium ionisé. Celle-ci apparaît à la densité critique n_0 et signale la transition MNM.

5.4.3 Limites de la modélisation *ab initio*

En observant les spectres de la figure 5.8, on note que la structure liée à la relocalisation apparaît à une densité d'environ 1.6 g/cm^3 sur les spectres expérimentaux alors que pour les spectres théoriques, elle apparaît aux alentours de 1 g/cm^3 . Nous avons exploré différentes approximations de la modélisation XANES qui permettraient d'expliquer cet écart entre les prédictions théoriques et les données expérimentales : d'une part l'effet de la fonctionnelle d'échange et corrélation et d'autre part la description approximative de l'état excité.

5.4.3.1 Limite de la description XANES

A basse densité, le spectre XANES correspond à un état excité de l'atome d'aluminium avec non pas un électron, $3p^1$ dans la bande de valence p , mais deux électrons, $3p^2$. Ceci n'a pas d'influence à haute densité car le système est métallique et l'électron supplémentaire ne perturbe que très peu le gaz d'électrons formé par les électrons libres. En revanche, à basse densité, alors que le système devient non métallique, la description de particules indépendantes basée sur l'état fondamental du système entraîne une sous-estimation de l'énergie de l'état excité. On rappelle que nous considérons que la relocalisation s'effectue à la densité critique, n_c , lorsque les bandes $3s$ et $3p$ ne se recouvrent plus, comme indiqué sur la figure 5.12. Dans ce cas, une sous-estimation de l'énergie de l'état excité se traduirait alors par une relocalisation plus tardive, c'est-à-dire à plus basse densité, n'_c , que pour l'état fondamental. Ceci est illustré sur la figure 5.12.

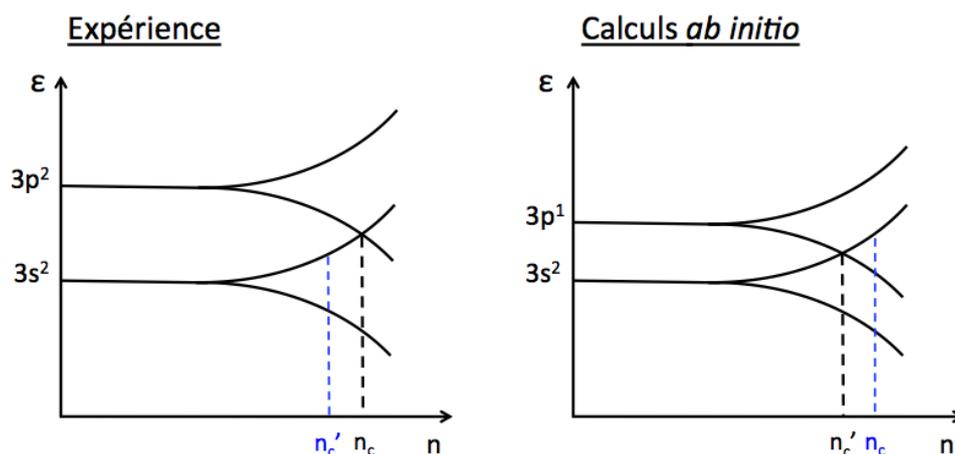


FIGURE 5.12: Illustration de la relocalisation des bandes lorsque la densité varie. La relocalisation se fait à une densité différente selon l'occupation du niveau $3p$.

Bien que nous ne soyons pas dans le cas d'un isolant, cette sous-estimation de l'énergie des états excités par la DFT peut être reliée au problème bien connu de la sous-estimation du gap par cette méthode. On rappelle que les orbitales de Kohn-Sham permettent de calculer l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction, par un ensemble d'électrons plongés dans un potentiel effectif et qui n'interagissent pas entre eux. L'énergie totale du système s'écrit en fonction de différentes composantes dont le potentiel d'échange et corrélation V_{XC} . C'est cette quantité qui est exprimée au moyen de fonctionnelles de la densité telles que la Local Density Approximation (LDA) ou la Generalized Gradient Approximation (GGA). Dans le schéma de Kohn et Sham, la DFT permet d'obtenir une description précise de l'état de la matière par le biais du calcul des fonctions d'onde électroniques et donc des propriétés (énergie totale, structure atomique, paramètre de maille, spectres de phonons, ...) de l'état *fondamental* du système étudié. Or, ce modèle n'est pas adapté pour les états *excités* du système. En effet, lors d'un calcul de structure de bandes, le gap est systématiquement sous-estimé d'une valeur qui

peut atteindre 50% pour certains éléments notamment les semi-conducteurs. Cette erreur est due à la discontinuité du potentiel exact d'échange et corrélation V_{XC} [59] [105] [129].

Nous avons essayé d'améliorer la description de l'état excité en utilisant le modèle d'impureté, décrit dans le chapitre consacré aux calculs *ab initio*. La grande variabilité entre les spectres XANES obtenus pour différentes configurations ioniques n'a pas permis d'obtenir une amélioration significative de la dépendance en densité de la relocalisation observée. Il faut également ajouter que ce modèle considère une durée de vie infinie pour l'état excité. Ceci peut être une autre raison pour expliquer l'amélioration marginale du calcul. Ceci suggère qu'il serait nécessaire d'effectuer un calcul GW pour décrire correctement l'état excité et valider cette hypothèse. Un calcul GW consiste à calculer précisément l'énergie de l'état excité [50].

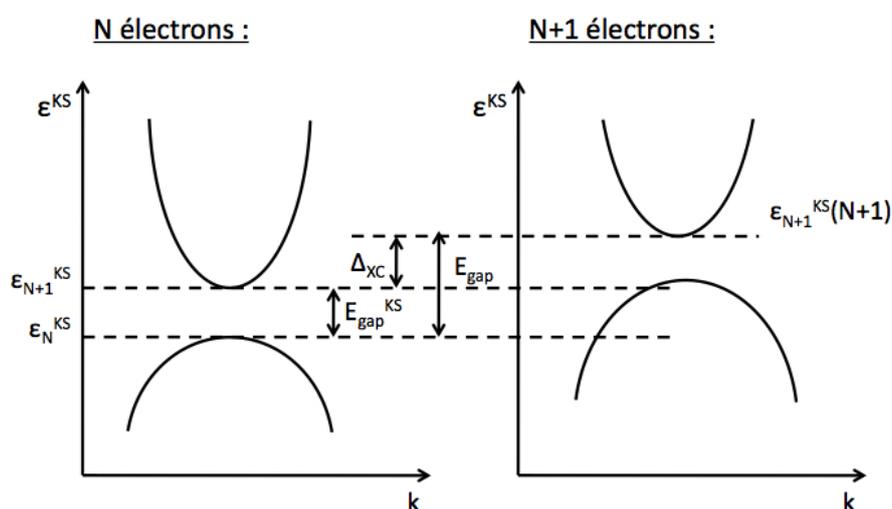


FIGURE 5.13: Illustration du problème de la sous-estimation du band gap par la DFT.

Nous avons également testé la sensibilité des spectres XANES à la fonctionnelle d'échange et corrélation utilisée. L'ensemble des calculs présentés jusqu'à présent utilisent une fonctionnelle GGA-PBE. Nous avons alors recalculé l'ensemble des spectres de la figure 5.8 (b) avec une fonctionnelle de type LDA-PW [106]. Ces calculs présentés sur la figure 5.14 indiquent que la position de la relocalisation est sensible au choix de la fonctionnelle. La densité critique correspondante aux prémices de la relocalisation semble en meilleur accord avec les données expérimentales. Cette amélioration de la prédiction est probablement fortuite car nous utilisons toujours l'état fondamental dans notre description. En revanche, nous avons noté qu'avec cette fonctionnelle, les énergies des états atomiques sont légèrement plus profondes et les états spatialement légèrement plus localisés. Ceci explique le meilleur accord pour la valeur de la densité critique.

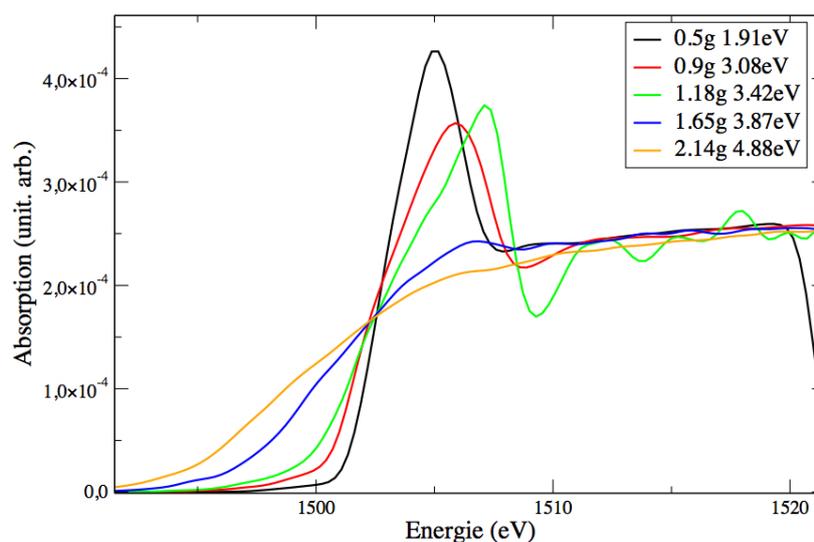


FIGURE 5.14: Spectres XANES *ab initio* calculés avec une fonctionnelle LDA.

5.5 Conclusions

A partir d'une certaine densité, nous avons observé l'apparition d'une structure près du flanc-K dans le voisinage la transition MNM pour un plasma d'aluminium. Cette structure est identifiée à la relocalisation des électrons de valence sur l'orbitale $3p$ de l'aluminium lorsque que la densité diminue. La densité à laquelle cette structure apparait coïncide avec la densité critique n_0 (cf paragraphe 5.3.2.4) pour laquelle le comportement de la conductivité ne varie pas en température. Cela correspond à un changement de régime entre un état non métallique (plasma) et un état métallique. On peut remarquer que cette relocalisation ne se produit donc pas à la densité critique n_c . Ce critère a été utilisé jusqu'à présent pour localiser la transition MNM et correspond au minimum de la conductivité en densité. Ceci nous amène à suggérer que la densité critique n_0 , identifiée grâce à la spectroscopie XANES, est un critère plus rigoureux pour localiser la transition MNM en densité.

Nous notons un léger décalage entre la valeur théorique et expérimentale de cette densité critique n_0 . Nous pensons que ceci provient de la limite de la modélisation XANES mise en œuvre dans les calculs *ab initio*. Un calcul de spectroscopie XANES au-delà de la DFT et prenant en compte de manière précise l'état excité devrait permettre de vérifier cette hypothèse.

Conclusion et perspectives

Dans ce travail, nous nous sommes intéressé à l'évolution de la structure électronique de l'aluminium dans des conditions extrêmes. Pour cela, nous avons étudié les spectres d'absorption XANES de l'aluminium près du flanc-K dans un domaine très large de densité et de température. La densité allait de $\rho_0/5$ à $3 \rho_0$, avec ρ_0 la densité du solide et la température variait de 2 à 8 eV. Les spectres XANES que nous avons étudié ont été obtenus d'une part lors d'une expérience et d'autre part, par des calculs *ab initio* effectués dans les mêmes conditions de densité et de température.

L'expérience visait à porter l'aluminium dans le régime de la WDM. Pour cela, un choc a été généré lors de l'interaction du laser avec la cible. Puis une source X venait sonder le plasma d'aluminium ainsi créé et le spectre de transmission (et donc d'absorption) de ce plasma a été mesuré. De façon indépendante, des diagnostics optiques (VISAR et SOP) ont permis de déterminer les conditions de densité et de température associées aux spectres d'absorption. Par cette technique de choc généré par laser, nous avons pu sonder des conditions très denses jusqu'à jamais atteintes. Nous avons également sondé des plasmas dont la densité était inférieure à ρ_0 .

Du point de vue théorique, nous avons effectué les calculs de spectres XANES dans les mêmes conditions de densité et de température que celles sondées. Grâce à la très bonne qualité des données expérimentales, nous avons alors pu comparer les deux types de données. Lors de la comparaison des spectres XANES, nous avons défini des conditions "en compression" pour celles dont la densité est supérieure à ρ_0 et les conditions "en détente" caractérisées par une densité inférieure à ρ_0 .

Dans les conditions correspondantes à l'aluminium comprimé, nous avons observé les changements du spectre XANES dus aux variations de la densité et/ou de la température. Nous avons mis en évidence l'effet direct de la température sur la pente du flanc-K. De plus, nous avons montré que dans un certain domaine de densité et pour des températures inférieures à environ $E_{Fermi}/3$, la température peut être déduite de la pente grâce à un modèle simple de Fermi - Dirac. Nous avons également mis en évidence l'effet de la densité et de température sur le shift du flanc-K. A ce titre nous avons remarqué qu'à forte densité, les calculs *ab initio* surestimait ce shift. Cela montre alors les limites du modèle d'impureté utilisé dans les calculs. Enfin, grâce à deux méthodes d'analyse des spectres XANES, nous avons pu isoler la dépendance en densité de la dépendance en température de l'énergie de Fermi. On constate donc que les spectres XANES de notre étude nous ont donné des informations précieuses sur la structure

électronique de l'aluminium fortement comprimé.

Dans le régime de l'aluminium en détente, nous nous sommes penché sur un tout autre phénomène, la transition métal - non métal. Lorsque la densité diminue, l'aluminium passe d'un état métallique à un état non métallique. Ce processus avait l'habitude d'être étudié à partir de mesures de conductivité électrique. Nous avons observé la formation d'une structure sur le spectre XANES avant le flanc-K lorsque la densité de l'aluminium diminuait. A partir de calculs de densité d'états, nous avons associé la formation de cette structure à la relocalisation des électrons de valence $3p$ autour des atomes. Cette structure commençait à se former à une certaine densité critique n_0 . Par ailleurs, nous avons calculé la valeur de la conductivité électrique dans les mêmes conditions de densité et de température que celles des spectres XANES expérimentaux et *ab initio*. Nous avons constaté un changement de comportement de la conductivité lorsque la densité diminue. A forte densité elle se comporte comme la conductivité d'un métal, c'est-à-dire $\sigma(T_1) > \sigma(T_2)$ pour $T_2 > T_1$. A partir de la densité n_0 , la conductivité se comporte alors comme pour un état non métallique, c'est-à-dire $\sigma(T_1) < \sigma(T_2)$ pour $T_1 < T_2$. Nous pensons alors que cette densité critique est un critère pertinent qui définit là où a lieu la transition métal - non métal. Enfin, nous avons constaté une différence de la valeur de n_0 selon les données expérimentales ou les calculs *ab initio*. Cela montre les limites des calculs, notamment dans leur description des états excités.

Ce travail sur l'aluminium a montré qu'un spectre XANES donne de nombreuses informations sur la structure électronique d'un plasma dense et que la température peut être estimée à partir de la pente du flanc-K dans un certain domaine de densités et températures. Cette étude a été menée à bien dans le cas l'aluminium, métal simple pour lequel on a pu ainsi préciser la fiabilité des modèles disponibles. Des travaux sont actuellement en cours et s'inscrivent dans la continuité de cette thèse. Ils portent sur l'étude des changements de structure électronique et ionique de matériaux comme le fer et le SiO_2 au moyen des spectres XANES. A terme, il est aussi prévu de s'intéresser au MgSiO_3 . Ces matériaux sont particulièrement intéressants car ce sont eux que l'on trouve dans le manteau terrestre et peut-être dans l'intérieurs des exoplanètes de type telluriques. Par exemple, la température de fusion du fer entre la graine solide et le coeur liquide (à une pression d'environ 3 Mbar) est encore mal connue. Une meilleure connaissance de l'état du fer dans ces régions à très haute pression permettrait notamment de mieux comprendre le champ magnétique terrestre.

Signalons pour finir qu'une expérience similaire à celle présentée dans ce travail est également en préparation sur l'installation LCLS à Stanford dans le cas du fer et ses alliages (Fe-Si). Dans cette expérience, on tirera avantage d'une source X générée par un laser à électrons libres. Cette expérience prévoit d'observer la fusion du fer comprimé ainsi que la transition de phase $\alpha - \epsilon$.

Annexe : le modèle plasma dense

Généralités

Nous présentons ici le modèle développé par O. Peyrusse qui a permis de calculer les spectres d'absorption présentés dans les chapitres 4 et 5 [111]. Ce modèle plasma dense correspond à une version plus sophistiquée du modèle atome moyen et il sert de base à une chaîne de calculs pour obtenir des spectres XANES dans les conditions de la WDM. Le modèle développé par O. Peyrusse permet de calculer la section efficace d'un processus de photoionisation puis d'en déduire le spectre XANES à partir de conditions de densité et température. Ce modèle est basé sur une approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité couplée à l'approximation du pseudo-atome neutre (NPA, Neutral PseudoAtom). Le NPA correspond à l'ensemble noyau + électrons de cœur + nuage électronique. Ces NPA sont traités comme les blocs de base qui composent le plasma par superposition linéaire. Dans le calcul, l'aspect électronique est découplé de l'aspect ionique.

Le calcul d'un spectre XANES pour des conditions de densité et de température données peut se résumer en trois étapes. Tout d'abord une fonction de corrélation de paire entre deux pseudo-atomes est calculée, ainsi que le potentiel dans un pseudo-atome et la densité électronique. Ensuite, une simulation de dynamique moléculaire est effectuée pour obtenir un ensemble de configurations spatiales pour les atomes. Enfin, pour chaque configuration, la densité d'états de valence ainsi que le spectre XANES sont calculés en utilisant la méthode des différences finies dans l'espace réel.

Le plasma est vu comme la superposition de pseudo-atomes neutres. De ce fait, la densité électronique du plasma $\rho(\mathbf{r})$ est donnée par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_{el}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)$$

où \mathbf{R}_i correspond à la position des ions. Les électrons du plasma peuvent être vus comme un gaz dans lequel les ions sont immergés. On peut alors distinguer les électrons de cœur et les électrons de valence. La densité électronique autour d'un pseudo-atome s'écrit alors :

$$\rho_{el}(\mathbf{r}) = \rho_c(\mathbf{r}) + \Delta\rho(\mathbf{r})$$

où $\rho_c(\mathbf{r})$ est la densité électronique de cœur et $\Delta\rho(\mathbf{r})$ la charge par atome de valence. On peut

définir alors Z^* la charge effective des ions par :

$$Z^* = \int \Delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

et la charge Z du noyau par :

$$Z = \int \rho_{el}(\mathbf{r})d\mathbf{r}.$$

Les quantités $\rho_c(\mathbf{r})$ et $\Delta\rho(\mathbf{r})$ sont définies sur un pseudo-atome. Dans la plupart des modèles du même type, elles sont déterminées à partir des équations de Kohn-Sham dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

A partir d'un couple (ρ, T) , le calcul de spectre se déroule en quatre étapes qui seront détaillées dans la suite :

- l'équation de Schrödinger est résolue pour une particule dans un potentiel d'ion central. Cela permet d'accéder à la densité électronique d'un NPA particulier. A partir de la densité électronique, on calcule l'interaction de paire entre deux NPA ainsi que le potentiel sur un site et la densité électronique.
- grâce à un calcul de dynamique moléculaire classique, on obtient un ensemble de configurations spatiales atomiques.
- pour chaque configuration spatiale, la densité d'état et le spectre XANES sont calculés en utilisant la méthode aux différences finies dans l'espace réel.
- une moyenne sur un nombre suffisant de configurations est effectuée.

Interaction de paire

Le modèle du NPA permet de supposer que la densité totale électronique peut s'écrire comme la somme de densités électroniques localisées sur un site, $\rho_{el}^{(1)}$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_{el}^{(1)}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)$$

où \mathbf{R}_i représente la position des ions.

Autour de chaque ion, on différencie les électrons de cœur et les électrons de valence :

$$\rho_{el}^{(1)}(\mathbf{r}) = \rho_c(\mathbf{r}) + \Delta\rho(\mathbf{r})$$

où $\rho_c(\mathbf{r})$ est la densité électronique de cœur et $\Delta\rho(\mathbf{r})$ la charge par atome de valence. Notons aussi Z^* la charge effective des ions définie par $Z^* = \int \Delta\rho(r)d\mathbf{r}$ et Z la charge des noyaux définie par $Z = \int \rho_{el}^{(1)}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$.

Les quantités "un atome" $\rho_c(\mathbf{r})$ et la densité électronique induite $\Delta\rho(\mathbf{r})$ sont la plupart du temps obtenues par un calcul de DFT basées sur les équations de Kohn-Sham.

Enfin, le potentiel d'interaction de paire s'écrit :

$$\phi_{eff}(\mathbf{r}) = \frac{Z^{*2}}{r} + \phi_{ps}(\mathbf{r})$$

où $\phi_{ps}(\mathbf{r})$ est la transformé de Fourier du produit $\Delta\tilde{\rho}(\mathbf{q})\tilde{w}(\mathbf{q})$, où \tilde{w} est la transformée de Fourier du pseudopotentiel.

Le potentiel de paire s'écrit finalement :

$$\phi_{eff}(\mathbf{r}) = \frac{Z^{*2}}{r} + \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \Delta\tilde{\rho}(\mathbf{q})\tilde{w}(\mathbf{q})d\mathbf{q}.$$

Un modèle "ion in a jellium vacancy" donne $\Delta\tilde{\rho}(\mathbf{q})$ à partir de quoi un pseudopotentiel "effectif" est déduit de la formule de la réponse linéaire. Les calculs "ion in a jellium vacancy" consistent à faire deux calculs atome moyen SCF (Self-Consistent Field) de la densité électronique : un avec une charge positive ponctuelle Z au centre de la cavité et l'autre avec la cavité seule. La soustraction des deux donne alors $\rho_{el}^{(1)}$.

Dynamique moléculaire classique

A cette étape, la position des ions est déterminée grâce à un calcul de dynamique moléculaire en utilisant les potentiels de paire définis à l'étape précédente. A chaque pas de temps, de $0.01 \omega_p^{-1}$ (ω_p est la fréquence plasma ionique), l'équation du mouvement est résolue et la température est maintenue constante en ajustant les vitesses.

A la fin d'un calcul, la fonction de distribution radiale $g(r)$ est calculée ainsi que le nombre de coordination moyen N_c , défini par :

$$N_c = n \int_0^{r_c} 4\pi r^2 g(r) dr.$$

Pour calculer le spectre XANES, $(N_c + 1)$ configurations atomiques sont choisies dans la partie équilibrée de la simulation. Ces configurations sont espacées de façon égales dans le temps et sont situées au milieu de la boîte de simulation.

Calcul de la densité d'état et du spectre XANES par différence finies

La densité d'état $G(E)$ et la section efficace de photoionisation $\sigma_0(\hbar\omega)$ dépendent tous les deux de la fonction d'onde du photoélectron dans le continuum, $|\phi_{L,k}\rangle$, avec $L \equiv (\ell, m)$. $G(E)$ et $|\phi_{L,k}\rangle$ s'expriment par :

$$G(E) = 2 \sum_L \int |\phi_{L,k}(\vec{r})|^2 d\vec{r}$$

$$\sigma_0(\hbar\omega) = 4\pi\alpha\hbar\omega \frac{2m}{\hbar^2} \xi_i \sum_L |\langle \phi_{L,k} | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | \phi_i \rangle|^2 [1 - f_E(\mu/kT)].$$

avec $\vec{\epsilon}$ le vecteur de polarisation du photon X, $|\phi_i\rangle$ la fonction d'onde de l'état de cœur c'est-à-dire l'état $1s$ pour le flanc-K. α est la constante de structure fine et ξ_i est le nombre d'électrons équivalents dans l'état initial ($\xi_i = 2$ pour la couche K). Enfin, $1 - f_E(\mu/kT)$ est le facteur de vacance où $f_E(\mu/kT)$ est la fonction de distribution de Fermi-Dirac et μ le potentiel chimique.

La quantité à calculer pour avoir la densité d'état et la section efficace de photoionisation est $|\phi_{Lk}\rangle$. Pour chaque $(N_c + 1)$ cluster atomique sphérique, $|\phi_{Lk}\rangle$ est calculé sur une grille carthésienne à trois dimensions par différence finies. Cette grille est caractérisée par un pas h et un potentiel électrostatique évalué à chaque nœud en superposant les potentiels électrostatiques NPA obtenus précédemment en fonction de chaque configuration spatiale individuelle. Le même type de superposition est faite pour les densités électroniques individuelles NPA ρ_{el}^1 . Puis en utilisant une forme de fonctionnelle de la densité du potentiel d'échange, le potentiel global V est obtenu sur chaque nœud.

L'espace est divisé en trois régions distinctes :

- une sphère (1) qui englobe le cluster qui nous intéresse où le potentiel est supposé constant,
- une région ionique (2) composée de petites sphères dont le rayon est beaucoup plus petit que le rayon de Wigner-Seitz,
- et la région (3) inter-ionique où les calculs avec la méthode des différences finies sont effectués.

Dans la région (3), les fonctions d'onde sont calculées sur chaque point de la grille à partir du système $(\bar{H} - E)\phi = 0$ avec $H_{ii} = \frac{3}{h^2} + V_i$, $H_{ij} = -\frac{1}{2h^2}$ si j est un premier voisin de i , sinon $H_{ij} = 0$.

Dans la région (1), les fonctions d'onde solutions sont les fonctions de Neuman et Bessel. La solution générale dans cette région est de la forme :

$$\phi_{Lk}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{k}{\pi}} \left[j_\ell(kr)Y_L(\hat{r}) + i \sum_{L'} \tau_{L'} h_{\ell'} + (kr)Y_{L'}(\hat{r}) \right].$$

$\tau_{L'}$ sont des quantités inconnues déterminées à partir de la correspondance de la solution avec la solution dans la zone interatomique.

Dans chaque région atomique sphérique de la région (2), la solution est de la forme :

$$\phi^{(L)}(\vec{r}) = \sum_{L'} q_{L'}^{(L)} R_{\ell'}(r) Y_{L'}(\hat{r}).$$

Les inconnues $q_{L'}$ sont obtenues à partir de la correspondance des solutions à la limite avec la zone interatomique. C'est cette dernière solution qui est utilisée pour calculer l'élément de matrice dipolaire dans l'expression de la section efficace de photoionisation.

Position du flanc-K

Après avoir calculé la section efficace de photoionisation, un problème demeure : celui de la position exacte du flanc, c'est-à-dire l'énergie du photon ϵ_b nécessaire pour exciter un électron de cœur juste au-dessus du potentiel chimique. A $T=0$ pour un flanc K, cette énergie est égale à la différence entre l'énergie de liaison du niveau $1s$ et l'énergie du niveau de Fermi. A $T \neq 0$, cela n'est plus tout à fait vrai.

Pour construire le potentiel de pair NPA, la DFT a été utilisée. La valeur de l'énergie de l'orbitale $1s$ de Kohn-Sham n'a pas vraiment de sens physique. Pour les conditions de densité et température étudiées ici, l'état initial est la configuration $1s^2 2s^2 2p^6$ + un ensemble de configurations thermiquement moyennées pour les électrons restants. L'état final strict après la photoionisation correspond à un ion de configuration $1s 2s^2 2p^6 + Al^{4+}$ inclus dans un jellium de charge effective $Z^* = 4$.

Pour calculer simplement ϵ_b dans le cadre de la DFT, on peut utiliser la méthode de l'état de transition de Slater. Cette méthode permet de calculer une énergie d'excitation grâce à un état artificiel dont l'énergie est la moitié de la différence entre l'énergie de l'état fondamental initial et l'énergie de l'état excité. L'énergie ϵ_b est alors identifiée comme étant égale à $\mu^{(1/2)} - \epsilon_{1s}^{(1/2)}$ où $\epsilon_{1s}^{(1/2)}$ est l'énergie de l'orbitale $1s$ de Kohn-Sham de l'ion fictif $1s^{1.5} 2s^2 2p^6 + Al^{3.5+}$ inclus dans un jellium de charge effective $Z^* = 3.5$, et $\mu^{(1/2)}$ est le potentiel chimique correspondant.

Puis une correction due aux ions voisins est apportée à ce calcul "sur un site". Cette contribution est calculée en prenant en compte la contribution moyennée sur une sphère des NPA voisins. Cette contribution s'écrit :

$$V_{neighbors}^c(r) = \sum_j \frac{1}{2R_j r} \int_{|r-R_j|}^{r+R_j} V_j^c(r_j) r_j dr_j.$$

Il est fait de même pour la densité électronique $\rho_{neighbors}(r)$. Le potentiel perturbateur total $V_{neighbors}^{(total)}$ sur le site central est construit en ajoutant à la dernière expression une contribution d'échange construite avec $\rho_{neighbors}(r)$.

Enfin, le core level shift, cls , est défini par :

$$cls_{1s} = - \langle \phi_{1s} | V_{neighbors}^{(total)} | \phi_{1s} \rangle$$

et est ajouté à ϵ_b . Pour des conditions de l'aluminium le long de l'Hugoniot principale, pour des densités allant de la densité du solide à $\sim 7 \text{ g/cm}^3$ et des températures de $\sim 300 \text{ K}$ à 5 eV , le core level shift varie de 0.6 à $\sim 3 \text{ eV}$.

En pratique

- Au début d'un calcul, les interactions de paires sont calculées à partir des densités obtenues avec un potentiel d'échange LDA.

- Le potentiel effectif $\phi_{eff}(r)$ calculé à la densité du solide est comparé avec d'autres résultats similaires.
- A la fin des calculs de dynamique moléculaire, les fonctions radiales de paire $g(r)$ sont comparées à des calculs *ab initio* basés sur l'utilisation de pseudopotentiels PAW.
- Pour prendre en compte le temps de vie fini du trou dans l'orbitale 1s ainsi que le libre parcours moyen fini du photoélectron, chaque spectre est convolué par une Lorentzienne.

Les principales différences entre le modèle *ab initio* décrit au chapitre 3 et ce modèle résident dans les limitations du modèle plasma dense. Ces principales limitations du modèle plasma dense sont une incapacité de décrire une phase solide ou un mélange et également son domaine de validité limité qui ne le rend pas prédictif, contrairement au modèle *ab initio*.

Bibliographie

- [1] J. Al-Kuzee, T. A. Hall, and H.-D. Frey. Model of K-edge absorption in a hot, dense plasma. *Phys. Rev. E*, 57 :7060–7065, June 1998.
- [2] M. Allen, P. K. Patel, A. MacKinnon, D. Price, S. Wilks, and E. Morse. Direct Experimental Evidence of Back-Surface Ion Acceleration from Laser-Irradiated Gold Foils. *Physical Review Letters*, 93(26) :265004, December 2004.
- [3] L. V. Al'Tshuler, N. N. Kalitkin, L. V. Kuz'mina, and B. S. Chekin. Shock adiabats for ultrahigh pressures. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 45 :167, January 1977.
- [4] P. W. Anderson. Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. *Physical Review*, 109 :1492–1505, March 1958.
- [5] P. Antici, J. Fuchs, S. Atzeni, A. Benuzzi, E. Brambrink, M. Esposito, M. Koenig, A. Ravaio, J. Schreiber, A. Schiavi, and P. Audebert. Isochoric heating of matter by laser-accelerated high-energy protons. *Journal de Physique IV*, 133 :1077–1079, June 2006.
- [6] P. Audebert, P. Renaudin, S. Bastiani-Ceccotti, J.-P. Geindre, C. Chenais-Popovics, S. Tzortzakis, V. Nagels-Silvert, R. Shepherd, I. Matsushima, S. Gary, F. Girard, O. Peyrusse, and J.-C. Gauthier. Picosecond Time-Resolved X-Ray Absorption Spectroscopy of Ultrafast Aluminum Plasmas. *Physical Review Letters*, 94(2) :025004, January 2005.
- [7] T. W. Barbee, III, A. Garcia, M. L. Cohen, and J. L. Martins. Theory of high-pressure phases of hydrogen. *Physical Review Letters*, 62 :1150–1153, March 1989.
- [8] B. Barbrel, M. Koenig, A. Benuzzi-Mounaix, E. Brambrink, C. R. D. Brown, D. O. Gericke, B. Nagler, M. Rabec Le Gloahec, D. Riley, C. Spindloe, S. M. Vinko, J. Vorberger, J. Wark, K. Wünsch, and G. Gregori. Measurement of Short-Range Correlations in Shock-Compressed Plastic by Short-Pulse X-Ray Scattering. *Physical Review Letters*, 102(16) :165004, April 2009.
- [9] L. M. Barker and R. E. Hollenbach. Interferometer Technique for Measuring the Dynamic Mechanical Properties of Materials. *Review of Scientific Instruments*, 36 :1617–1620, November 1965.
- [10] L. M. Barker and R. E. Hollenbach. Shock-Wave Studies of PMMA, Fused Silica, and Sapphire. *Journal of Applied Physics*, 41 :4208–4226, September 1970.
- [11] S. I. Belov, G. V. Boriskov, A. I. Bykov, R. I. Il'Kaev, N. B. Luk'yanov, A. Y. Matveev, O. L. Mikhaïlova, V. D. Selemir, G. V. Simakov, R. F. Trunin, I. P. Trusov, V. D. Urlin,

- V. E. Fortov, and A. N. Shuikin. Shock Compression of Solid Deuterium. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 76 :433–435, October 2002.
- [12] J. F. Benage, W. R. Shanahan, and M. S. Murillo. Electrical Resistivity Measurements of Hot Dense Aluminum. *Physical Review Letters*, 83 :2953–2956, October 1999.
- [13] A. Benuzzi, M. Koenig, B. Faral, J. Krishnan, F. Pisani, D. Batani, S. Bossi, D. Beretta, T. Hall, S. Ellwi, S. Hüller, J. Honrubia, and N. Grandjouan. Preheating study by reflectivity measurements in laser-driven shocks. *Physics of Plasmas*, 5 :2410–2420, June 1998.
- [14] A. Benuzzi, T. Löwer, M. Koenig, B. Faral, D. Batani, D. Beretta, C. Danson, and D. Peppler. Indirect and direct laser driven shock waves and applications to copper equation of state measurements in the 10-40 Mbar pressure range. *Phys. Rev. E*, 54 :2162–2165, August 1996.
- [15] A. Benuzzi-Mounaix, M. Koenig, G. Huser, B. Faral, D. Batani, E. Henry, M. Tomasini, B. Marchet, T. A. Hall, M. Boustie, T. de Rességuier, M. Hallouin, F. Guyot, D. Andrault, and T. Charpin. Absolute equation of state measurements of iron using laser driven shocks. *Physics of Plasmas*, 9 :2466–2469, June 2002.
- [16] R. Betti, C. D. Zhou, K. S. Anderson, L. J. Perkins, W. Theobald, and A. A. Solodov. Shock ignition of thermonuclear fuel with high areal density. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :155001, Apr 2007.
- [17] T. Blenski and K. Ishikawa. Pressure ionization in the spherical ion-cell model of dense plasmas and a pressure formula in the relativistic Pauli approximation. *Phys. Rev. E*, 51 :4869–4881, May 1995.
- [18] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50 :17953–17979, December 1994.
- [19] 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. Shock-wave compression of solid deuterium at a pressure of 120 GPa. *Physics - Doklady*, 48 :553–555, October 2003.
- [20] D. K. Bradley, J. H. Eggert, D. G. Hicks, P. M. Celliers, S. J. Moon, R. C. Cauble, and G. W. Collins. Shock Compressing Diamond to a Conducting Fluid. *Physical Review Letters*, 93(19) :195506, November 2004.
- [21] D. K. Bradley, J. D. Hares, J. Kilkenny, and S. J. Rose. Time-resolved continuum-edge-shift measurements in laser-shocked solids. *Physical Review Letters*, 59 :2995–2998, December 1987.
- [22] C. Bressler and M. Chergui. Ultrafast x-ray absorption spectroscopy. *Chem. Rev.*, 104 :1781–1812, 2004.
- [23] P. G. Burkhalter, D. J. Nagel, and R. R. Whitlock. Laser-produced rare-earth x-ray spectra. *Phys. Rev. A*, 9 :2331–2336, June 1974.
- [24] L. Caillabet. *Equation d'état ab initio de l'hydrogène dans la matière dense et tiède et application à l'implosion de cibles pour la fusion par confinement inertiel*. PhD thesis, Ecole Polytechnique, 2001.

- [25] Callaway. *Quantum Theory of the Solid State*. Academic Press new York, 1981.
- [26] R. Car and M. Parrinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical Review Letters*, 55 :2471–2474, November 1985.
- [27] C. Chenais-Popovics, H. Merdji, T. Missalla, F. Gilleron, J.-C. Gauthier, T. Blenski, F. Perrot, M. Klapisch, C. Bauche-Arnoult, J. Bauche, A. Bachelier, and K. Eidmann. Opacity Studies of Iron in the 15-30eV Temperature Range. *ApJS*, 127 :275–281, April 2000.
- [28] G. W. Collins, L. B. da Silva, P. Celliers, D. M. Gold, M. E. Foord, R. J. Wallace, A. Ng, S. V. Weber, K. S. Budil, and R. Cauble. Measurements of the Equation of State of Deuterium at the Fluid Insulator-Metal Transition. *Science*, 281 :1178, August 1998.
- [29] L. Dasilva, A. Ng, B. K. Godwal, G. Chiu, and F. Cottet. Shock-induced shifts in the aluminum K photoabsorption edge. *Physical Review Letters*, 62 :1623–1626, April 1989.
- [30] J. H. de Boer and E. J. W. Verwey. Semi-conductors with partially and with completely filled $3d$ -lattice bands. *Proceedings of the Physical Society*, 49 :59–71, August 1937.
- [31] A. W. DeSilva and J. D. Katsouros. Electrical conductivity of dense copper and aluminum plasmas. *Phys. Rev. E*, 57 :5945–5951, May 1998.
- [32] M. P. Desjarlais, J. D. Kress, and L. A. Collins. Electrical conductivity for warm, dense aluminum plasmas and liquids. *Phys. Rev. E*, 66(2) :025401, August 2002.
- [33] F. Dorchies, A. Lévy, C. Goyon, P. Combis, D. Descamps, C. Fourment, M. Harmand, S. Hulin, P. M. Leguay, S. Petit, O. Peyrusse, and J. J. Santos. Unraveling the solid-liquid-vapor phase transition dynamics at the atomic level with ultrafast x-ray absorption near-edge spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 107 :245006, Dec 2011.
- [34] P. P. Edwards, M. T. J. Lodge, F. Hensel, and R. Redmer. ... a metal conducts and a non-metal doesn't. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 368 :941–965, 2010.
- [35] R. Fabbro, B. Faral, J. Virmont, F. Cottet, J. P. Romain, and H. Pépin. Experimental study of ablation pressures and target velocities obtained in $0.26 \mu\text{m}$ wavelength laser experiments in planar geometry. *Physics of Fluids*, 28 :3414–3423, November 1985.
- [36] E. Fermi. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift fur Physik*, 48 :73–79, January 1928.
- [37] T. Feurer, A. Morak, I. Uschmann, Ch. Ziener, H. Schwoerer, Ch. Reich, P. Gibbon, E. Förster, R. Sauerbrey, K. Ortner, and C. R. Becker. Femtosecond silicon $k\alpha$ pulses from laser-produced plasmas. *Phys. Rev. E*, 65 :016412, Dec 2001.
- [38] R. P. Feynman, N. Metropolis, and E. Teller. Equations of State of Elements Based on the Generalized Fermi-Thomas Theory. *Physical Review*, 75 :1561–1573, May 1949.
- [39] V. E. Fortov, R. I. Ilkaev, V. A. Arinin, V. V. Burtzev, V. A. Golubev, I. L. Iosilevskiy, V. V. Khrustalev, A. L. Mikhailov, M. A. Mochalov, V. Ya. Ternovoi, and M. V. Zhernokletov. Phase transition in a strongly nonideal deuterium plasma generated by quasi-isentropical compression at megabar pressures. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :185001, Oct 2007.

- [40] J. Fuchs, Y. Sentoku, S. Karsch, J. Cobble, P. Audebert, A. Kemp, A. Nikroo, P. Antici, E. Brambrink, A. Blazevic, E. M. Campbell, J. C. Fernández, J.-C. Gauthier, M. Geissel, M. Hegelich, H. Pépin, H. Popescu, N. Renard-Legalloudec, M. Roth, J. Schreiber, R. Stephens, and T. E. Cowan. Comparison of Laser Ion Acceleration from the Front and Rear Surfaces of Thin Foils. *Physical Review Letters*, 94(4) :045004, February 2005.
- [41] C. Garban-Labaune, E. Fabre, C. E. Max, R. Fabbro, F. Amiranoff, J. Virmont, M. Weinfeld, and A. Michard. Effect of Laser Wavelength and Pulse Duration on Laser-Light Absorption and Back Reflection. *Physical Review Letters*, 48 :1018–1021, April 1982.
- [42] J. C. Gauthier, P. Monier, P. Audebert, C. Chenais-Popovics, and J. P. Geindre. X-ray spectroscopy of high-Z materials. *Laser and Particle Beams*, 4 :421–425, November 1986.
- [43] Antoine Georges, Gabriel Kotliar, Werner Krauth, and Marcelo J. Rozenberg. Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions. *Rev. Mod. Phys.*, 68 :13–125, Jan 1996.
- [44] B. K. Godwal, A. Ng, L. da Silva, Y. T. Lee, and D. A. Liberman. K-shell photoabsorption edge of a dense aluminum plasma. *Phys. Rev. A*, 40 :4521–4526, October 1989.
- [45] X. Gonze. A brief introduction to the ABINIT software package. *Zeitschrift für Kristallographie*, 220 :558–562, May 2005.
- [46] C. R. Griem. *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge University Press, 1997.
- [47] T. A. Hall, J. Al-Kuzee, A. Benuzzi, M. Koenig, J. Krishnan, N. Grandjouan, D. Batani, S. Bossi, and S. Nicoletta. Experimental observation of the shift and width of the aluminium K absorption edge in laser shock-compressed plasmas. *EPL (Europhysics Letters)*, 41 :495–500, March 1998.
- [48] M. Harmand. *Spectroscopie d'absorption X résolue en temps pour l'étude de la matière dense et tiède*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2009.
- [49] M. Harmand, F. Dorchies, O. Peyrusse, D. Descamps, C. Fourment, S. Hulin, S. Petit, and J. J. Santos. Broad M-band multi-keV x-ray emission from plasmas created by short laser pulses. *Physics of Plasmas*, 16(6) :063301, June 2009.
- [50] L. Hedin. New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem. *Physical Review*, 139 :796–823, August 1965.
- [51] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136 :864–871, November 1964.
- [52] A. Höll, T. Bornath, L. Cao, T. Döppner, S. Düsterer, E. Förster, C. Fortmann, S. H. Glenzer, G. Gregori, T. Laarmann, K.-H. Meiwes-Broer, A. Przystawik, P. Radcliffe, R. Redmer, H. Reinholz, G. Röpke, R. Thiele, J. Tiggesbäumker, S. Toleikis, N. X. Truong, T. Tschentscher, I. Uschmann, and U. Zastra. Thomson scattering from near-solid density plasmas using soft X-ray free electron lasers. *High Energy Density Physics*, 3 :120–130, May 2007.

- [53] N. A. W. Holzwarth, A. R. Tackett, and G. E. Matthews. A Projector Augmented Wave (PAW) code for electronic structure calculations, Part I : atompaw for generating atom-centered functions. *Computer Physics Communications*, 135 :329–347, April 2001.
- [54] J. Hubbard. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. *Royal Society of London Proceedings Series A*, 276 :238–257, November 1963.
- [55] A. F. Ioffe and A. R. Regel. Non-crystalline, amorphous and liquid electronic semiconductors. *Prog. Semicond.*, 4 :237–291, 1960.
- [56] A. Jayaraman. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. *Rev. Mod. Phys.*, 55 :65–108, Jan 1983.
- [57] K. A. Johnson and N. W. Ashcroft. Structure and bandgap closure in dense hydrogen. *Nature*, 403 :632–635, February 2000.
- [58] W. R. Johnson, C. Guet, and G. F. Bertsch. Optical properties of plasmas based on an average-atom model. *J. Quant. Spec. Radiat. Transf.*, 99 :327–340, May 2006.
- [59] R. O. Jones and O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 61 :689–746, Jul 1989.
- [60] J. C. Kieffer, Z. Jiang, A. Ikhlef, C. Y. Cote, and O. Peyrusse. Picosecond dynamics of a hot solid-density plasma. *Journal of the Optical Society of America B Optical Physics*, 13 :132–137, January 1996.
- [61] H. Kitamura and S. Ichimaru. Electric and thermal resistivities in dense high-Z plasmas. *Phys. Rev. E*, 51 :6004–6009, June 1995.
- [62] E. Knittle and R. Jeanloz. High-pressure metallization of FeO and implications for the earth’s core. *Geophys. Res. Lett.*, 13 :1541–1544, December 1986.
- [63] M. D. Knudson, D. L. Hanson, J. E. Bailey, C. A. Hall, J. R. Asay, and C. Deeney. Principal Hugoniot, reverberating wave, and mechanical reshock measurements of liquid deuterium to 400 GPa using plate impact techniques. *Phys. Rev. B*, 69(14) :144209, April 2004.
- [64] M. Koenig, B. Faral, J. M. Boudenne, D. Batani, A. Benuzzi, S. Bossi, C. Rémond, J. P. Perrine, M. Temporal, and S. Atzeni. Relative Consistency of Equations of State by Laser Driven Shock Waves. *Physical Review Letters*, 74 :2260–2263, March 1995.
- [65] M. Koenig, T. Vinci, A. Benuzzi-Mounaix, N. Ozaki, A. Ravasio, M. Rabec Le Glohaec, L. Boireau, C. Michaut, S. Bouquet, S. Atzeni, A. Schiavi, O. Peyrusse, and D. Batani. Radiative shocks : An opportunity to study laboratory astrophysics. *Physics of Plasmas*, 13(5) :056504, May 2006.
- [66] R. D. L. Kronig. On the theory of dispersion of x’rays. *Journal of the Optical Society of America (1917-1983)*, 12 :547, November 1926.
- [67] W. L. Kruer. *The physics of laser plasma interaction*. series Frontiers in Physics, 1987.
- [68] R. Kubo. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. *Journal of the Physical Society of Japan*, 12 :570, June 1957.

- [69] Y. T. Lee and R. M. More. An electron conductivity model for dense plasmas. *Physics of Fluids*, 27 :1273–1286, May 1984.
- [70] A. Levy, F. Dorchies, C. Fourment, M. Harmand, S. Hulin, J. J. Santos, D. Descamps, S. Petit, and R. Bouillaud. Double conical crystal x-ray spectrometer for high resolution ultrafast x-ray absorption near-edge spectroscopy of Al K edge. *Review of Scientific Instruments*, 81(6) :063107, June 2010.
- [71] D. A. Liberman. Self-consistent field model for condensed matter. *Phys. Rev. B*, 20 :4981–4989, December 1979.
- [72] A. M. Lindenberg, S. Engemann, K. J. Gaffney, K. Sokolowski-Tinten, J. Larsson, P. B. Hillyard, D. A. Reis, D. M. Fritz, J. Arthur, R. A. Akre, M. J. George, A. Deb, P. H. Bucksbaum, J. Hajdu, D. A. Meyer, M. Nicoul, C. Blome, T. Tschentscher, A. L. Cavalieri, R. W. Falcone, S. H. Lee, R. Pahl, J. Rudati, P. H. Fuoss, A. J. Nelson, P. Krejčík, D. P. Siddons, P. Lorazo, and J. B. Hastings. X-Ray Diffuse Scattering Measurements of Nucleation Dynamics at Femtosecond Resolution. *Physical Review Letters*, 100(13) :135502, April 2008.
- [73] P. Loubeyre, S. Brygoo, J. Eggert, P. M. Celliers, D. K. Spaulding, J. R. Rygg, T. R. Boehly, G. W. Collins, and R. Jeanloz. Extended data set for the equation of state of warm dense hydrogen isotopes. *Phys. Rev. B*, 86(14) :144115, October 2012.
- [74] P. Loubeyre, R. Letoullec, D. Hausermann, M. Hanfland, R. J. Hemley, H. K. Mao, and L. W. Finger. X-ray diffraction and equation of state of hydrogen at megabar pressures. *Nature*, 383 :702–704, October 1996.
- [75] T. Löwer, R. Sigel, K. Eidmann, I. B. Földes, S. Hüller, J. Massen, G. D. Tsakiris, S. Witkowski, W. Preuss, H. Nishimura, H. Shiraga, Y. Kato, S. Nakai, and T. Endo. Uniform multimegabar shock waves in solids driven by laser-generated thermal radiation. *Physical Review Letters*, 72 :3186–3189, May 1994.
- [76] J. F. Luciani, P. Mora, and J. Virmont. Nonlocal heat transport due to steep temperature gradients. *Physical Review Letters*, 51 :1664–1667, October 1983.
- [77] S. Lyon and J. Johnson. Technical report, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, 1992.
- [78] G. D. Mahan. *Many Particle Physics*. Plenum Press, New York, 1981.
- [79] A. Mančić, A. Lévy, M. Harmand, M. Nakatsutsumi, P. Antici, P. Audebert, P. Combis, S. Fourmaux, S. Mazevet, O. Peyrusse, V. Recoules, P. Renaudin, J. Robiche, F. Dorchies, and J. Fuchs. Picosecond Short-Range Disorder in Isochorically Heated Aluminum at Solid Density. *Physical Review Letters*, 104(3) :035002, January 2010.
- [80] M. Marsman and G. Kresse. Relaxed core projector-augmented-wave method. *J. Chem. Phys.*, 125(10) :104101, September 2006.
- [81] Mayer. Methods of opacity calculations. Technical Report Report LA-647, Los Alamos National Laboratory, 1947.

- [82] S. Mazevet, M. P. Desjarlais, L. A. Collins, J. D. Kress, and N. H. Magee. Simulations of the optical properties of warm dense aluminum. *Phys. Rev. E*, 71(1) :016409, January 2005.
- [83] S. Mazevet and G. Zérah. AbInitio Simulations of the K-Edge Shift along the Aluminum Hugoniot. *Physical Review Letters*, 101(15) :155001, October 2008.
- [84] R. S. McWilliams, D. K. Spaulding, J. H. Eggert, P. M. Celliers, D. G. Hicks, R. F. Smith, G. W. Collins, and R. Jeanloz. Phase Transformations and Metallization of Magnesium Oxide at High Pressure and Temperature. *Science*, 338 :1330–, December 2012.
- [85] N. D. Mermin. Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 137 :1441–1443, March 1965.
- [86] A. Messiah. *Quantum Mechanics*. North-Holland, Amsterdam, 1976.
- [87] P. Minary, G. J. Martyna, and M. E. Tuckerman. Algorithms and novel applications based on the isokinetic ensemble. II. Ab initio molecular dynamics. *J. Chem. Phys.*, 118 :2527–2538, February 2003.
- [88] A. C. Mitchell and W. J. Nellis. Shock compression of aluminum, copper, and tantalum. *Journal of Applied Physics*, 52 :3363–3374, May 1981.
- [89] T. Mochizuki, T. Yabe, K. Okada, M. Hamada, and N. Ikeda. Atomic-number dependence of soft-X-ray emission from various targets irradiated by a 0.53-micron-wavelength laser. *Phys. Rev. A*, 33 :525–539, January 1986.
- [90] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13 :5188–5192, June 1976.
- [91] P. Mora. Theoretical model of absorption of laser light by a plasma. *Physics of Fluids*, 25 :1051–1056, June 1982.
- [92] R. M. More, K. H. Warren, D. A. Young, and G. B. Zimmerman. A new quotidian equation of state (QEOS) for hot dense matter. *Physics of Fluids*, 31 :3059–3078, October 1988.
- [93] A. N. Mostovych and Y. Chan. Reflective Probing of the Electrical Conductivity of Hot Aluminum in the Solid, Liquid, and Plasma Phases. *Physical Review Letters*, 79 :5094–5097, December 1997.
- [94] N. F. Mott. The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals. *Proceedings of the Physical Society A*, 62 :416–422, July 1949.
- [95] N. F. Mott. Metal-Insulator Transition. *Reviews of Modern Physics*, 40 :677–683, October 1968.
- [96] N. F. Mott. Conduction in non-crystalline system ix. the minimum metallic conductivity. *Philosophical Magazine*, 26 :1015–1026, 1972.
- [97] N. F. Mott. *Metal-insulator transitions*. Taylor & Francis, 2nd edn edition, 1990.
- [98] W. J. Nellis, A. C. Mitchell, M. van Thiel, G. J. Devine, R. J. Trainor, and N. Brown. Equation of state data for molecular hydrogen and deuterium at shock pressures in the range 2-76 Gpa (20-760 kbar). *J. Chem. Phys.*, 79 :1480–1486, 1983.

- [99] G. Onida, L. Reining, and A. Rubio. Electronic excitations : density-functional versus many-body Green's-function approaches. *Reviews of Modern Physics*, 74 :601–659, April 2002.
- [100] S. Pascarelli, G. Aquilanti, W. Crichton, T. Le Bihan, S. de Panfilis, E. Fabiani, M. Mezouar, J. P. Itie, and A. Polian. High Pressure X-Ray Absorption and Diffraction Study of InAs. *High Pressure Research*, 22 :331–335, January 2002.
- [101] P. K. Patel, A. J. MacKinnon, M. H. Key, T. E. Cowan, M. E. Foord, M. Allen, D. F. Price, H. Ruhl, P. T. Springer, and R. Stephens. Isochoric Heating of Solid-Density Matter with an Ultrafast Proton Beam. *Physical Review Letters*, 91(12) :125004, September 2003.
- [102] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64 :1045–1097, October 1992.
- [103] C. Pecker-Wimel. *Introduction à la spectroscopie des plasmas*. séries Gordon and Breach. 1967.
- [104] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77 :3865–3868, October 1996.
- [105] J. P. Perdew and M. Levy. Physical Content of the Exact Kohn-Sham Orbital Energies : Band Gaps and Derivative Discontinuities. *Physical Review Letters*, 51 :1884–1887, November 1983.
- [106] John P. Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45 :13244–13249, Jun 1992.
- [107] F. Perrot and M. W. C. Dharma-Wardana. Electrical resistivity of hot dense plasmas. *Phys. Rev. A*, 36 :238–246, July 1987.
- [108] F. Perrot and M. W. C. Dharma-Wardana. Equation of state and transport properties of an interacting multispecies plasma : Application to a multiply ionized Al plasma. *Phys. Rev. E*, 52 :5352–5367, November 1995.
- [109] T. S. Perry, P. T. Springer, D. F. Fields, D. R. Bach, F. J. Serduke, C. A. Iglesias, F. J. Rogers, J. K. Nash, M. H. Chen, B. G. Wilson, W. H. Goldstein, B. Rozsynai, R. A. Ward, J. D. Kilkenny, R. Doyas, L. B. da Silva, C. A. Back, R. Cauble, S. J. Davidson, J. M. Foster, C. C. Smith, A. Bar-Shalom, and R. W. Lee. Absorption experiments on x-ray-heated mid-Z constrained samples. *Phys. Rev. E*, 54 :5617–5631, November 1996.
- [110] O. Peyrusse. On the superconfiguration approach to model NLTE plasma emission. *J. Quant. Spec. Radiat. Transf.*, 71 :571–579, October 2001.
- [111] O. Peyrusse. Real-space finite-difference calculations of XANES spectra along the aluminum Hugoniot from molecular dynamics simulations. *High Energy Density Physics*, 6 :357–364, December 2010.
- [112] C. J. Pickard. *Ab initio Electron Energy Loss Spectroscopy*. PhD thesis, Christ's College, Cambridge, 1997.

- [113] C. E. Ragan, III. Shock compression measurements at 1 to 7 TPa. *Phys. Rev. A*, 25 :3360–3375, June 1982.
- [114] C. E. Ragan, III. Shock-wave experiments at threefold compression. *Phys. Rev. A*, 29 :1391–1402, March 1984.
- [115] R. Ramis, R. Schmalz, and J. Meyer-Ter-Vehn. MULTI - A computer code for one-dimensional multigroup radiation hydrodynamics. *Computer Physics Communications*, 49 :475–505, June 1988.
- [116] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, and J. D. Joannopoulos. Optimized pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 41 :1227–1230, January 1990.
- [117] A. Ravasio. *Novel diagnostics for Warm Dense Matter : Application to shock compressed target*. PhD thesis, Ecole Polytechnique, 2007.
- [118] A. Ravasio, G. Gregori, A. Benuzzi-Mounaix, J. Daligault, A. Delsevies, A. Y. Faenov, B. Loupias, N. Ozaki, M. Rabec Le Gloahec, T. A. Pikuz, D. Riley, and M. Koenig. Direct Observation of Strong Ion Coupling in Laser-Driven Shock-Compressed Targets. *Physical Review Letters*, 99(13) :135006, September 2007.
- [119] V. Recoules and S. Mazevet. Temperature and density dependence of XANES spectra in warm dense aluminum plasmas. *Phys. Rev. B*, 80(6) :064110, August 2009.
- [120] V. Recoules, P. Renaudin, J. Clérouin, P. Noiret, and G. Zérah. Electrical conductivity of hot expanded aluminum : Experimental measurements and ab initio calculations. *Phys. Rev. E*, 66(5) :056412, November 2002.
- [121] J. J. Rehr and R. C. Albers. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Reviews of Modern Physics*, 72 :621–654, July 2000.
- [122] D. Riley, O. Willi, S. J. Rose, and T. Afshar-Rad. Blue shift of the K absorption edge in laser-shocked solids. *EPL (Europhysics Letters)*, 10 :135, September 1989.
- [123] G. A. Rinker. Electrical conductivity of a strongly coupled plasma. *Phys. Rev. B*, 31 :4207–4219, April 1985.
- [124] C. Rischel, A. Rousse, I. Uschmann, P.-A. Albouy, J.-P. Geindre, P. Audebert, J.-C. Gauthier, E. Fröster, J.-L. Martin, and A. Antonetti. Femtosecond time-resolved X-ray diffraction from laser-heated organic films. *Nature*, 390 :490–492, December 1997.
- [125] C. Rose-Petruck, R. Jimenez, T. Guo, A. Cavalleri, C. W. Siders, F. Rksi, J. A. Squier, B. C. Walker, K. R. Wilson, and C. P. J. Barty. Picosecond-milliångström lattice dynamics measured by ultrafast X-ray diffraction. *Nature*, 398 :310–312, March 1999.
- [126] A. Rousse, C. Rischel, S. Fourmaux, I. Uschmann, S. Sebban, G. Grillon, P. Balcou, E. Förster, J. P. Geindre, P. Audebert, J. C. Gauthier, and D. Hulin. Non-thermal melting in semiconductors measured at femtosecond resolution. *Nature*, 410 :65–68, March 2001.
- [127] A. Rousse, C. Rischel, and J.-C. Gauthier. Femtosecond x-ray crystallography. *Reviews of Modern Physics*, 73 :17–31, January 2001.

- [128] W. Schwanda and K. Eidmann. Observation of radiative burnthrough in X-ray heated beryllium by time-resolved spectroscopy. *Physical Review Letters*, 69 :3507–3510, December 1992.
- [129] L. J. Sham and M. Schlüter. Density-Functional Theory of the Energy Gap. *Physical Review Letters*, 51 :1888–1891, November 1983.
- [130] I. P. Shkarovsky, T. W. Johnston, and M. P. Bashynski. *The particles kinetics of plasmas*. Addison-Wesley, 1966.
- [131] P. L. Silvestrelli. No evidence of a metal-insulator transition in dense hot aluminum : A first-principles study. *Phys. Rev. B*, 60 :16382–16388, December 1999.
- [132] J. C. Slater. *Quantum Theory of Molecules and Solids Spectral Lines, IV*. McGraw-Hill, New York, 1974.
- [133] K. Sokolowski-Tinten, C. Blome, C. Dietrich, A. Tarasevitch, M. Horn von Hoegen, D. von der Linde, A. Cavalleri, J. Squier, and M. Kammler. Femtosecond X-Ray Measurement of Ultrafast Melting and Large Acoustic Transients. *Physical Review Letters*, 87(22) :225701, November 2001.
- [134] F. Soubiran. *Physique des plasmas denses : le mélange hydrogène-hélium dans les intérieurs planétaires*. PhD thesis, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 2012.
- [135] L. Spitzer and R. Härm. Transport Phenomena in a Completely Ionized Gas. *Physical Review*, 89 :977–981, March 1953.
- [136] M. Taillefumier, D. Cabaret, A.-M. Flank, and F. Mauri. X-ray absorption near-edge structure calculations with the pseudopotentials : Application to the K edge in diamond and α -quartz. *Phys. Rev. B*, 66(19) :195107, November 2002.
- [137] S. Tanaka, X.-Z. Yan, and S. Ichimaru. Equation of state and conductivities of dense hydrogen plasmas near the metal-insulator transition. *Phys. Rev. A*, 41 :5616–5625, May 1990.
- [138] M. Torrent and N. A. W. Holzwarth. *A user's guide for Atompaw code*, 2010.
- [139] N. Troullier and J. L. Martins. A straightforward method for generating soft transferable pseudopotentials. *Solid State Communications*, 74 :613–616, May 1990.
- [140] M. E. Tuckerman, C. J. Mundy, and G. J. Martyna. On the classical statistical mechanics of non-Hamiltonian systems. *EPL (Europhysics Letters)*, 45 :149–155, January 1999.
- [141] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41 :7892–7895, April 1990.
- [142] K. Widmann, T. Ao, M. E. Foord, D. F. Price, A. D. Ellis, P. T. Springer, and A. Ng. Single-state measurement of electrical conductivity of warm dense gold. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :125002, Mar 2004.
- [143] E. Wigner and H. B. Huntington. On the Possibility of a Metallic Modification of Hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 3 :764–770, December 1935.

- [144] S. C. Wilks, A. B. Langdon, T. E. Cowan, M. Roth, M. Singh, S. Hatchett, M. H. Key, D. Pennington, A. MacKinnon, and R. A. Snavely. Energetic proton generation in ultra-intense laser-solid interactions. *Physics of Plasmas*, 8 :542–549, February 2001.
- [145] A. H. Wilson. The Theory of Electronic Semi-Conductors. *Royal Society of London Proceedings Series A*, 133 :458–491, October 1931.
- [146] A. H. Wilson. The Theory of Electronic Semi-Conductors. II. *Royal Society of London Proceedings Series A*, 134 :277–287, November 1931.
- [147] J. Yu, Z. Jiang, J. C. Kieffer, and A. Krol. Hard x-ray emission in high intensity femto-second laser-target interaction. *Physics of Plasmas*, 6 :1318–1322, April 1999.
- [148] Y. B. Zel'dovich and Y. P. Raizer. *Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamic phenomena*. New York : Academic Press, 1967.
- [149] A. Zigler, M. Givon, E. Yarkoni, M. Kishinevsky, and E. Goldberg. Use of unresolved transition arrays for plasma diagnostics. *Phys. Rev. A*, 35 :280–285, January 1987.
- [150] J. M. Ziman. A theory of the electrical properties of liquid metals. I : The monovalent metals. *Philosophical Magazine*, 6 :1013–1034, August 1961.