Etude de la matière dense et tiède à l'aide de diagnostics X - Applications aux intérieurs planétaires

Adrien Clément Gilbert Denoeud

▶ **To cite this version:**

Adrien Clément Gilbert Denoeud. Etude de la matière dense et tiède à l'aide de diagnostics X - Applications aux intérieurs planétaires. Physique [physics]. Ecole Polytechnique, 2014. Français. NNT : . tel-01093197

HAL Id: tel-01093197

https://pastel.hal.science/tel-01093197

Submitted on 10 Dec 2014

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'Ecole Polytechnique pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : Physique

par

Adrien DENOEUD

Etude de la matière dense et tiède à l'aide de diagnostics X
Applications aux intérieurs planétaires

Présentée et soutenue publiquement le 24 Novembre 2014

devant le jury composé de :

Mme. Alessandra BENUZZI-MOUNAIX	*Directrice de thèse*
M. Michel KOENIG	*Directeur de thèse*
M. Stéphane MAZEVET	*Co-Encadrant*
Mme. Sakura PASCARELLI	*Rapporteur*
M. Daniel VANDERHAEGEN	*Rapporteur*
M. Robert CAUBLE	*Examinateur*
M. Guillaume FIQUET	*Examinateur*
M. Patrick MORA	*Président du jury*

Remerciements

Avec un peu de recul, je peux affirmer que trois années, c'est très (trop ?) court. Surtout quand celles-ci sont vécues à cent à l'heure. Cependant, et fort heureusement, trois années, c'est suffisamment long pour découvrir et apprécier un certain nombre de personnes qui vous font progresser par leur soutien, leur bienveillance, leur générosité et leur bonne humeur dans cette phase délicate d'apprenti-chercheur. Notamment quand on a la chance que j'ai eu d'effectuer un travail qui implique un nombre important de collaborations. Et c'est finalement en grande partie grâce à toutes ces personnes que tout s'est passé si vite et si bien. Par ces quelques lignes, je souhaite les en remercier chaleureusement et leur faire part de ma sincère reconnaissance.

Je souhaite fort logiquement commencer par adresser un énorme merci à Alessandra Benuzzi-Mounaix, qui a dirigé ce travail de thèse. Par ta gentillesse, ta bienveillance, ta sagesse et la confiance que tu m'as très vite témoignée, je n'aurais pu effectuer ce travail dans de meilleures conditions. Merci d'avoir toujours été présente pour m'écouter, me suivre et me guider dans mon travail, mes idées et mes interrogations. Merci de m'avoir permis de travailler dans les meilleurs laboratoires, de rencontrer et de travailler avec des chercheurs de tous horizons et d'avoir sans cesse valoriser mon travail. Enfin, merci d'avoir instaurer cette ambiance de travail entre nous qui a permis de tisser un lien d'amitié sincère.

Un grand merci également à Michel Koenig, qui par son expérience et son honnêteté intellectuelle, m'a appris à développer mon esprit critique et m'a fait découvrir un magnifique pays qu'est le Japon. N'ayant jamais pris l'avion avant de débuter la thèse, j'en garderai obligatoirement de très beaux souvenirs.

Toute la partie théorique de ce travail, qui fait partie intégrante de l'ANR PLANETLAB, n'aurait pu être effectuée sans l'encadrement de Stéphane Mazevet, directeur du LUTH de l'Observatoire de Paris. Je tiens donc à te faire part de toute ma gratitude pour tout le temps passé à m'initier au monde parallèle des calculs *ab initio,* ceci de manière extrêmement pédagogique, et ce malgré ton emploi du temps de ministre. Merci pour toute la confiance que tu m'as témoignée en m'accordant tes nombreuses heures de calculs, et merci surtout pour toute l'aide et l'expérience que tu m'as apportées.

Je tiens à remercier messieurs François Amiranoff et Patrick Audebert, directeurs du laboratoire LULI de l'Ecole Polytechnique, de m'avoir accueilli et permis d'effectuer mon travail de thèse dans d'excellentes conditions.

Je suis très reconnaissant envers les membres de mon jury qui ont accepté et pris le temps d'évaluer mon travail de thèse : monsieur Daniel Vanderhaegen et madame Sakura Pascarelli pour leurs précieux conseils en plus de leur travail de rapporteurs, monsieur Patrick Mora pour la présidence de ce jury et messieurs Robert Cauble et Guillaume Fiquet pour leur travail d'examinateurs.

Ce travail étant le fruit d'étroites et nombreuses collaborations, je ne peux m'étendre autant que je le souhaiterais pour remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à cette thèse. Néanmoins, je souhaite par ces quelques lignes leur rendre hommage.

Un grand merci tout d'abord à mon équipe du LULI, « PHYDHEL » à elle même : à Alessandra Ravasio pour tous les bons moments passés à papotter, à aligner ou à arpenter les côtes californiennes en quête de la baleine bleue surfant sur les vagues de Mavericks, à Erik Brambrink, pour ses conseils précieux et sa grande disponibilité, à Marion Harmand pour sa joie de vivre et sa curiosité scientifique, toutes deux très communicatives, et à Tommaso Vinci pour son expertise tant optique que numérique. Merci également aux équipes techniques et administratives du LULI qui nous ont permis d'effectuer toutes nos expériences dans d'excellentes conditions : aux secrétaires, à Philippe pour son écoute et ses plans précis, aux laseristes ainsi qu'aux « gens de la salle », Emilie, Mathieu et Fabien, qui ont apporté leur aide précieuse à tout moment ainsi que leur calme et leur bonne humeur aux campagnes expérimentales.

Un grand merci ensuite à toutes les équipes externes au laboratoire. J'entame mon tour du monde à Paris, à l'IMPMC : merci à Guillaume Morard pour m'avoir offert des vacances à l'ESRF et fait découvrir tant sur la diffraction X et les synchrotrons que sur les JO, la NBA et la NHL, ainsi qu'à François Guyot pour m'avoir transmis sa passion de la géophysique et avoir suivi avec bienveillance l'évolution de mon travail. Je m'arrête dans l'Essonne au CEA pour remercier Vanina Recoules et Johann Bouchet pour leurs conseils sur les calculs *ab initio*. Je poursuis ma descente dans le grand sud jusqu'à Bordeaux, pour remercier les spécialistes de la spectroscopie X du CELIA : Fabien Dorchies, Jérôme Gaudin et Pierre-Marie Leguay. Merci pour votre jovialité et votre zen attitude qui ont apporté de la bonne humeur à toutes nos expériences. J'en aurais beaucoup appris à vos côtés tant sur l'alignement et le dépouillement des spectromètres que sur le cépage des vins. Et je prends l'avion jusqu'à Osaka (eh oui, je ne suis plus novice, même pas peur du décollage, enfin presque...), pour remercier Norimasa Ozaki de l'ILE ainsi que ses étudiants, et en particulier Kohei Miyanishi, Hiroyuki Uranishi et Yoshihiko Kondo, qui m'ont permis de découvrir à la fois une grande installation telle que GEKKO et toute une culture qui m'était jusqu'alors totalement inconnue. Je profite d'être en transit pour faire escale, avant de rentrer en France, en Californie pour remercier les équipes de MEC du SLAC à Stanford et celles du laser TITAN de JLF à Livermore, et en particulier Sébastien Le Pape pour son accueil chaleureux.

Bien entendu, je ne pourrais décemment pas écrire ces lignes sans faire une petite dédicace à tous les amis du labo. Tout d'abord à ceux qui sont partis avant moi : à Floriane, qui a choisi de devenir (ou de rester...) une geekette (quelle mouche Binit t'a piquée ?) et à Nourou de rentrer enseigner au pays ; à Maxence, alias Mitch, qui est parti logiquement avec sa bouée rouge fouler les plages californiennes et à Clément, qui l'a suivi de près tout en préférant les terres désertes qui lui rappellent sans doute l'atmosphère auvergnate ; à Bruno, qui a choisi d'aller escalader les montagnes japonaises et à Vincent qui le rejoindra sans doute très bientôt. Aux irréductibles ensuite qui résistent encore et toujours et qui ont traversé ces années avec moi : à mon p'tit Roro, alias Yuri, artiste caché dont le sens de l'organisation et de la décision n'aura de cesse de m'étonner, à mamma Laura qui aura tenté (en vain) de me convertir à la nourriture « bonne et saine » (qu'elle dit...), à Anne-Claire qui elle aura réussi à me convertir aux concours de saut d'obstacles, mais pas encore à l'aquaponey, à Claire qui, lorsqu'elle fusionne, arrive à réveiller et animer de son rire une grande partie du second étage, à Raphaël qui au contraire ne m'aurait même pas réveillé à moins de deux mètres, à Anaïs avec qui j'ai tenté de créer une entreprise et à Riccardo tout là haut à Meudon, napolitain pas très loin des étoiles. Enfin, il y a ceux qui sont (un peu) plus loin, ainsi que les p'tits jeunes à qui je souhaite bon courage ainsi que le meilleur pour la suite : Maylis, Vincent, Kévin, Alexandre, Marco, Guilhem, Anna, Cédric, Pierre et Riccardo (le XANES du MgO, j'y crois !).

Pour finir, je souhaite profondément remercier tous ceux qui m'ont accompagné et soutenu dans la vie de tous les jours et qui ont été là à toute heure : ma mère, ma première lectrice (fan ?) et correctrice de fautes d'orthographe ainsi que ma cuisinière attitrée, et bien plus encore ; mon père, grand optimiste et solutionneur de tous les problèmes, qui connaît désormais par coeur un grand nombre de routes et de gares grâce à ma grande ponctualité ; min tiot frère, ce beau gosse globe-trotteur que je suis heureux de retrouver à Paris et à qui j'espère avoir donné l'envie de découvrir davantage le monde de la recherche, et toute ma grande famille tout là haut, je vous aime ; mes amis de longue date, mon p'tit Kéké, ma p'tite Lolo, ma p'tite Adèle et tous les autres, je vous aime aussi. Enfin, merci à celle qui m'a inspiré tout au long de ces trois années et qui continue de m'inspirer (à quand mon prochain roman... ?), pour son soutien au jour le jour et pour m'avoir encouragé à suivre mes rêves.

Résumé

La découverte récente d'un grand nombre d'exoplanètes et en particulier de super-Terres fascine, entrainant avec elle des interrogations toutes aussi nombreuses. Comment modéliser la dynamique de ces objets célestes ? Comment interpréter leurs relations masse/volume ? Qu'en est-il de leur champ magnétique ? Pour aborder ces questions, il est primordial de connaître précisément les équations d'état et les propriétés physiques, autant macroscopiques que microscopiques, des matériaux qui les composent et qui sont soumis à des conditions extrêmes relevant du domaine de la matière dense et tiède (WDM). En outre, les propriétés physiques de ces matériaux, sur lesquels reposent presque exclusivement les modèles planétaires, sont obtenues grâce à des calculs de premier principe basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il est par conséquent crucial de valider les processus fondamentaux intrinsèques à ces matériaux lorsque leur pression et leur température augmentent afin de confirmer et/ou corriger ces modèles : modifications de leur structure ionique et électronique, métallisation, dissociation, changements de phase, etc.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse se sont concentrés sur deux matériaux que l'on retrouve principalement dans les planètes de type tellurique : la silice, ou SiO_2, comme composé modèle des silicates constituant essentiellement leur manteau, et le fer, élément présent en abondance en leur cœur. Ces matériaux ont été portés dans le régime de la WDM à l'aide de chocs créés par laser au cours de différentes campagnes expérimentales réalisées sur les grandes installations laser LULI2000, JLF (LLNL-USA), GEKKO XII (Japon) et LCLS (Stanford-USA). Afin de pénétrer et sonder cette matière dense et de collecter des renseignements précieux tant sur sa structure ionique qu'électronique, des diagnostics principalement basés sur l'emploi de rayonnement X - à savoir spectroscopie d'absorption près du flanc K (XANES) et diffraction résolues temporellement – ont été utilisés. Parallèlement à ces expériences, des calculs de dynamique moléculaire *ab initio* basés sur la théorie de la DFT ont été réalisés dans les mêmes conditions que celles atteintes expérimentalement afin d'en extraire les processus physiques intéressants et d'appréhender les limites de la modélisation mise en œuvre. L'ensemble de ces travaux a notamment permis de comprendre le mécanisme de fermeture du gap lors du processus de métallisation de la silice en température et les changements de structure de son liquide en densité, ainsi que de contraindre davantage la courbe de fusion du fer aux très hautes pressions.

Summary

With the recent discovery of many exoplanets, modelling the interior of these celestial bodies is becoming a fascinating scientific challenge. In this context, it is crucial to accurately know the equations of state and the macroscopic and microscopic physical properties of their constituent materials in the Warm Dense Matter regime (WDM). Moreover, planetary models rely almost exclusively on physical properties obtained using first principles simulations based on density functional theory (DFT) predictions. It is thus of paramount importance to validate the basic underlying mechanisms occurring for key planetary constituents (metallization, dissociation, structural modifications, phase transitions, etc...) as pressure and temperature both increase.

In this thesis, we were interested in two materials that can be mainly found in the Earth-like planets : silica, or SiO_2, as a model compound of the silicates that constitute the major part of their mantles, and iron, which is found in abundance in their cores. These two materials were compressed and brought to the WDM regime by using strong shock created by laser pulses during various experiments performed on the LULI2000, JLF, GEKKO XII and LCLS laser facilities. In order to penetrate this dense matter and to have access to its both ionic and electronic structures, we have probed silica and iron with X-ray diagnostics, such as time-resolved X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) and time-resolved X-ray diffraction. In parallel with these experiments, we performed quantum molecular dynamics simulations based on DFT at conditions representative of the region investigated experimentally so as to extract the interesting physical processes and comprehend the limits of the implemented models. In particular, these works allowed us to highlight the metallization processes of silica in temperature and the structural changes of its liquid in density, as well as to more constrain the melting curve of iron at very high pressures.

Table des matières

Table des matières **ix**

Introduction **1**

I Générer et sonder la matière dense et tiède **13**

1 Générer et sonder expérimentalement la matière dense et tiède **15**
1.1 Générer la WDM en laboratoire, le défi des hautes pressions 16
1.1.1 Chauffer et comprimer la matière 16
1.1.1.1 Les méthodes de chauffage isochore 16
1.1.1.2 Les méthodes de compression 18
1.1.2 Créer une onde de choc avec un laser 23
1.1.2.1 L'absorption de l'énergie laser dans la zone d'interaction 24
1.1.2.2 Le transport de l'énergie dans la zone de conduction 26
1.1.2.3 L'expansion et la création du choc 27
1.1.3 Une onde de choc permet de produire de la WDM 28
1.1.3.1 Qu'est-ce qu'une onde de choc ? 28
1.1.3.2 Lois de conservation et équation d'état du milieu 29
1.1.3.3 Propagation d'un choc à l'interface entre deux milieux 31
1.1.4 Cette WDM peut être caractérisée 35
1.1.4.1 Le diagnostic VISAR 36
1.1.4.2 Le diagnostic SOP 39
1.2 Sonder la WDM en laboratoire, le défi des rayons X 41
1.2.1 Pénétrer la WDM : la nécessité de créer et d'utiliser des rayons X 41
1.2.1.1 Ce que nous apporte les diagnostics X 41
1.2.1.2 Créer une source X brève en laboratoire 43
1.2.2 La diffraction X 49
1.2.2.1 Principe de la diffusion X cohérente 49
1.2.2.2 Un diagnostic intéressant pour l'étude des transitions de phase . . 50
1.2.3 La spectroscopie d'absorption X 52

1.2.3.1 Quelles sont les caractéristiques d'un spectre d'absorption X ? . . 52
1.2.3.2 La spectroscopie d'absorption X près des seuils 54
1.3 Conclusion 58

2 Simuler la matière dense et tiède 61
2.1 Décrire théoriquement la matière dense et tiède 62
2.1.1 La WDM dans la physique des plasmas 62
2.1.1.1 La dégénérescence 62
2.1.1.2 Le couplage 63
2.1.1.3 Le régime de la WDM dans tout cela 64
2.1.2 Décrire la WDM par les calculs de premiers principes 66
2.2 Le problème à N corps 68
2.2.1 Une approximation nécessaire : Born-Oppenheimer 69
2.2.2 Calcul de la structure électronique : la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité 70
2.2.2.1 Théorème d'Hohenberg et Kohn 71
2.2.2.2 Formulation de Kohn-Sham 72
2.2.2.3 Les fonctionnelles 73
2.2.3 Calcul de la structure ionique : la Dynamique Moléculaire Quantique 76
2.3 Résolution numérique 77
2.3.1 Le code ABINIT 77
2.3.2 Une base d'ondes planes pour décrire un système périodique 78
2.3.3 Les pseudo-potentiels 79
2.4 Obtenir des spectres d'absorption XANES par les calculs *ab initio* 81
2.4.1 Calcul de l'absorption 82
2.4.1.1 Propriétés de transport 82
2.4.1.2 La conductivité de Kubo-Greenwood 83
2.4.2 Calcul d'un spectre XANES 84
2.4.2.1 XANES dans le formalisme PAW 84
2.4.2.2 Effet de l'environnement sur l'orbitale de coeur 1s 86
2.4.2.3 Le modèle d'impureté 87
2.4.2.4 Résumé 88
2.5 Conclusion 89

II Le SiO_2, matériau d'intérêt du manteau des planètes telluriques et du noyau des géantes gazeuses 91

3 SiO_2 : les expériences de spectroscopie XANES 93
3.1 Le diagramme de phase expérimental du SiO_2 dans la WDM 94

3.2 Présentation de nos expériences . . . 96
3.2.1 Dispositif expérimental . . . 96
3.2.2 Géométrie des cibles . . . 98
3.3 Un diagramme de phase bien exploré . . . 100
3.3.1 Stratégie expérimentale . . . 100
3.3.2 Détermination des conditions sondées . . . 103
3.3.2.1 L'exploitation des mesures optiques . . . 103
3.3.2.2 Choix de l'équation d'état . . . 104
3.3.3 Conditions hydrodynamiques sondées . . . 106
3.4 Les spectres XANES associés aux conditions (ρ, T) sondées . . . 108
3.4.1 Obtenir un spectre d'absorption X . . . 108
3.4.1.1 Les spectromètres tronconiques . . . 108
3.4.1.2 Procédure d'extraction des spectres . . . 110
3.4.1.3 Des difficultés survenant à haute intensité . . . 112
3.4.2 Exploitabilité des spectres mesurés . . . 114
3.4.2.1 Validité de la procédure . . . 114
3.4.2.2 Spectres froids . . . 115
3.4.2.3 Reproductibilité des spectres . . . 116
3.4.3 Des spectres sensibles aux conditions hydrodynamiques . . . 117
3.4.3.1 Influence de la densité . . . 117
3.4.3.2 Influence de la température . . . 119
3.5 Conclusion . . . 120

4 Interpréter les résultats expérimentaux avec les calculs *ab initio* 121
4.1 Détails sur les calculs . . . 122
4.1.1 Choix des paramètres de simulation . . . 122
4.1.1.1 Boîte de simulation et tests de convergence . . . 122
4.1.1.2 Choix de la fonctionnelle d'échange et corrélation . . . 124
4.1.2 Opérations sur les spectres calculés . . . 125
4.2 Interprétation des résultats obtenus le long d'isochores : la métallisation du SiO_2 . 126
4.2.1 Résultats à $\rho \sim \mathbf{2g/cm^3}$: interprétation du *red shift* . . . 127
4.2.1.1 Comparaison des spectres calculés et mesurés expérimentalement . 127
4.2.1.2 Explications par la DOS . . . 127
4.2.2 Résultats à $\rho \sim \mathbf{5g/cm^3}$ et jusqu'à 6 eV : le SiO_2 chaud, un semi-métal . . . 130
4.2.2.1 Comparaison des spectres calculés et mesurés expérimentalement . 130
4.2.2.2 Implication pour les calculs DFT . . . 132
4.3 Interprétation des résultats obtenus le long d'isothermes : le changement de structure du SiO_2 liquide . . . 134
4.3.1 Interprétation du *blue shift* . . . 134

4.3.1.1 Comparaison des spectres calculés et mesurés expérimentalement . 134
4.3.1.2 Explication par la DOS : la relocalisation des électrons 136
4.3.2 Le changement de structure ionique de la silice en densité 139
4.3.2.1 Fonction de corrélation de paire et coordinence 139
4.3.2.2 Energie de l'orbitale 1s et coordinence 142
4.3.3 Amélioration du calcul des spectres XANES 143
4.3.3.1 Une structure de flanc K différente 143
4.3.3.2 Test du modèle d'impureté et de la fonctionnelle d'échange et corrélation 145
4.4 Conclusion et perspectives 147

III Le Fer, composant principal du noyau terrestre 149

5 Etude du Fer par spectroscopie XANES 151
5.1 XANES du fer : une information complémentaire importante 152
5.2 Obtenir un spectre XANES sur XFEL : un premier défi technologique 153
5.2.1 Source de rayons X durs large bande : un défi intéressant 153
5.2.2 Dispositif expérimental 156
5.2.3 Géométrie des cibles 158
5.2.4 Les spectromètres X : principe et extraction des spectres 160
5.2.4.1 Le spectromètre à cristal de quartz 160
5.2.4.2 Le spectromètre à membranes 162
5.2.4.3 Validation de la procédure d'extraction des spectres : le spectre froid 162
5.3 Les premiers spectres XANES du fer dans ces conditions 165
5.3.1 Les conditions hydrodynamiques sondées 165
5.3.1.1 Deux méthodes équivalentes pour analyser les conditions sondées . 165
5.3.1.2 Un choix d'équation d'état non contraignant 165
5.3.1.3 De nombreuses conditions sondées à regrouper 167
5.3.2 Les spectres XANES mesurés 169
5.4 Analyse et interprétation des spectres 172
5.4.1 Analyse de la forme du K-edge : contrainte de la courbe de fusion 172
5.4.2 Analyse de la position du flanc K : discrimination des modèles 176
5.5 Conclusion et perspectives 177

6 Etude du Fer par diffraction X 179
6.1 De multiples expériences à basse pression... 180
6.2 La diffraction X picoseconde du fer 183
6.2.1 Les spectromètres résolus en angle 183
6.2.1.1 Le spectromètre WASP 185

6.2.1.2 Le spectromètre cylindrique Von Hamos défocalisé 185
6.2.2 Le dispositif expérimental LULI/PICO 2000 187
6.2.2.1 Géométrie et lasers 187
6.2.2.2 Les différentes cibles de fer testées 189
6.2.3 Des résultats mitigés 191
6.2.3.1 Test de la diffraction X picoseconde sur du fer polycristallin . . . 191
6.2.3.2 La diffraction X du fer monocristallin 192
6.2.3.3 Des questions encore sans réponse... 196
6.3 La diffraction X nanoseconde du fer 197
6.3.1 Le dispositif expérimental GEKKO XII 197
6.3.1.1 Le spectromètre Von Hamos cylindrique 197
6.3.1.2 Dispositif expérimental, cibles et caractéristiques laser 198
6.3.2 Des premiers résultats intéressants en réflexion 201
6.3.2.1 Présentation des résultats 201
6.3.2.2 Interprétation et discussion 202
6.4 Conclusions et perspectives 205

Conclusion **207**

Bibliographie **211**

Liste d'acronymes

AM05	Fonctionnelle d'échange et corrélation d'Armiento et Mattson
BCC	Body Centred Cubic
CCD	Charge-Coupled Device
CPA	Chirped Pulse Amplification
CVD	Chemical Vapor Deposition
DAC	Diamond Anvil Cell
DFT	Density Functional Theory
DOS	Density of state
EOS	Equations of state
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FCC	Face Center Cubic
FCI	Fusion par Confinement Inertiel
FWHM	Full-Width at Half Maximum
GGA	Generalized Gradient Approximation
HCP	Hexagonal Close Packed
HPP	Hybrid Phase Plate
HOPG	Highly Oriented Pyrolitic Graphite
HNC	Hyper Netted Chain
ICB	Inner-Core Boundary
IP	Image Plate
KAP	Potassium Acid Phthalate
LDA	Local Density Approximation
LMTO	Linear Muffin-Tin Orbital
LSDA	Local Spin Density Approximation
MEC	Matter in Extreme Conditions
OCB	Outer-Core Boundary
OCP	One-Component Plasma

PAW	Projected Augmented Wave
PBE	Fonctionnelle d'échange et corrélation de Perdew, Burke et Ernzerhof
PET	Pentaerythritol
QMD	Quantum Molecular Dynamics
RMS	Root Mean Square
SASE	Self-Amplified Spontaneous Emission
SOP	Streak Optical Pyrometer
TCC	Target Chamber Center
TDDFT	Time-Dependent Density Functional Theory
USPP	Ultra Soft Pseudo Potential
VISAR	Velocity Interferometer System for Any Reflector
WASP	Wide Angle Spectrometer
WDM	Warm Dense Matter
XAFS	X-ray Absorption Fine Structure
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
XFEL	X-ray Free Eletrons Laser

Introduction

> Or, il y a en minéralogie bien des dénominations semi-grecques, semi-latines, difficiles à prononcer, de ces rudes appellations qui écorcheraient les lèvres d'un poète. Je ne veux pas dire du mal de cette science. Loin de moi. Mais lorsqu'on se trouve en présence des cristallisations rhomboédriques, des résines rétinasphaltes, des ghélénites, des fangasites, des molybdates de plomb, des tungstates de manganèse et des titaniates de zircone, il est permis à la langue la plus adroite de fourcher.
>
> *Voyage au centre de la Terre*, Jules Verne

La matière dense et tiède, intéressante pour la planétologie

La matière dense et tiède (Warm Dense Matter), est un domaine qui suscite depuis quelques années l'intérêt d'un grand nombre d'équipes de recherche. Ce domaine, défini communément par des densités proches de la densité du solide et des températures allant de quelques dixièmes à quelques dizaines d'électron-volts, se situe dans le diagramme de phase à la frontière entre la physique de la matière condensée et la physique des plasmas (cf. figure 0.1). Cette zone, actuellement encore mal connue, apparaît alors comme critique car située là où les théories, dites standards, de la physique de la matière condensée et de la physique statistique des plasmas ne sont plus valides. La matière est alors en effet trop dense pour être décrite comme un plasma quasi-idéal, pour lequel les modèles cinétiques et fluides sont adaptés, et trop chaude pour être décrite par ceux de la matière condensée. Dans ce régime, les plasmas sont faiblement ionisés, fortement couplés et partiellement dégénérés. Aucune approximation n'est simple, rendant ainsi les études théoriques très compliquées. D'autant plus compliquées si l'on considère la dimension supplémentaire apportée par la spécificité de l'élément étudié (métal simple, de transition, semi-conducteur, isolant...), ainsi que les problèmes de mélanges ou d'alliages.

Mais pourquoi cette matière si complexe à décrire suscite-t-elle tant d'intérêt auprès de la communauté scientifique ? Outre l'aspect évident consistant à satisfaire notre curiosité et à anticiper le comportement de la matière dans des conditions sortant de l'ordinaire, il apparait que la WDM possède un large spectre d'applications et qu'il devient par conséquent impossible de

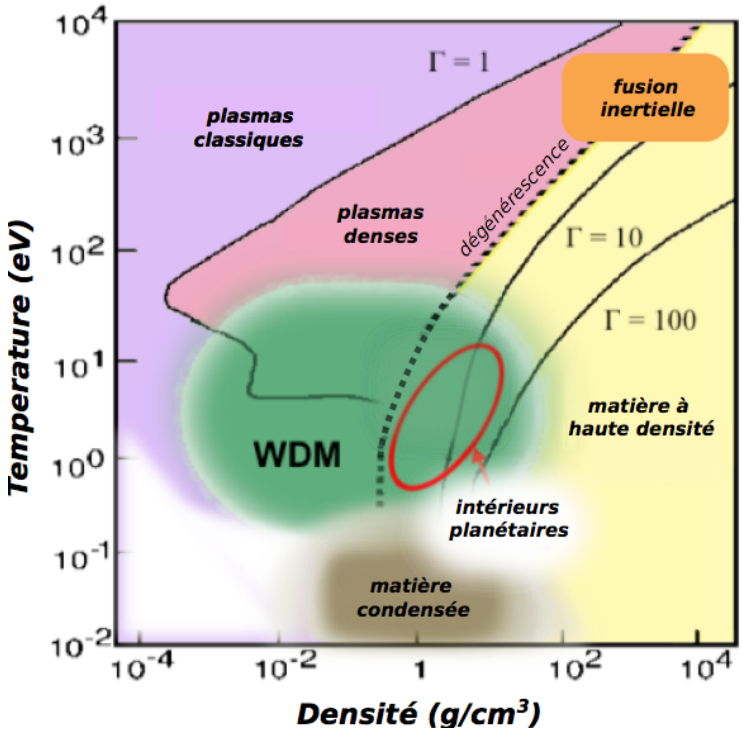


FIGURE 0.1: *Le domaine de la Warm Dense Matter dans le diagramme de phase densité/température, situé entre le domaine des plasmas dits classiques et celui de la matière condensée.*

l'éviter tant pour des raisons fondamentales que sociétales. Nous la retrouvons en effet de manière récurrente dans de nombreux domaines, comme celui de l'énergie, de l'industrie ou encore, plus fondamental, de la planétologie.

Concernant tout d'abord la problématique énergétique, la fusion thermonucléaire contrôlée permettrait d'apporter demain une solution alternative propre et sans risque tout en répondant aux besoins environnementaux. Le combustible, mélange de deutérium et de tritium, a par ailleurs l'énorme avantage d'être abondant. Pour produire de l'énergie, il est nécessaire de le porter à une température et une densité n pendant un temps suffisant τ afin que les réactions de fusion s'enclenchent. Ces conditions à remplir sont traduites par le critère de Lawson :

$$n\tau > 10^{14} cm^{-3}.s$$

De manière générale, deux approches ont été avancées et sont développées aujourd'hui afin de confiner ce combustible et de satisfaire ce critère : l'approche par confinement magnétique et l'approche par confinement inertiel par laser. Cette seconde approche, articulée autour des deux plus grosses installations laser mondiales, le National Ignition Facility (NIF) américain et le Laser Méga Joules (LMJ) français, propose de porter à très haute densité et température un petit volume de combustible pendant un temps très court à l'aide de ces lasers. Une capsule sphérique

contenant le mélange D-T sera comprimée indirectement par le rayonnement X produit par une cavité irradiée (cf. figure 0.2) pendant quelques nanosecondes et atteindra le régime de fusion à une température comprise entre 5 et 10 keV, à une pression de plusieurs centaines de Gbar pour une densité mille fois supérieure à celle du combustible à l'état solide. Le but final étant de pouvoir répéter ce schéma, que l'on nomme attaque indirecte, toutes les secondes afin que la production d'énergie soit possible. Mais avant que les réactions de fusion ne s'amorcent, la capsule de D-T passera par un grand nombre d'états thermodynamiques qu'il est nécessaire d'appréhender et traversera notamment le régime de la matière dense et tiède [12]. Il apparait donc primordial d'obtenir des modèles théoriques prédictifs de ces états du plasma afin d'optimiser et de maîtriser la compression et espérer pouvoir produire un jour de l'énergie par cette voie.

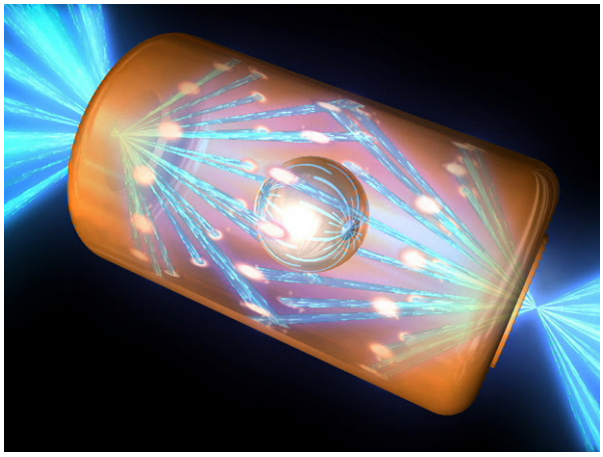


FIGURE 0.2: *Représentation d'une capsule de D-T insérée dans une cavité en or associée au schéma de l'attaque indirecte : l'interaction des faisceaux laser avec la cavité permet de générer un rayonnement X capable de comprimer le combustible jusqu'à son implosion.*

Ensuite, et c'est le point qui nous intéressera tout particulièrement par la suite, l'étude des plasmas denses et tièdes constitue une réelle motivation en astrophysique, et tout spécialement en planétologie. Car on retrouve cet état de la matière dans des astres compacts tels que les naines brunes ou à la surface des étoiles à neutrons. Mais surtout, il est le principal constituant des planètes, qu'elles soient géantes comme Jupiter ou Saturne, ou telluriques comme au coeur de notre planète Terre. Bien évidemment, cet état peut paraître exotique dans l'environnement tel que nous le connaissons à la surface, mais il s'avère l'être beaucoup moins à quelques centaines de kilomètres de profondeur dans les intérieurs planétaires, là où les matériaux se retrouvent soumis à de très fortes pressions, parfois supérieures à quelques dizaines de Mbar, et à des températures relativement élevées. Dans ces conditions, les propriétés des matériaux constituants ces intérieurs planétaires peuvent changer du tout au tout par rapport à ce que nous connaissons d'elles dans des conditions standards. Phase, conductivité thermique, conductivité électrique, réflectivité, opacité, compressibilité, élasticité, etc... : autant de variables nécessaires à prendre en compte si l'on souhaite modéliser la structure interne de tels astres, ainsi que son évolution. Prenons l'exemple

d'une planète géante comme Saturne, constituée principalement d'hydrogène et d'hélium, mais également potentiellement de silicates et de fer en son centre, et dont la structure fait encore débat aujourd'hui. Il est évident que les équations d'état à haute pression de ces matériaux ont une influence cruciale sur sa structure interne. Son coeur est-il solide ? Il est nécessaire de connaître précisément les changements de phase des matériaux constitutifs pour l'affirmer. Comment est généré son champ magnétique ? Les mécanismes de dynamo sont conditionnés par la présence de phases conductrices du courant électrique. Il a ainsi été démontré par le biais d'une mesure de conductivité électrique que l'hydrogène se métallisait à 1,4 Mbar [198], ce qui pourrait affecter entre autres paramètres la dynamo de Saturne. Mais qu'en est-il du mélange hydrogène / hélium ?

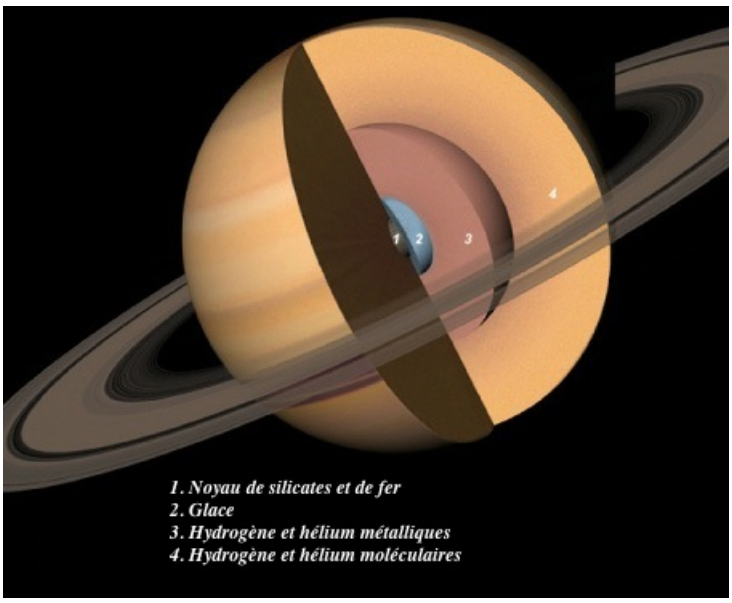


Figure 0.3: *Coupe des différentes couches composant la planète Saturne. Sa structure interne fait aujourd'hui encore l'objet de nombreuses discussions.*

Remonter à la structure interne d'une telle planète à partir des observations requiert donc une très bonne connaissance des équations d'état des matériaux qui la constituent. Or, grâce au développement de grandes installations scientifiques tels que les lasers de puissance pour recréer la WDM et les synchrotrons et lasers à électrons libres pour la diagnostiquer, nous avons aujourd'hui l'opportunité de pouvoir confronter les différents modèles de ces équations d'état utilisées dans les modèles planétaires à des observables mesurées en laboratoire. Ceci afin de valider et d'affiner les modèles théoriques qui permettent de décrire ces plasmas dans les conditions extrêmes de densité et de température régnant au coeur des planètes. Les travaux réalisés au cours de cette thèse se sont concentrés sur deux matériaux que l'on retrouve principalement dans les planètes de type tellurique : le SiO_2, comme composé modèle des silicates qui constituent essentiellement leur manteau, et le fer, élément lourd présent en abondance en leur coeur.

Les silicates : du manteau terrestre aux intérieurs des planètes géantes et des exoplanètes

Afin d'appréhender les limites des modèles actuels et de voir tout l'intérêt d'étudier les silicates denses et tièdes, commençons par prendre l'exemple que l'on connait le mieux aujourd'hui : notre planète Terre. Il faut tout d'abord savoir que notre connaissance actuelle de son manteau provient en grande partie de la sismologie, qui a notamment mis en évidence l'existence de deux parties légèrement différentes, le manteau supérieur et le manteau inférieur. Ces études sismologiques permettent de mesurer certaines caractéristiques du manteau terrestre telles que les vitesses des ondes de compression et des ondes de cisaillement, la masse volumique et la pression (voir figure 0.4). Cependant, elles ne permettent pas de fournir des renseignements concernant sa composition, comme sa stoechiométrie, ainsi que sur les échanges de chaleur et de matière produits en son sein ou entretenus avec les autres couches et notamment avec le noyau terrestre. C'est en cela que l'étude du comportement à haute pression et haute température des composants du manteau devient très intéressante.

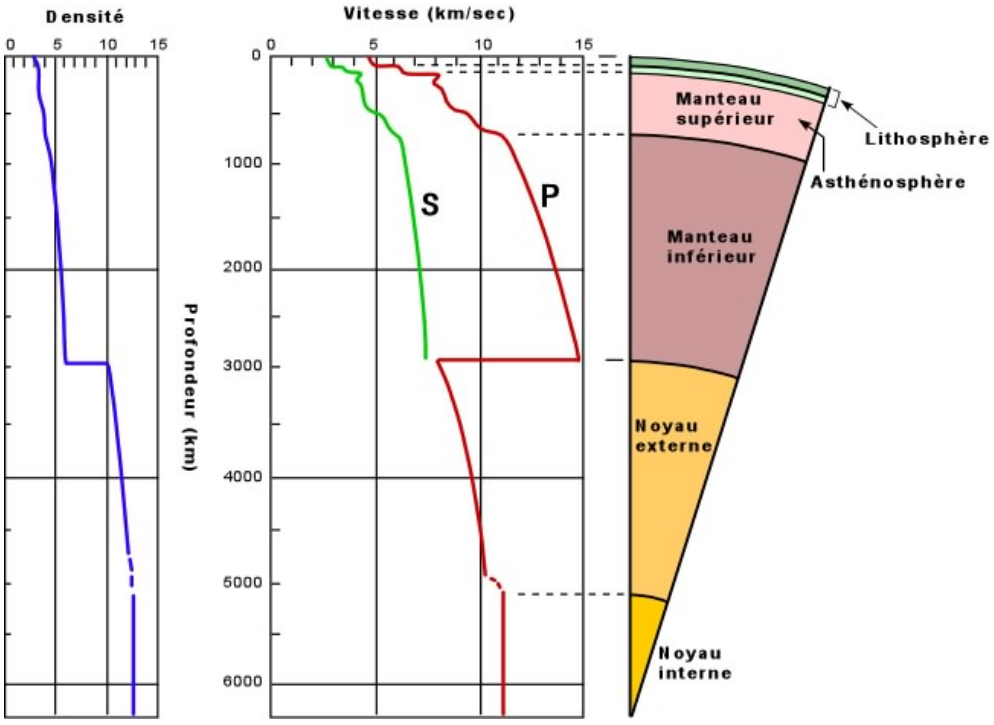


FIGURE 0.4: *Profils de vitesse d'ondes sismiques. La densité, ainsi que les vitesses des ondes de compression (P) et de cisaillement (S) sont représentées en fonction de la profondeur.*

En effet, le manteau terrestre étant en grande partie inaccessible aux mesures directes de composition chimique, seul un couplage de ces mesures sismologiques avec des données de minéralogie à haute pression et haute température peut permettre d'estimer la composition chimique

et minéralogique du manteau profond. Cependant, et fort heureusement, il arrive qu'occasionnellement, des roches provenant du manteau supérieur soient observées à la surface. Ces roches, appelées péridotites, peuvent ainsi être trouvées à l'affleurement dans des zones de collision ou d'extension, ou sous forme d'enclaves ou nodules dans les laves, remontées à la surface par le volcanisme. Elles nous fournissent des informations précieuses et relativement précises sur la composition du manteau jusqu'à environ 300km de profondeur. Sans trop entrer dans les détails, notons que les principaux minéraux composant ces péridotites sont les olivines, les orthopyroxènes et les clinopyroxènes, de formules respectives $(Mg_{1-x},Fe_x)_2SiO_4$, $(Mg_{1-x},Fe_x)\ SiO_3$, $(Mg_{1-x-y},Fe_x,Ca_y)\ SiO_3$, ainsi que des minéraux alumineux [48].

Le manteau supérieur est donc composé en majeure partie de silicates ferromagnésiens. Et il est maintenant connu, de par les mesures sismiques et l'étude de la formation du manteau, que la composition du manteau inférieur n'est pas si différente chimiquement de celle du manteau supérieur. Et que les discontinuités de vitesse des ondes P et S remarquées dans le manteau (voir figure 0.4) ne s'expliquent pas uniquement par des changements de composition chimique, comme cela peut être le cas entre le noyau et le manteau ou encore hypothétiquement au niveau de la transition située à 670 km [90]. Celles-ci s'expliquent aussi par des transitions de phase ou des transformations des composants du manteau soumis à des conditions extrêmes de pression et de température, supérieures à la centaine de gigapascals dans le manteau inférieur. Ce sont ces conditions qui sont alors intéressantes à reproduire expérimentalement en laboratoire, de manière à recréer les phases des silicates présents dans le manteau terrestre. Ceci passe alors par l'utilisation de méthodes de compression qui peuvent être soit statiques, comme c'est le cas des presses gros volume et des cellules à enclumes de diamant, soit dynamiques, avec l'utilisation des lasers de puissance, des canons à gaz ou encore des Z-pinch.

Les diagrammes de phase de la forstérite (Mg_2SiO_4) et de l'enstatite ($MgSiO_3$) aux relativement basses pressions (en dessous de 100 GPa) et températures (en dessous de 3000K) ont aujourd'hui été largement étudiés par compression statique et les transitions de phases observées ont permis d'expliquer en grande partie les discontinuités et ruptures de pente observées sur les profils de vitesse dans le manteau supérieur, ainsi que la transition manteau supérieur-manteau inférieur. Néanmoins, les études sismologiques montrent aussi l'existence d'une rupture de pente à environ 200 km au dessus de la limite noyau-manteau, où les vitesses des ondes P et S cessent d'augmenter avec la profondeur jusqu'à cette limite. Cette zone, surnommée couche D" et directement en contact avec le noyau terrestre, pourrait également être le siège d'une transition de phase d'un des silicates du manteau, et sa composition reste encore aujourd'hui un vaste sujet d'étude, d'autant que cette région est fortement susceptible d'interagir avec le fer liquide. Elle engendre notamment un grand nombre de questions concernant la différenciation finale de la terre primitive [193], alors composée en grande partie de silicates en fusion suite à l'impact géant qu'elle a subi avec une autre protoplanète, impact qui serait à l'origine de la formation de la lune [38]. L'étude de ces silicates fondus, et en premier lieu celle de la silice fondue, s'avère donc très intéressante afin d'appréhender ce qui semble être les restes de grands océans de magma à la frontière

noyau/manteau et qui pourraient jouer un rôle important tant dans le transport de chaleur entre ces deux couches que dans la création du champ magnétique terrestre [201].

Mais l'intérêt de l'étude des silicates sous conditions extrêmes ne s'arrête pas uniquement au manteau terrestre. En effet, dans le contexte scientifique actuel, à l'heure où de nombreuses exoplanètes sont en train d'être découvertes [23, 160], s'ouvrent nécessairement des interrogations concernant leur formation, leur dynamique, leur champ magnétique, leur composition, voire leur habitabilité. Le lancement récent de la mission européenne PLATO est la preuve de l'intérêt que porte la communauté scientifique vis-à-vis de ces nouvelles planètes. Le problème ici étant que, fort logiquement, contrairement à la Terre, nous ne disposons que de peu d'observables pour décrire ces objets : au mieux, orbite, masse moyenne, diamètre (figure 0.5). Par extension à ce que nous connaissons de la Terre, il est alors supposé que les silicates se retrouvent dans le manteau des exoplanètes de type tellurique, ou super-Terre, ainsi que dans le noyau interne des géantes gazeuses type Saturne ou Jupiter. Et ce sous des conditions de pression et de température qui peuvent être encore plus extrêmes que celles présentes dans le manteau terrestre. A l'heure actuelle, nous ne disposons que de peu d'informations sur les propriétés des silicates sous ces conditions [14] et de nouveaux problèmes apparaissent alors. L'un des plus étonnants concerne notamment la dissociation du $MgSiO_3$-perovskite ou du $MgSiO_3$-post-perovskite, polymorphes de haute pression de l'enstatite, en MgO et SiO_2, qui peut conduire à différents scénarios et modèles de manteau ou noyau interne de ces exoplanètes [190]. Dans ce contexte, l'étude des produits de cette dissociation sous extrêmes conditions, de leur métallisation, de leur structure ainsi que de leur propre dissociation à haute température en espèces élémentaires Mg, Si et O, s'avère être tout aussi importante en soi. En effet, elle représente alors la première étape d'une validation complète de la dissociation des systèmes complexes $MgSiO_3$ survenant à ces conditions extrêmes.

Le fer au coeur des planètes telluriques

Le manteau des planètes telluriques est donc essentiellement composé de silicates. En revanche, le coeur de ces astres semble être, quant à lui, composé en grande majorité d'un matériau plus lourd, qui s'est écroulé par gravité au cours de leur formation. Il s'agit du métal le plus abondant de l'univers, le fer, avec de moindres quantités de nickel et d'autres éléments plus légers. Dans le cas de notre planète, les conditions de pression et de température sont telles que le coeur est composé à la fois d'une enveloppe liquide et d'une graine solide. Cette structure s'avère être importante puisque la couche liquide conductrice et convective, par effet dynamo associé à la rotation de la Terre, est à la source du champ magnétique terrestre. Elle a, tout comme le manteau, été déduite des études sismologiques (voir figure 0.4). Ces dernières ont permis de révéler certaines caractéristiques importantes du coeur, comme sa densité et ses propriétés élastiques. Cependant, elles ne donnent pas accès à sa température, qui est un paramètre capital à la contrainte de certains processus : flux de chaleur entre le noyau et le manteau profond, taux de recristallisation de la graine, entretien de la géodynamo. La chaleur provenant du noyau est donc essentielle car

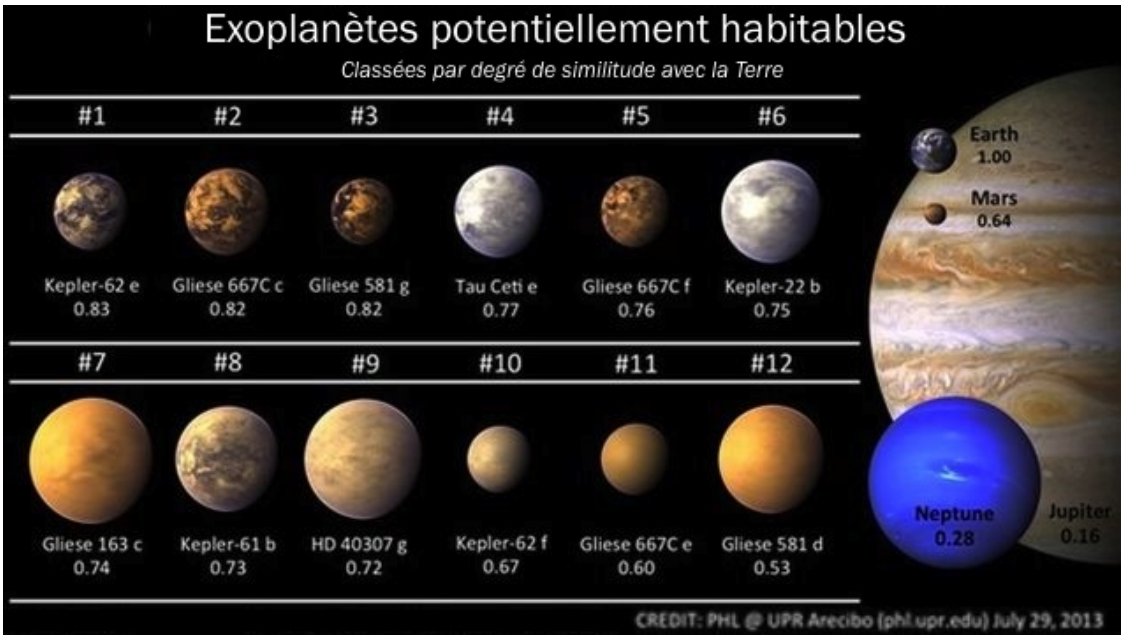


Figure 0.5: *Exemples de super-Terres. Le nombre situé sous le nom de la planète correspond à l'indice de similarité avec la Terre (ESI), compris entre 0 et 1 et qui est calculé en fonction de son rayon, de sa densité, de sa vitesse de libération et de la température de surface. A ce jour, 27 exoplanètes "potentiellement habitables" ont déjà été décelées par le télescope Kepler parmi plus de 2300 attendant d'être confirmées.*

elle influence la nature des mouvements convectifs dans le manteau, responsables de la tectonique des plaques. C'est aussi cette chaleur et la convection qui en résulte qui permet d'entretenir le champ magnétique terrestre.

C'est pourquoi, depuis plus de vingt ans, de nombreux travaux ont tenté de déterminer la courbe de fusion du fer pour des pressions typiques du coeur terrestre, de l'ordre de 3,3 Mbar, afin d'identifier la frontière entre la graine solide et le noyau externe liquide. On y retrouve aussi bien des expériences statiques [29, 88, 102, 119, 169, 202] que dynamiques [37, 145, 206], ainsi que des calculs *ab initio* [4, 3, 24]. Compte tenu de toutes ces données, le diagramme de phase du fer apparait relativement complexe et contradictoire dès que la pression dépasse le Mbar (cf. figure 0.6). La dernière expérience en date, réalisée en compression statique par diffraction de rayons X fournis par un synchrotron [9], tend à confirmer les calculs d'Alfè [4, 3] et à corriger les expériences de Boehler [29] sur son interprétation de la fusion. Le problème demeurant que ces techniques ne permettent pas d'atteindre des pressions supérieures à 2 Mbar et nécessitent systématiquement une extrapolation aux pressions plus élevées. Pire, une description plus exacte du noyau nécessiterait de considérer un alliage composé de fer, de quelques % de nickel et d'éléments légers tels que le soufre, l'oxygène, l'hydrogène, le silicium ou encore le carbone voire le magnésium. La présence de ces éléments devrait abaisser de manière significative la courbe de fusion du fer pur tant étudiée.

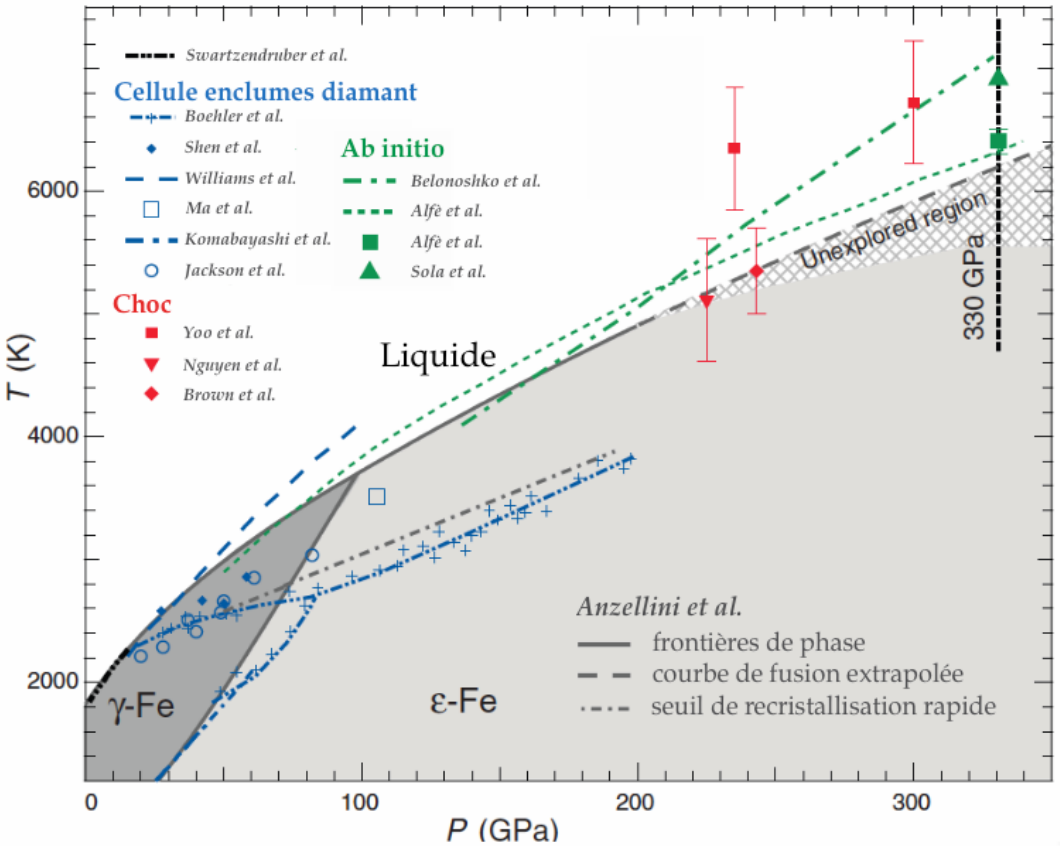


FIGURE 0.6: *Le diagramme de phase controversé du fer, tel qu'il est décrit dans sa dernière version (référence [9])*

Tout comme pour les silicates, l'intérêt de l'étude de la structure du fer et notamment de sa courbe de fusion ne s'arrête pas uniquement à la Terre. Tous les problèmes cités précédemment se retrouvent en effet dans les planètes telluriques extra-solaires plus massives que la Terre, et ce de manière exacerbée puisque leur noyau se trouve dans des conditions de densité et température encore plus extrêmes. On a vu précédemment que leur manteau rocheux était susceptible d'acquérir un caractère métallique. Mais d'autres questions se posent alors : le noyau de fer de tels objets peut-il être liquide ? Des calculs, pas encore vérifiés par l'expérience étant donnée la difficulté d'atteindre ces conditions, ont par exemple déjà prévu des noyaux entièrement solides [138, 31]. Avec quelles implications importantes pour la génération des champs magnétiques planétaires ? La réponse se trouve là aussi dans l'étude expérimentale du diagramme de phases et de l'équation d'état du fer au delà des conditions du noyau terrestre.

Objectifs et plan de la thèse

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier, à la fois expérimentalement et théoriquement, les processus fondamentaux nécessaires à la modélisation des planètes telluriques ou des

cœurs de planètes géantes du système solaire ou extra-solaires. En particulier, nous nous intéresserons à la fusion du fer aux pressions régnant dans le noyau terrestre et au-delà ainsi qu'à la métallisation et aux changements structuraux du SiO_2 sur un large domaine de densités et de températures, approchant les conditions que l'on retrouve dans les manteaux des super Terres et les coeurs des planètes géantes. Notons que nous ne génèrerons pas les conditions exactes des intérieurs planétaires, mais que nous sonderons les propriétés microscopiques de ces matériaux sur un domaine de la WDM le plus étendu possible. Pour cela, seront utilisés des diagnostics principalement basés sur l'emploi de rayonnement X, spectroscopie d'absorption près du flanc K et diffraction, capables de pénétrer cette matière dense et tiède afin de nous fournir des renseignements précieux sur sa structure ionique et électronique. Le travail réalisé au cours de ces trois années de doctorat comprend essentiellement trois composantes :

- Une forte composante expérimentale, qui englobe à la fois la préparation de la stratégie expérimentale, des cibles et des diagnostics optiques et X, leur mise en place ainsi que l'analyse a posteriori des données expérimentales et en particulier la détermination des conditions hydrodynamiques associées aux spectres d'absorption X ou de diffraction.
- Une composante théorique comprenant le calcul de spectres d'absorption par une méthode *ab initio,* réalisé dans des conditions de densité et de température similaires à celles sondées expérimentalement, notamment pour la silice.
- Une composante analytique consistant à synthétiser et à interpréter les résultats expérimentaux à l'aide des méthodes théoriques afin d'extraire les processus physiques intéressants et d'appréhender les limites de la modélisation *ab initio* mise en oeuvre.

Ce manuscrit est organisé en trois parties indépendantes, chacune d'entre elles étant composées de deux chapitres.

Dans la première partie, nous exposerons en détail les différentes techniques qui s'offrent à nous aujourd'hui pour générer et sonder la matière dense et tiède. Les méthodes expérimentales feront l'objet du premier chapitre. Nous nous attarderons notamment sur les techniques de chocs générés par laser et sur les diagnostics capables de sonder la WDM, en particulier la spectroscopie d'absorption X et la diffraction X. Les méthodes théoriques constitueront le deuxième chapitre. Nous mettrons l'accent sur la théorie relative aux calculs *ab initio* réalisés au cours de cette thèse en parallèle des expériences.

La deuxième partie de ce manuscrit sera consacrée à l'étude de la métallisation et des changements de structure de la silice dans la WDM. Les recherches sur ce matériau ont donné lieu à trois campagnes expérimentales sur laser de puissance dans lesquelles a été utilisée la spectroscopie d'absorption X près du flanc K du silicium comme diagnostic de structure électronique. Le chapitre 3 sera consacré à la description de ces expériences et à la présentation des différents résultats obtenus en laboratoire. Les spectres d'absorption seront ensuite comparés et interprétés à l'aide de calculs *ab initio*. Cette analyse fera l'objet du chapitre 4. Elle permettra de mettre en lumière plusieurs propriétés intéressantes de la silice portée à des conditions de densité et température extrêmes, ainsi que les limites des modèles théoriques mis en oeuvre dans cette étude.

Enfin, la troisième et dernière partie sera entièrement dédiée à l'étude de la structure du fer dans la WDM. Ce matériau a également été sondé au cours de cette thèse par spectroscopie d'absorption X lors d'une première expérience couplant un laser de puissance au rayonnement X généré par un laser à électrons libres. Cette expérience sera détaillée dans le chapitre 5 et, dans la même logique que précédemment, ses résultats seront comparés à des calculs théoriques afin d'en tester les limites. En complément de la spectroscopie d'absorption X, nous avons également étudié la structure cristalline du fer par diffraction X à l'aide de lasers de puissance. Les résultats de cette étude seront détaillés dans le chapitre 6 et comparés à ce qui peut être fait aujourd'hui sur d'autres grandes installations comme les synchrotrons et les XFEL.

Ce travail s'inscrit dans cadre du projet ANR PLANETLAB (Propriétés des planètes et des exoplanètes en laboratoire) qui fait l'objet d'une collaboration entre les laboratoires LUTH, LULI, IMPMC et CEA.

Première partie

Générer et sonder la matière dense et tiède

Chapitre 1

Générer et sonder expérimentalement la matière dense et tiède

Eh bien, Monsieur Cyrus, par où allons-nous commencer ? demanda le lendemain matin Pencroft à l'ingénieur.

- Par le commencement, répondit Cyrus Smith.

L'île mystérieuse, Jules Verne

Sommaire

1.1 Générer la WDM en laboratoire, le défi des hautes pressions **16**
1.1.1 Chauffer et comprimer la matière 16
1.1.2 Créer une onde de choc avec un laser 23
1.1.3 Une onde de choc permet de produire de la WDM 28
1.1.4 Cette WDM peut être caractérisée 35
1.2 Sonder la WDM en laboratoire, le défi des rayons X **41**
1.2.1 Pénétrer la WDM : la nécessité de créer et d'utiliser des rayons X 41
1.2.2 La diffraction X 49
1.2.3 La spectroscopie d'absorption X 52
1.3 Conclusion **58**

1.1 Générer la WDM en laboratoire, le défi des hautes pressions

Nous avons aperçu rapidement quelques problèmes qui illustrent bien la nécessité d'étudier aujourd'hui la matière dense et tiède en laboratoire. Il apparait en effet nécessaire de comparer les résultats donnés par les calculs théoriques à l'expérience, afin de tester les limites de validité des hypothèses utilisées dans les différents modèles et de pouvoir ainsi les améliorer. Le premier problème qui se pose est simple : comment réussir à recréer cette matière en laboratoire ? Mais il est loin d'être évident à résoudre. Puisqu'il faut à la fois que la matière soit chauffée de quelques dixièmes à quelques dizaines d'eV (1eV = 11604K) et qu'elle conserve une densité proche voire supérieure à celle du solide. Les pressions mises en jeu peuvent par conséquent être également très importantes et atteindre plusieurs centaines de Mbar comme dans le coeur des planètes les plus massives. D'autant que cet état de la matière, s'il peut être créé en laboratoire, doit l'être de manière suffisamment longue et homogène temporellement et spatialement afin de pouvoir être sonder correctement. Le second problème découle du premier : si l'on arrive à atteindre expérimentalement ces conditions extrêmes de pression, densité et température, comment les caractériser de manière précise ? Examinons donc les différentes méthodes expérimentales qui s'offrent à nous aujourd'hui pour générer la WDM, en mettant l'accent sur celle utilisée lors de ces travaux, les chocs laser, ainsi que pour déterminer les conditions hydrodynamiques de cette matière.

1.1.1 Chauffer et comprimer la matière

1.1.1.1 Les méthodes de chauffage isochore

Il est aujourd'hui possible de porter un échantillon à quelques eV de manière isochore, c'est-à-dire à densité constante et proche de celle du solide, avant que la détente hydrodynamique de cet échantillon n'ait lieu. Le schéma de ce type d'expérience est représenté sur la figure 1.1. La matière froide est chauffée à t_0 par un faisceau pompe, dont on détaillera les caractéristiques par la suite (étape (a)). Ce qui a pour effet, après quelques dizaines de femtosecondes, de transférer de l'énergie aux électrons et d'ioniser potentiellement une partie de la matière, les ions demeurant dans leur position cristalline (étape (b)). L'énergie acquise par les électrons est ensuite transférée à ces ions jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique $T_e = T_i$ après quelques picosecondes à quelques dizaines de picosecondes selon le matériau et les conditions étudiés (étape (c)). C'est cette matière qui sera alors intéressante à sonder avant son expansion (étape (d)). Notons que la durée caractéristique de cette expansion, ou en d'autres termes le temps de confinement de l'échantillon, est proportionnelle à l'épaisseur de ce dernier et inversement proportionnelle à la racine carrée de la température atteinte. Détaillons deux options expérimentales permettant d'atteindre ces conditions : le chauffage par photons et le chauffage par particules.

- ***Le chauffage par photons***

Il est tout d'abord possible de chauffer un échantillon à l'aide d'une impulsion laser ultra brève, sub-picoseconde, car la durée caractéristique du dépôt d'énergie laser dans le solide est du

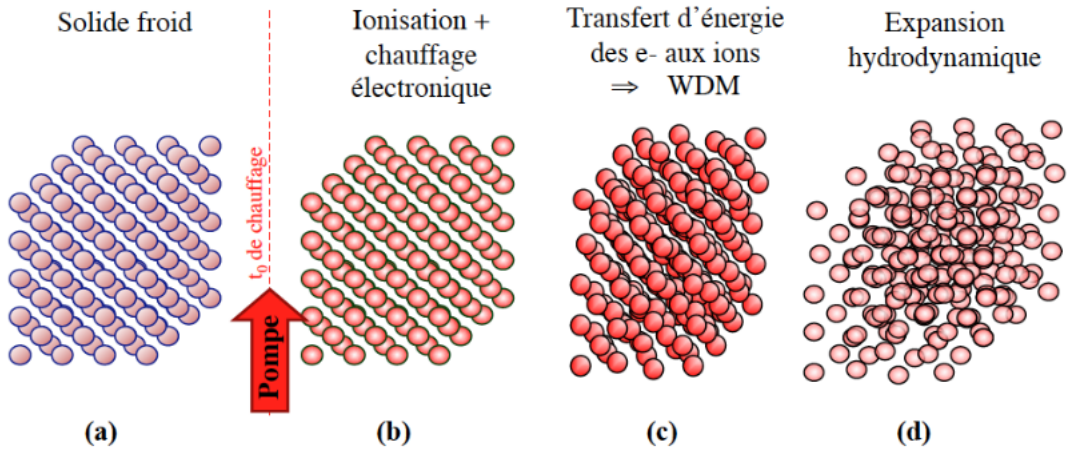


FIGURE 1.1: *Schéma d'une expérience utilisant le chauffage isochore*

même ordre de grandeur que la durée de cette impulsion, soit quelques dizaines de femtosecondes ; période qui est bien inférieure au temps caractéristique de l'expansion hydrodynamique de la cible, de l'ordre de la picoseconde à quelques dizaines de picosecondes selon les températures atteintes. Cependant, comme les cibles solides sont optiquement épaisses à la longueur d'onde du laser, la zone chauffée n'est homogène que sur une épaisseur très fine correspondant à l'épaisseur de peau du matériau, c'est-à-dire seulement quelques centaines d'Angström. Il faudra donc utiliser des cibles très fines pour éviter tout effet de gradient de température [50, 199].

Pour chauffer la matière plus profondément avec des photons et ce de manière plus homogène, il existe néanmoins une solution : utiliser non plus du rayonnement infrarouge ou visible, mais UV voire X. C'est aujourd'hui possible avec le développement des sources X crées par des lasers à électrons libres comme le laser LCLS aux Etats-Unis, SACLA au Japon ou encore le futur X-FEL européen à Hambourg. Comme nous le verrons au chapitre 5, ces installations sont aujourd'hui capables de produire des impulsions de rayonnement X mono-énergétique (jusqu'à 20 keV), de courte durée (10-200 fs) et de forte brillance ($> 10^{13}$ photons par impulsion), et ce à haute cadence (kHz). Théoriquement, l'énergie du rayonnement X qu'elles produisent permettrait donc de chauffer très rapidement et de manière isochore la matière en volume [109]. Pour illustrer cela, on peut très simplement constater que la profondeur de peau de l'aluminium à 10 keV est typiquement de 100 µm, alors qu'elle n'est seulement que de 2 µm à 1 keV. Une expérience récente utilisant des impulsions de près de 100 fs à 9 keV a notamment permis de chauffer 2 µm d'argent jusqu'à 10 eV et de mettre en évidence la bonne homogénéité tant en densité qu'en température dans le plan longitudinal au faisceau d'X [111].

- ***Le chauffage par protons***

En dehors des photons, il est également possible d'utiliser une impulsion ultra-brève de particules pour chauffer de la matière, et notamment des protons. Ces protons, produits suite à l'interaction d'une impulsion laser très intense ($I > 10^{18}$ W/cm^2) avec une cible solide [174,

200], ont l'avantage de déposer leur énergie de manière uniforme dans un échantillon assez épais, typiquement de quelques microns. Le processus de génération de protons est relativement court, de l'ordre de la picoseconde. Mais comme ils sont produits sur une gamme d'énergie très large, de quelques centaines d'eV à plusieurs MeV [64], la dispersion du temps de vol entre la cible de génération et l'échantillon à étudier fait que le temps de chauffage est beaucoup plus long ($>$ 10 ps). L'échantillon peut alors être chauffé et sondé avant son expansion. Il a par exemple été montré que ce type de faisceau était capable de chauffer la matière solide de manière isochore à des températures pouvant aller jusqu'à 20 eV [149].

Notons qu'une solution annexe pourrait être d'utiliser des électrons suprathermiques afin de chauffer la matière dense. C'est notamment la solution qui est activement recherchée dans le cadre du schéma de fusion par allumage rapide.

Toutes ces techniques sont donc très intéressantes et toujours en cours de développement pour l'étude de la WDM. Cependant, elles présentent un gros inconvénient : par principe, elles ne pourront jamais permettre d'aller étudier un matériau au-delà de sa densité solide. C'est pourquoi, afin d'atteindre des densités plus importantes, il a été nécessaire de développer des méthodes annexes, dites de compression.

1.1.1.2 Les méthodes de compression

Ainsi, afin de porter un matériau à des densités bien supérieures à celle de son solide à l'état standard, il est nécessaire de lui appliquer une contrainte qui va permettre de le comprimer. Nous verrons dans ce qui suit qu'il est possible de classer les techniques de compression en deux catégories : les méthodes de compression statique et dynamique. Gardons toutefois à l'esprit qu'une simple compression n'amènera pas systématiquement un matériau dans le régime de la matière dense et tiède et qu'il sera pour cela parfois nécessaire de la coupler à un processus de chauffage.

- ***La compression statique***

Pour comprimer fortement un matériau, l'idée qui vient immédiatement à l'esprit est de lui appliquer une contrainte mécanique, à l'aide d'une presse par exemple. Ce type de compression, dite statique, est celle qui a été logiquement mise en place la première et qui a valu à Lord Bridgman le prix Nobel de physique en 1946. Elle lui a permis de comprimer pour la première fois des matériaux solides au-delà de 10 GPa et ainsi de pouvoir étudier un nouveau type de transition de phase : les transitions solide-solide [34]. Par la suite, ces presses ont été améliorées dans le but d'atteindre des pressions toujours plus élevées. On les retrouve principalement aujourd'hui dans deux grandes familles, souvent couplées à des sources synchrotrons (ESRF, SPRING-8, DESY, ...).

Les presses gros volume tout d'abord, comme la presse Paris-Edimbourg que l'on ré-évoquera au chapitre 6, dont la compression est réalisée par une ou plusieurs presses hydrauliques et qui sont notamment utilisées pour l'étude des minéraux et la synthèse de nouveaux matériaux [26]. Mais si l'on souhaite étudier les effets de température, il devient nécessaire de chauffer

l'échantillon en parallèle. Ceci peut être réalisé avec un chauffage de type résistif, bien stable et homogène, la mesure de la température étant alors donnée par un thermocouple. Le principal inconvénient de cet instrument est que la pression maximale potentiellement atteignable, liée à la taille millimétrique des échantillons, ne dépasse pas quelques dizaines de GPa. Toutefois, la robustesse et la précision de ces presses en font un instrument de mesure très appréciable. Couplé à un diagnostic de diffraction des rayons X produits par synchrotron, il nous a par exemple permis d'étudier la fusion d'alliages de fer comprimés jusqu'à 10 GPa avec une très bonne précision [140].

Pour atteindre des pressions plus importantes, il est nécessaire de diminuer au maximum la taille de l'échantillon et en parallèle d'utiliser un matériau qui présente des caractéristiques de résistance à la compression exceptionnelles : le diamant. Cette technique, fréquemment désignée par l'acronyme DAC (*Diamond Anvil Cell*), a été mise en place dès la fin des années 50 [197]. Comme il est présenté sur la figure 1.2, l'échantillon est alors placé dans un trou rempli d'un milieu transmetteur de pression (liquides organiques, gaz rares, solides mous) et d'éclats de rubis, l'ensemble étant comprimé entre les deux diamants. Les éclats de rubis, dopés avec des ions Cr^{3+}, servent de matériau témoin et permettent de mesurer la pression par fluorescence calibrée spectralement [91]. Il est possible de chauffer l'échantillon sous pression soit par des fours résistifs entourant les diamants, pour des températures inférieures à 1 500 K, soit par focalisation du faisceau d'un laser infrarouge de puissance pour atteindre des températures de l'ordre de 5 000 K [29]. La température est alors mesurée en associant l'émission propre de l'échantillon à un rayonnement de type corps gris. En plus des pressions atteignables, pouvant aller jusqu'à 3-4 Mbar aujourd'hui, cette technique possède un grand avantage : la transparence du diamant sur une large bande de longueur d'onde, de l'infrarouge aux rayons X et gamma permet en effet de suivre in-situ les changements que subissent les matériaux à haute pression et température. Il est donc possible de suivre le comportement des roches et minéraux et de préciser, entre autre, les changements de densité en fonction de la pression et de la température, les changements de phases des minéraux, les variations des propriétés élastiques et de vitesses de propagation des ondes acoustiques, ainsi que les phénomènes de fusion à haute pression. En revanche, cette technique est plus compliquée à mettre en place que la précédente : l'hydrostaticité de l'échantillon est en effet très délicate à atteindre, ainsi que la stabilité et l'homogénéité en température, d'autant plus lorsque la taille des échantillons devient très petite, de l'ordre de la dizaine de microns.

Ces méthodes, bien que robustes et améliorées depuis près d'un demi-siècle, possèdent leurs limites, tant en pression, de par la limite supérieure de dureté du diamant et de la taille des échantillons, qu'en température, de par la diffusion thermique des diamants. Elles ne permettent alors d'atteindre que des conditions situées à la frontière de la WDM. Pour aller plus loin, il est alors nécessaire d'user de méthodes de compression dynamique.

- ***La compression dynamique par choc***

Parallèlement aux méthodes statiques décrites précédemment, se sont développées dès les années 40 et le début de l'ère nucléaire des techniques dites dynamiques, c'est-à-dire utilisant

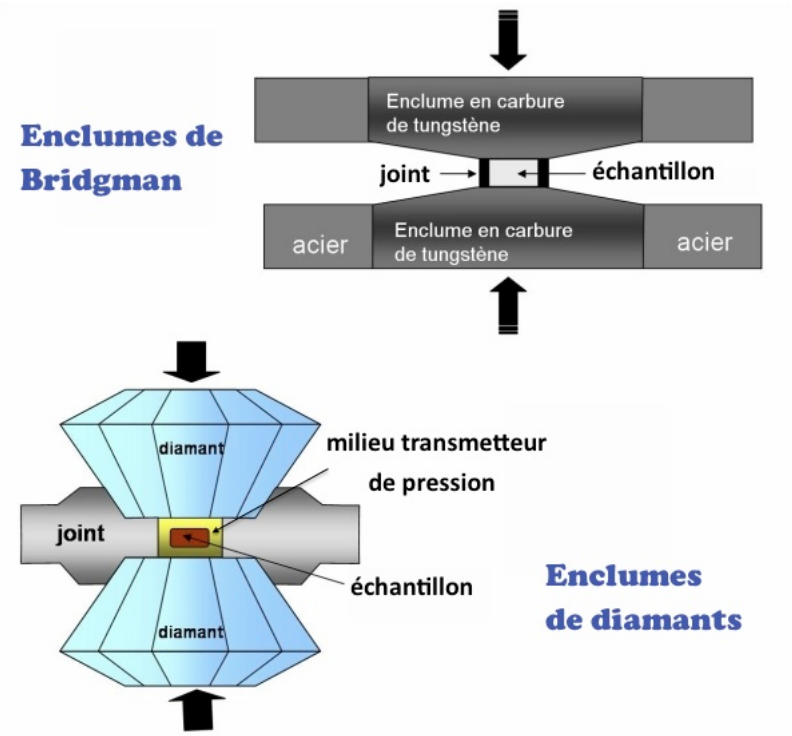


Figure 1.2: *Les méthodes de compression statique. Historiquement, les enclumes de Bridgman ont été les premières à porter un matériau au-delà de 10 GPa. Les enclumes de diamants ont permis par la suite de gagner plus d'un ordre de grandeur sur la pression.*

des ondes de choc, afin de comprimer la matière au delà du Mbar tout en la chauffant. Nous étudierons plus en détail ces ondes de choc dans la section qui suit. Dans un premier temps, de manière indépendante, des équipes de recherche américaines et soviétiques se sont concentrées sur deux techniques : les canons à gaz pour les premiers, les explosifs pour les seconds.

Les canons à gaz sont des dispositifs permettant d'accélérer un projectile à des vitesses de l'ordre de 10 km/s. C'est l'impact de ce projectile sur une cible qui y provoquera une onde de choc. Le principe d'un canon à gaz à deux étages d'accélération est le suivant : des gaz chauds, produits par exemple par la combustion de poudre noire, sont utilisés pour propulser un piston ; celui-ci comprime un gaz léger jusqu'à ce que la pression provoque la rupture d'une valve ; la détente de ce gaz dans une conduite de plus faible section permet alors d'accélérer l'impacteur. Le choc créé par cet impacteur dans la cible à étudier a l'avantage de posséder une très bonne planéité et d'être maintenu constant pendant plusieurs dizaines de microsecondes, ce qui est très facile à sonder avec les détecteurs actuels. L'utilisation de tels dispositifs a par exemple permis de mettre en évidence la métallisation de l'oxygène fluide à 1.2 Mbar [22], et celle de l'hydrogène liquide à 1.4 Mbar et à neuf fois sa densité standard [143]. Néanmoins, s'il est toujours en cours d'amélioration, ce type d'expérience reste lourd, les dispositifs mesurant jusqu'à vingt mètres et étant rarement opérationnels plus d'une fois par jour. De plus, les pressions obtenues n'excèdent pas quelques Mbar.

Les explosifs chimiques ont, quant à eux, pu pousser plus loin les pressions atteintes : au-delà de 13 Mbar dans le fer [7]. Plus tard, les explosions nucléaires souterraines ont permis d'atteindre facilement la centaine de Mbar dans les métaux, notamment dans le fer [186, 187]. Il a par exemple été montré grâce à ce type d'expérience que le modèle dit de Thomas-Fermi pouvait être appliqué à partir d'environ 100 Mbar [6]. Cependant, depuis 1996, de telles expérimentations sont interdites par le Traité d'interdiction complète des essais nucléaires (TICE).

On en arrive donc à la solution la plus récente, qui est aujourd'hui largement répandue et qui sera utilisée dans cette étude : la compression par choc créé par laser. Cette technique est aujourd'hui rendue possible grâce au développement des lasers de puissance. Elle consiste à faire interagir une impulsion laser longue (de quelques centaines de ps à quelques ns) et intense ($I > 10^{12}W/cm^2$) avec l'échantillon à étudier afin d'ablater de la matière et de créer un plasma très chaud (~keV) et peu dense. En réaction à la détente de ce dernier, se forme alors dans l'échantillon une onde de choc par effet fusée. Créée avec un laser de taille moyenne comme le LULI2000 de l'Ecole Polytechnique qui permet de produire au maximum une impulsion kilojoule, cette onde de choc est capable de comprimer la matière jusqu'à quelques dizaines de Mbar et de la porter parallèlement à quelques eV. Les équations permettant de retrouver les caractéristiques d'un tel choc seront exposées dans la prochaine section.

Bien sûr, cette méthode de compression possède également ses limites et ses difficultés de mise en place. La qualité spatiale du choc est fortement dépendante de la qualité de la tache focale du laser ainsi que des échantillons étudiés. Et caractériser les conditions hydrodynamiques atteintes n'est pas chose aisée et nécessite l'utilisation de diagnostics annexes, notamment comme nous le verrons en face arrière de l'échantillon. Elle est cependant aujourd'hui celle qui peut atteindre les conditions les plus extrêmes et qui a été retenue par la France et les Etats-Unis pour les programmes LMJ et NIF visant à réaliser la fusion thermonucléaire.

Comme nous le verrons par la suite, cette technique possède également une limite physique importante : une compression par choc entraine systématiquement un chauffage important et surtout intrinsèque à la pression que l'on souhaite atteindre. Dit autrement, un choc simple chauffe souvent trop la matière pour qu'elle atteigne des conditions d'intérêt géophysique et la température atteinte est liée à la pression atteinte et n'est par conséquent pas contrôlable. Par exemple, un choc dans le fer ne permet pas d'atteindre les conditions hydrodynamiques que l'on devrait retrouver au centre de la Terre : il porterait le matériau à environ de 7000K à 3,3Mbar, proche de la frontière graine solide / noyau liquide, alors que la température attendue est largement inférieure, se situant plus aux alentours de 5500K. Afin d'éviter d'atteindre des températures trop élevées pour des pressions intéressantes pour la planétologie, une autre technique est en cours de développement depuis quelques années : celle de la compression quasi-isentropique.

- ***La compression quasi-isentropique***

La compression quasi-isentropique semble être aujourd'hui la solution la plus prometteuse en vue d'étudier la physique des intérieurs planétaires. En effet, les chemins thermodynamiques

dans le manteau et le cœur suivent surtout un chemin isentropique qui débute dans la partie supérieure du manteau. A l'inverse de la compression par choc, qui entraine une variation brutale des grandeurs caractéristiques de l'état thermodynamique de l'échantillon, cette technique consiste en l'application sur la cible d'une rampe de compression (cf. figure 1.3) suffisamment douce et longue temporellement. Cette rampe peut être effectuée de différentes manières. On peut choquer une cible secondaire dont le plasma en expansion permet la compression quasi-isentropique de la cible principale. Cette méthode est connue sous le nom de méthode du réservoir. On peut également utiliser un laser profilé temporellement que l'on focalise soit dans une cavité telle que celle utilisée dans le schéma indirect de la FCI aperçu en introduction, soit directement sur l'échantillon. Avec l'utilisation d'une cavité, c'est l'irradiation X produit par l'interaction du laser avec la cavité qui comprime quasi-isentropiquement l'échantillon. Cette dernière technique, qui à l'heure actuelle a fourni les résultats les plus probants puisqu'elle permet notamment de s'affranchir des défauts de la rampe laser, nécessite cependant davantage d'énergie laser afin qu'elle soit convertie en rayonnement X [52, 172, 173, 33]. Notons également qu'elle peut être appliquée sur des installations Z-pinch [21, 74, 45].

Récemment, Wang *et al.* [196] ont démontré la possibilité d'atteindre des conditions intéressantes pour le coeur terrestre en comprimant quasi-isentropiquement à l'aide d'une cavité et d'une forte énergie laser (285 kJ) un échantillon de fer jusqu'à 273 GPa, sans toutefois mesurer la température. Cependant, les températures atteintes par ces techniques, à l'inverse du cas du choc laser, sont toutefois souvent trop faibles pour être pertinentes pour des études géophysiques. Il apparait alors nécessaire de coupler cette méthode pour atteindre les conditions désirées, avec un autre procédé comme un préchauffage de l'échantillon ou une légère pré-compression par choc. C'est notamment le cas pour le fer et la silice. De plus, l'application directe d'une rampe laser sur l'échantillon permettrait de gagner en efficacité de compression. Pour cela, il est bien sûr nécessaire de bien maitriser et d'adapter en conséquence le profil temporel du laser car la compression s'avère y être extrêmement sensible. Récemment, deux campagnes expérimentales ont été effectuées sur la ligne d'intégration laser à Bordeaux (LIL) afin de comprimer directement des échantillons de fer et de quartz, sans utiliser de cavité. A l'aide de rampes de compression de 20 ns et une énergie laser proche de 20 kJ, elles ont notamment permis d'atteindre jusqu'à 6,5 Mbar à 8500K dans le fer, conditions hydrodynamiques intéressantes pour le noyau des super-Terres, et jusqu'à 7 Mbar dans de la silice pré-comprimé par choc, conditions existant dans le coeur de certaines planètes géantes comme Uranus et Neptune.

Couplée à un petit choc ou à un préchauffage, la compression quasi-isentropique représente donc un moyen très intéressant pour atteindre les conditions que l'on retrouve dans les intérieurs planétaires. Cependant, cette compression représente aujourd'hui encore un vaste sujet d'investigation et son utilisation est encore loin d'être totalement maitrisée. D'autant qu'elle dépend énormément de la qualité de la rampe laser et qu'il est nécessaire d'avoir accès à des énergies très importantes et à des durées d'impulsion longues afin d'atteindre les très hautes pressions. En guise d'exemple, aujourd'hui, avec le laser LULI2000 et une rampe de 5 ns bien adaptée, les pressions

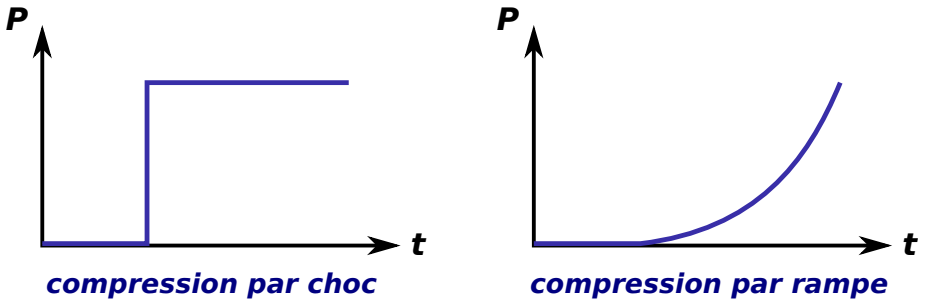


FIGURE 1.3: *Compression par choc vs compression quasi-isentropique : un choc entraîne une discontinuité des grandeurs thermodynamiques du matériau d'étude et le chauffe brutalement lors de son passage ; à l'inverse, une compression par rampe permet d'atteindre des températures plus basses pour des compressions identiques*

atteignables dans le fer ne dépassent pas les 150 GPa .

Pour toutes ces raisons, les expériences réalisées au cours de cette thèse ont utilisé des chocs créés par laser comme méthode de compression. Et même si ces derniers ne permettent pas de reproduire les conditions exactes que l'on retrouve dans les planètes, ils permettent en premier lieu de tester la validité des modèles théoriques pour la description de la WDM, comme les calculs de premier principe, sur une partie relativement large du diagramme de phase des matériaux étudiés et ainsi de certifier ou de corriger les modèles des planètes basés actuellement principalement sur ces calculs [14, 3, 144, 135]. Intéressons nous donc désormais plus en détail à cette technique et plus particulièrement à l'interaction entre l'impulsion laser et la matière, à la création du choc ainsi qu'à sa propagation et à sa caractérisation.

1.1.2 Créer une onde de choc avec un laser

Comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, une onde électromagnétique incidente sur un solide pénètre à l'intérieur de celui-ci sur une certaine épaisseur, appelée épaisseur de peau. A l'intérieur de cette zone, les électrons, accélérés par le champ électrique de cette onde, oscillent, entrent en collision avec les ions et par conséquent, chauffent le solide. La surface de ce solide se transforme alors en liquide, puis en gaz, puis, si l'onde laser est suffisamment intense ($I > 10^{12} W/cm^2$), en plasma fortement voire complètement ionisé. On parlera alors de régime à haut flux. L'onde laser peut alors remonter le plasma qu'elle a créé, de densité électronique n_e croissante, et ce jusqu'à ce que sa relation de dispersion soit satisfaite :

$$c^2k^2 = \omega^2 - \omega_p^2 \tag{1.1}$$

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

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}} \tag{1.2}$$

En d'autres termes, cela signifie que l'énergie laser peut être absorbée uniquement jusqu'à une certaine densité électronique, appelée densité critique n_c et satisfaisant l'égalité $\omega = \omega_p$, avant d'être totalement réfléchie :

$$n_c = \frac{m_e \varepsilon_0}{e^2}\omega^2 = \frac{1,1.10^{21}}{\lambda^2[\mu m]} cm^{-3} \tag{1.3}$$

Dans toutes nos expériences, nous avons principalement utilisé un laser Nd :YAG doublé en fréquence, soit à 0,527µm, ce qui correspond à une densité critique de 4.10^{21} électrons/cm^3. La densité critique permet notamment de faire apparaître deux zones, comme présenté sur la figure 1.4. La couronne tout d'abord, ou zone d'interaction, dans laquelle le rayonnement laser peut se propager et déposer son énergie par des mécanismes d'absorption et d'interaction décrits ci-après. La zone de conduction ensuite, où l'énergie est transportée vers le solide par conduction thermique et/ou par rayonnement X et X-UV.

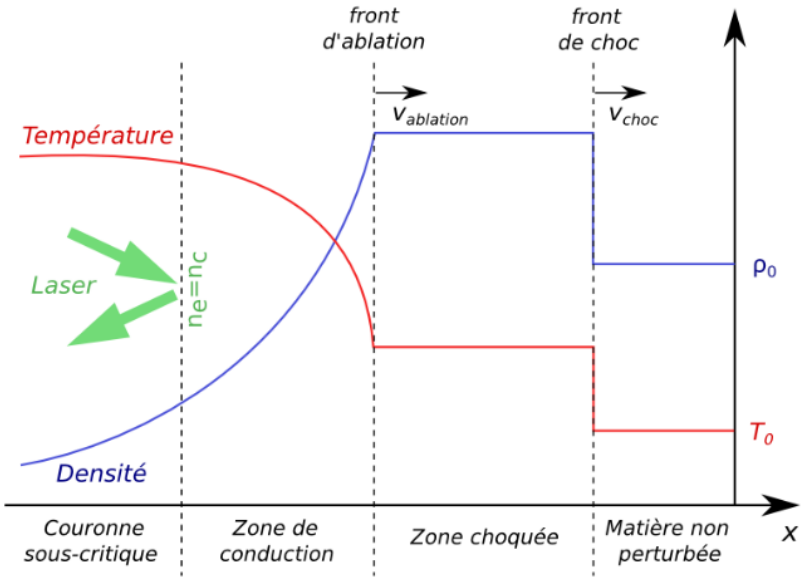


Figure 1.4: *Profils de la densité et de la température d'une cible irradiée par une impulsion laser intense*

1.1.2.1 L'absorption de l'énergie laser dans la zone d'interaction

Pour transférer l'énergie de l'onde électromagnétique laser à la matière dans la couronne, deux processus peuvent entrer en jeu : l'absorption collisionnelle et l'absorption résonnante.

- ***L'absorption collisionnelle***

En présence du champ électrique de l'onde laser, les électrons oscillent, entrent en collision avec les ions et absorbent alors un photon. Il y a donc diffusion aléatoire des électrons, diffusion à laquelle correspond un amortissement. Ce mécanisme d'absorption, qui permet de convertir l'énergie cohérente d'oscillation des électrons en une énergie thermique aléatoire, est appelée absorption collisionnelle, ou Bremsstralhung inverse. Si l'on décrit le coefficient d'absorption de l'intensité laser α de ce mécanisme par :

$$\frac{dI_{laser}}{dx} = -\alpha I_{laser} \tag{1.4}$$

On peut montrer, en utilisant la relation de dispersion de propagation d'une onde électromagnétique dans un plasma et en supposant à juste titre dans notre cas la fréquence de collision électron - ion négligeable par rapport à la pulsation laser, que ce coefficient s'écrit alors [170] :

$$\alpha[cm^{-1}] = 8,7.10^{-38}\frac{Z^* ln\Lambda n_e^2[cm^{-3}]\lambda^2[\mu m]}{T_e^{3/2}[eV]\sqrt{(1-n_e/n_c)}} \tag{1.5}$$

où Z^*est le degré moyen de ionisation et ln Λ le logarithme coulombien donné par :

$$ln\Lambda = ln\frac{\lambda_D}{b_0} \tag{1.6}$$

avec λ_D la longueur de Debye et b_0 le paramètre d'impact pour un angle de déflexion de 90°.

On constate donc que l'absorption diminue lorsque la température augmente et qu'elle sera maximale à des densités élevées, proches de la densité critique. Il est également important de noter que le gradient joue alors un rôle important dans ce processus, et que l'absorption sera d'autant moins efficace que le gradient sera raide.

- ***L'absorption résonnante***

A l'inverse de ce premier mécanisme où l'énergie laser est transmise à l'ensemble de la population électronique, il en existe un autre type qui est capable de transmettre de l'énergie à seulement une certaine partie de cette population : le mécanisme d'absorption résonnante. Ce mécanisme peut en effet se produire lorsqu'une composante du champ électrique incident arrive à exciter de façon résonnante une perturbation de type plasma électronique au voisinage de la densité critique. Pour cela, il est nécessaire que l'onde laser arrive en incidence oblique sur la cible et qu'elle soit polarisée dans le plan d'incidence. Le champ électrique associé à ces ondes peut alors être très élevé et accélérer des électrons à forte énergie, créant ainsi une population d'électrons rapides relativement découplés du plasma thermique. Ce mécanisme peut être très perturbant car les électrons chauds qu'il génère sont alors capables de pénétrer en profondeur dans l'échantillon et de le préchauffer avant même le passage du choc, empêchant l'obtention des conditions hydrodynamiques désirées ainsi que leurs caractérisations précises. Mais fort heureusement, des études à la fois théoriques et expérimentales ont montré que l'absorption résonnante était négligeable devant l'absorption collisionnelle si la condition suivante était respectée [65] :

$$I_{laser}[W/cm^2] \leq \frac{10^{14}}{\lambda^2[\mu m]} \tag{1.7}$$

Ce qui est le cas dans nos expériences, puisque, comme nous le verrons par la suite, les intensités utilisées pour comprimer la matière seront bien inférieures à $3{,}6.10^{14}\mathrm{W/cm^2}$. D'autant que la majorité de nos expériences ont été réalisées avec un faisceau nanoseconde arrivant de manière quasi normal à la surface des cibles. On pourra donc logiquement négliger cet effet lors de l'interaction du faisceau nanoseconde avec la cible. Cependant, nous utiliserons également dans toutes nos expériences l'interaction d'un faisceau laser picoseconde avec des cibles secondaires afin de créer une source X et cet effet aura alors dans ces cas précis son importance.

1.1.2.2 Le transport de l'énergie dans la zone de conduction

L'énergie absorbée dans la zone sous-dense avant la densité critique est ensuite transportée vers les zones denses et froides, par conduction thermique électronique (essentiellement pour les matériaux légers, Z<10), les électrons rapides et le rayonnement dans les domaines UV et X (essentiellement pour les matériaux lourds, Z≫10). Dans nos expériences, afin de limiter la quantité de rayonnement X produit lors de l'interaction laser avec la cible, nous avons choisi d'utiliser des ablateurs légers, comme du plastique. Dans ce cas, selon la théorie de Spitzer-Härm [178], le flux de chaleur peut s'écrire de la manière suivante :

$$Q_{SH} = -k_0 T_0^{5/2} \frac{dT_e}{dx} \tag{1.8}$$

avec k_0 est la conductivité thermique électronique.

En réalité, cette formule n'est applicable que lorsque la longueur de gradient de la température est supérieure au libre parcours moyen des électrons. Ce qui signifie que, si les gradients sont trop raides dans la zone de conduction, l'équation 1.8 n'est plus valable, ce qu'ont montré les expériences réalisées par Gray et Kilkenny [71]. On peut alors utiliser les expressions heuristiques suivantes :

$$Q = \epsilon min(|Q_{SH}|, f, N_e, kT_e) \tag{1.9}$$

$$Q^{-1} = (Q_{SH})^{-1} + (\epsilon f N_e k T_e)^{-1} \tag{1.10}$$

avec f le facteur de flux limite, inférieur à 1, et ϵ le signe de $\mathrm{dT}_e/\mathrm{dx}$.

Une formule plus raffinée a été proposée par Luciani *et al.* [117]. Dans les simulations hydrodynamiques réalisées, nous avons utilisé l'expression 1.10 avec f = 0,06, ce qui est équivalent à utiliser la formule de Luciani *et al.*.

1.1.2.3 L'expansion et la création du choc

Lorsque la matière est chauffée, elle se détend rapidement et exerce, par effet fusée, une pression très importante dans le solide, ce qui entraine l'apparition puis la propagation d'une onde de choc vers l'intérieur de la cible si $v_{choc} > v_{ablation}$, on parle alors de mode subsonique. Dans le cas contraire, on parle de mode supersonique et le matériau est ablaté avant d'être comprimé. Ce processus de formation du choc est donc une conséquence directe de l'ablation du plasma et de son expansion dans le vide. Des études ont montré, à l'aide d'un modèle hydrodynamique à un fluide, que la pression d'ablation alors générée dans le solide pouvait s'écrire en fonction de l'intensité laser I, de sa longueur d'onde λ, de sa durée d'impulsion τ, ainsi que du numéro atomique Z et du degré moyen d'ionisation Z^* du matériau ablaté, de la manière suivante [136] :

$$P_a[\text{Mbar}] \backsimeq 11,6.I^{3/4}[10^{14}W/cm^2]\lambda^{-1/4}[\mu m]\left(\frac{A}{2Z}\right)^{7/16}\left(\frac{Z^*\tau[ns]}{3,5}\right)^{-1/8} \tag{1.11}$$

Cette loi d'échelle n'étant uniquement valable que si l'absorption collisionnelle est très importante et si l'intensité laser ne dépasse pas une valeur critique, notée Ic, donnée par l'expression :

$$I_c[W/cm^2] \backsimeq 2.10^{13}\lambda^{-5}[\mu m]\left(\frac{Z^*}{3,5}\right)^{3/2}\left(\frac{A}{2Z}\right)^{5/4}\tau^{3/2}[ns] \tag{1.12}$$

Appliquée à notre cas, ayant utilisé dans nos expériences une durée d'impulsion minimale de 0,5 ns et en considérant Z*=3,5 pour le plastique utilisé en ablateur, l'équation 1.12 nous indique une intensité seuil minimale :

$$I_{c,exp} \backsimeq 1,5.10^{14}W/cm^2 \tag{1.13}$$

Dans toutes les expériences réalisées sur les lasers LULI2000, TITAN, GEKKO XII et MEC, ce seuil ne sera pas dépassé, les intensités typiques obtenues au cours de ces expériences variant entre 3.10^{12} et 7.10^{13} W/cm^2. Il faut d'ailleurs noter que les expériences réalisées sur les deux derniers lasers cités ont nécessité des durées d'impulsion plus longues, de l'ordre de 3ns, entrainant par conséquent une élévation importante de l'intensité critique. La formule 1.11nous permet donc d'encadrer la pression d'ablation obtenue dans ces différentes expériences entre 1 et 10 Mbar.

Le laser fournit donc à l'échantillon une quantité importante d'énergie par absorption collisionnelle, qui le chauffe et permet à un plasma de s'étendre rapidement en face-avant dans le vide. En réponse à ce processus d'ablation, une onde de choc est générée et se propage alors à l'intérieur de la cible. Intéressons-nous désormais à cette onde de choc, à sa propagation ainsi qu'aux conditions hydrodynamiques qu'elle peut induire dans l'échantillon.

1.1.3 Une onde de choc permet de produire de la WDM

1.1.3.1 Qu'est-ce qu'une onde de choc ?

Une onde de choc correspond à la propagation d'une discontinuité des grandeurs caractéristiques de l'état thermodynamique d'un milieu, telles que la pression, la densité, la température, l'énergie. Fondamentalement, elle est la conséquence directe de la non-linéarité des équations de propagation des ondes de compression dans ce milieu. Sans entrer dans les détails de la résolution de ces équations d'ondes, le lecteur pourra alors se reporter au livre de Zel'dovich pour plus d'informations [208], le processus de formation d'une onde de choc peut être expliqué d'une manière simple par le schéma 1.5.

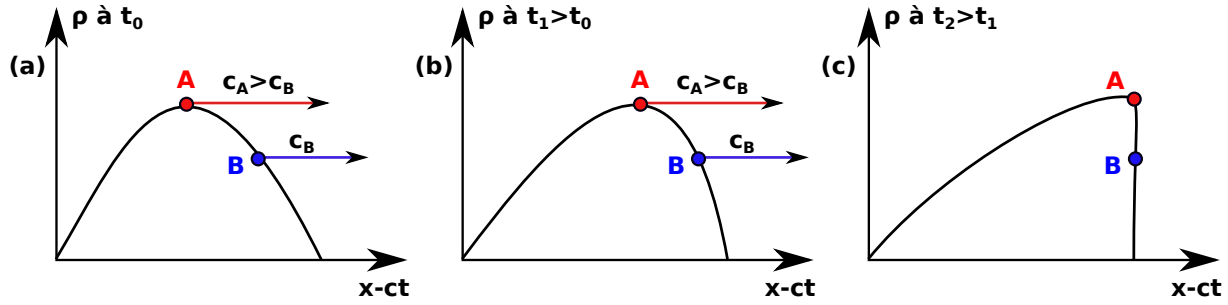


Figure 1.5: *Processus de formation d'une onde de choc : une onde sonore se raidit due à des effets non linéaires*

Considérons par exemple un profil de densité comme celui de la figure (a), tout en remarquant que la vitesse du son est une fonction croissante de la pression, de la densité et de la température dans le cas d'un gaz parfait. Notons que l'expérience montre qu'en général, cette affirmation reste valable même si le milieu n'est pas un gaz parfait et que l'on pourrait faire le même type de raisonnement avec la pression, la température, etc... . La densité au point A étant supérieure à la densité au point B, la vitesse de propagation d'une perturbation de densité en A sera par conséquent plus grande qu'en B. Le profil de densité au temps t_1 se déforme donc vers celui de la figure (b). En poursuivant ce raisonnement sur un temps suffisamment long, et en notant que le point A ne peut pas dépasser physiquement le point B car il y aurait alors plusieurs densités possibles pour un seul et même point, on en arrive au profil de densité présenté sur la figure (c), caractérisé par une discontinuité. C'est cette discontinuité, au sens mathématique du terme, qui est appelée onde de choc. En réalité, le front de choc a une largeur finie, typiquement de l'ordre de quelques libres parcours moyens dans les gaz ou de quelques mailles de réseau cristallin dans les solides. Il se déplace à une vitesse appelée logiquement vitesse de choc et engendre alors une modification brutale des conditions hydrodynamiques du milieu qu'elle traverse. Nous verrons par la suite que ces conditions finales peuvent être retrouvées moyennant de connaître l'état initial du milieu via les relations dites de Rankine-Hugoniot.

1.1.3.2 Lois de conservation et équation d'état du milieu

Dans cette section, nous allons développer les relations qui permettent de décrire la propagation d'une onde de choc plane dans un matériau comme celui présenté sur la figure 1.6. Pour cela, les grandeurs thermodynamiques qui nous intéresserons seront la pression P, la densité ρ ainsi que l'énergie interne et cinétique E. Avant le passage du choc, le milieu se trouve être au repos, dans son état initial et ces variables seront indicées d'un 0. Le choc traverse ce milieu avec une certaine vitesse, notée U_s et met en mouvement les particules du milieu à sa traversée à la vitesse U_p. Ce qui entraine un brusque changement des variables d'état citées précédemment : elles seront alors indicées d'un 1.

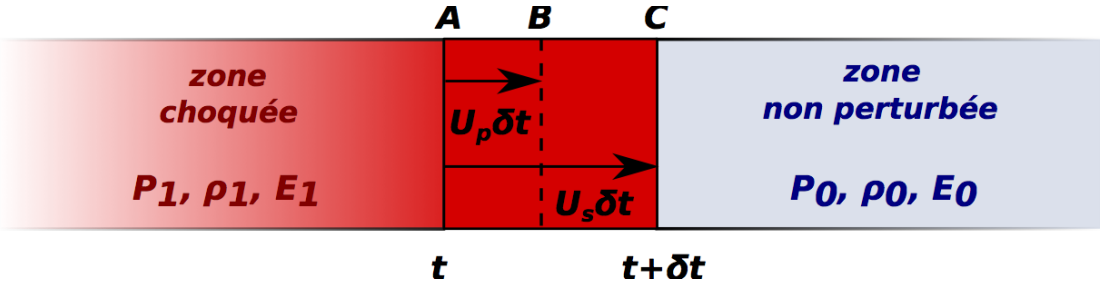


FIGURE 1.6: *Une onde de choc traverse un milieu initialement au repos (P_0, ρ_0, E_0) à la vitesse U_s ; les particules du milieu choqué (P_1, ρ_1, E_1) sont alors mises en mouvement à la vitesse U_p.*

Il est alors possible de relier ces nouvelles grandeurs à celles du milieu initial, non perturbé, en appliquant à la transformation par choc les principes fondamentaux de la mécanique, à savoir la conservation de la masse, de l'impulsion et de l'énergie.

La conservation de la masse

Reprenons la figure 1.6 : l'onde de choc se propage à la vitesse U_s pendant un laps de temps δt du point A au point C. En notant S la section comprimée correspondante, la quantité de matière m comprise entre les points A et C au temps t s'écrit alors :

$$m = \rho_0 S\overline{AC} = \rho_0 S U_s \delta t$$

Or, au temps t+δt, le point A s'est déplacé, par le passage de l'onde, à la vitesse U_p en B. Alors que l'onde de choc se situe quant à elle en C : la matière comprise entre B et C a été comprimée, sa densité étant passée de ρ_0 à ρ_1 et peut s'écrire :

$$m = \rho_1 S\overline{BC} = \rho_1 S(U_s - U_p)\delta t$$

La combinaison de ces deux équations nous fournit alors l'équation de conservation de la masse :

$$\rho_0 U_s = \rho_1 (U_s - U_p) \tag{1.14}$$

La conservation de l'impulsion

Considérons désormais la pression. Elle exerce, de chaque côté de AC, une force (P1-P0)S. De plus, l'impulsion du fluide mis en mouvement peut s'écrire :

$$dp = mU_p = \rho_0 S U_s \delta t U_p$$

La conservation de la quantité de mouvement impose donc :

$$\rho_0 U_s U_p = P_1 - P_0 \tag{1.15}$$

La conservation de l'énergie

Enfin, considérons la conservation de l'énergie totale du système. L'énergie reçue par la section AC pendant le laps de temps δt est égale au travail des forces extérieures. Or, ce travail est celui effectué par le piston, soit égal à $SP_1U_p\delta t$. Et l'énergie reçue comprend une augmentation d'énergie interne E_1 - E_0 par unité de masse ainsi que l'énergie cinétique $1/2U_p^2$ par unité de masse. Ce qui donne :

$$P_1 U_p = (E_1 - E_0 + \frac{1}{2}U_p^2)\rho_0 U_s$$

Et qui peut être réécrit, en utilisant les relations 1.14 et 1.15trouvées précédemment :

$$E_1 - E_0 = \frac{U_p^2}{2} + \frac{P_0 U_p}{\rho_0 U_s} \tag{1.16}$$

Ecrite sous cette forme, nous pouvons constater que dans le cas d'un choc fort, l'énergie est répartie de manière identique entre énergie interne et énergie cinétique puisque le dernier terme peut être négligé. Les températures atteintes à pression donnée seront donc élevées dans le cas d'un tel choc. De plus, en considérant le volume spécifique $V=1/\rho$, on peut transformer la dernière relation sous la forme suivante, appelée *adiabatique dynamique*, ou encore *relation d'Hugoniot* :

$$E_1 - E_0 = \frac{1}{2}(P_1 - P_0)(V_0 - V_1) \tag{1.17}$$

Les équations 1.14, 1.15 et 1.17 constituent ainsi les relations de Rankine-Hugoniot, qui assurent la conservation des quantités hydrodynamiques du fluide choqué et non-choqué. Elles ont été obtenues sans aucune hypothèse concernant l'état thermodynamique du milieu considéré. Mais en réalité, les trois grandeurs d'état introduites (P, ρ, E) ne sont pas indépendantes. Elles sont reliées par une relation, appelée *équation d'état* du milieu :

$$f(P, \rho, E) = 0 \tag{1.18}$$

Si cette équation d'état est connue, on se retrouve donc avec un système de quatre équations à cinq inconnues (P, ρ, E, U_s, U_p) et il devient possible d'exprimer chacune de ces grandeurs en

fonction d'une seule d'entre elles ou d'établir des relations deux à deux. Par exemple, en éliminant les variables d'énergie interne de la relation d'Hugoniot 1.17, il est possible de lier directement les pressions et volumes spécifiques avant et après le choc. La courbe dans le plan (P,V) est appelée courbe d'Hugoniot :

$$P_1 = P_H(V_1, P_0, V_0) \tag{1.19}$$

Nous pouvons constater que cette courbe ne prend comme paramètres que les deux variables initiales P_0 et V_0 . Ce qui signifie que l'ensemble des états finaux accessibles après un choc ne dépend uniquement que de l'état initial considéré. En particulier, l'ensemble des états accessibles à partir d'un état comprimé ${P_0}^{bis}$,${V_0}^{bis}$ (par exemple grâce à un premier choc) est distinct de celui des états accessibles à partir de l'état P_0,V_0. Contrairement à une transformation isentropique, le processus de génération du choc est un processus dissipatif et il est par conséquent impossible de décomposer une transformation due à un choc en deux chocs successifs à cause de l'irréversibilité de la transformation.

L'accroissement d'entropie dans une transformation produite par une onde de choc est, quant à elle, déterminée par les relations de conservation et l'équation d'état, indépendamment du détail des processus physiques qui l'engendrent et qui relèvent de la viscosité et de la conduction thermique :

$$S_1 - S_0 = \frac{P_0 V_0}{T_0(\gamma - 1)} ln \left\{ \frac{P_1}{P_0} \left(\frac{(\gamma - 1)P_1/P_0 + (\gamma + 1)}{(\gamma + 1)P_1/P_0 + (\gamma - 1)} \right)^{\gamma} \right\} \tag{1.20}$$

Ce saut d'entropie est d'autant plus important que le choc est fort. En effet, comme on l'a vu précédemment, plus le choc est fort, plus grande est la part de l'énergie utilisée pour élever la température du milieu. Par conséquent, un choc comprime moins qu'une transformation isentropique parce qu'il chauffe plus la matière. Un choc faible se rapprochant d'une compression adiabatique réversible, le saut d'entropie sera moins grand. A pression finale donnée, la compression sera donc meilleure et la température finale plus faible pour une succession de chocs que pour un choc unique. Toutes ces considérations sont résumées dans le schéma 1.7.

Dans certaines de nos expériences, nous avons été amenés à utiliser cette technique de multi-chocs afin d'atteindre des compressions plus importantes que celles pouvant être obtenues avec un simple choc. Ces multi-chocs peuvent être créés à l'aide de plusieurs lasers, mais également par réflexion de l'onde de choc à l'interface entre deux milieux. C'est ce que nous allons étudier plus en détail dans la section suivante.

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

Nous venons de regarder la propagation d'une onde de choc dans un milieu donné. Mais que se passe-t-il lorsque ce milieu n'est pas constitué d'un seul et même matériau mais de plusieurs épaisseurs de différents matériaux ? Comme ce sera le cas pour la majorité des cibles utilisées dans

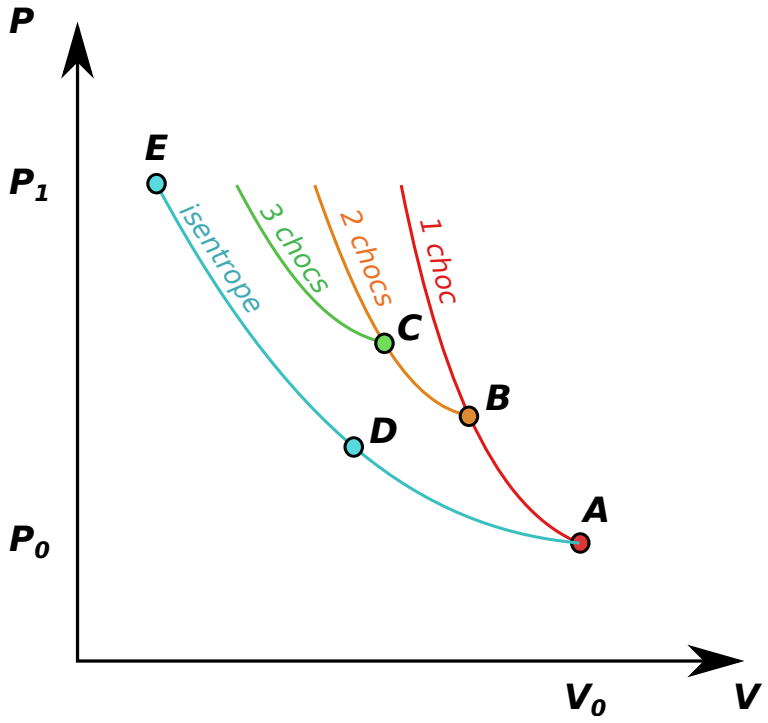


Figure 1.7: *Une transformation par choc dépend des conditions initiales et diffère de l'isentrope. Une transformation isentropique peut être décomposée en différentes transformations isentropiques : il est équivalent de passer de l'état A à l'état E que de passer de l'état A à l'état D puis de l'état D à l'état E. Ce n'est pas le cas d'un choc : comprimer avec un choc fort ou une succession de petits chocs est différent. Cette dernière solution permet de s'approcher d'une transformation isentropique pour laquelle la compression est maximale.*

nos expériences. Ou plus simplement, que se passe-t-il à l'interface entre deux milieux aux densités différentes, que l'on nommera (A) et (B) ?

L'interface entre ces deux milieux est une surface d'équilibre. Ce qui implique que de part et d'autre de cette surface, les vitesses fluides U_p et et les pressions P doivent être identiques. En revanche, ce n'est pas nécessairement le cas des autres variables thermodynamiques comme la densité et la température, qui ne sont définies que par l'équation d'état. En effet, pour une pression donnée dans le matériau (A), sa densité est fixée par son équation d'état indépendamment de celle du matériau (B). Tout comme leurs densités initiales, leurs densités et compressions finales peuvent donc être très différentes.

Pour nous aider à appréhender ce qui se produit lorsque le choc traverse cette interface, il devient alors nécessaire de s'intéresser à la relation liant la pression et la vitesse fluide dans chaque matériau. Si l'équation d'état est connue, alors ces deux paramètres peuvent être reliés. Tout comme on avait défini l'Hugoniot précédemment, on peut alors ici définir une nouvelle courbe décrivant les états finaux accessibles lors d'une compression dans le plan (P,U_p) : la *polaire de choc*. Si M est l'état final du choc, on appelle alors impédance de choc la pente de la droite OM

(1.8) et s'exprime, d'après l'équation 1.16, par :

$$Z = \rho_0 U_s \tag{1.21}$$

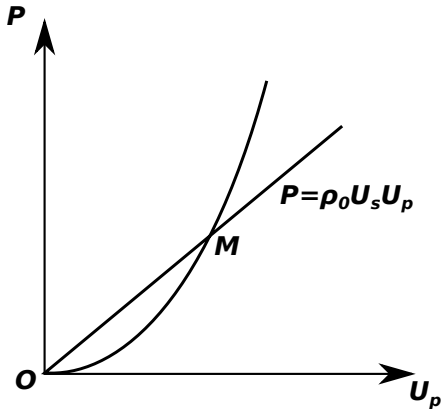


FIGURE 1.8: *Polaire de choc. La pente de la droite OM est l'impédance de choc.*

Lorsqu'un choc traverse une interface entre deux milieux (A) et (B), deux cas sont alors à considérer selon le rapport de leurs impédances : soit ce choc est transmis dans le matériau (B) avec une plus forte pression et il est réfléchi dans le matériau (A) à cette même pression, ce qui permet de recomprimer ce dernier ; soit, à l'inverse, le choc est transmis dans le matériau (B) avec une plus faible pression et une onde de détente se propage alors dans le matériau (A).

Commençons par considérer le premier cas où le choc voit son impédance augmenter au passage de l'interface : $Z_B > Z_A$. Le choc qui se propage initialement dans le milieu (A) amène la matière à l'état représenté sur la figure 1.10 par le point A_0. L'état du choc transmis est représenté par un point B_0 de la polaire de choc du milieu (B). Par continuité de la pression et de la vitesse fluide à l'interface, il est nécessaire que B_0 appartienne également à la polaire du choc réfléchie dans le milieu (A). Cette polaire de choc (H'_{AC}) est la symétrique, en raison du sens de propagation du choc réfléchi, de la polaire dite chaude (H_{AC}) d'état initial A_0, le choc réfléchi se propageant alors dans le milieu perturbé par le passage du choc incident. Or, comme la polaire de choc du milieu (B) se trouve au dessus de celle du milieu (A), la pression induite par le choc transmis sera alors plus importante que celle induite par le choc incident. Et ce d'autant plus que les impédances et par conséquent les densités des deux milieux seront différentes.

Nous verrons dans les deux prochaines parties que c'est grâce à cette technique que nous avons pu comprimer, à la fois la silice et le fer, au delà de leur Hugoniot respectif. Nous avons notamment configuré des échantillons de manière à ce que le SiO_2 ($\rho = 2,20 g/cm^3$) et le fer ($\rho = 7,87 g/cm^3$) soient entourés d'un matériau plus dense, respectivement de diamant ($\rho = 3,52 g/cm^3$) et de cuivre ($\rho = 8,96 g/cm^3$).

Considérons à présent le second cas où le choc voit son impédance diminuer au passage de l'interface : $Z_A > Z_B$. De la même manière que précédemment, l'état créé par le choc incident

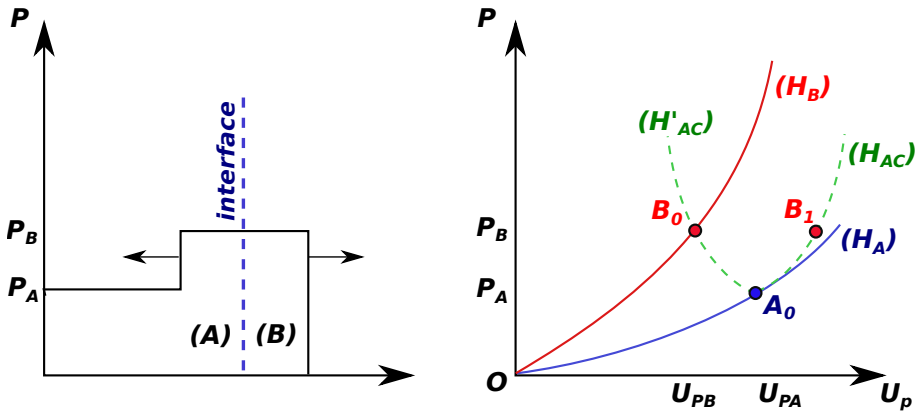


FIGURE 1.9: *Profil de pression après passage du choc d'un matériau d'impédance de choc Z_A vers un matériau d'impédance Z_B plus élevée et représentation dans le plan (P, U_p).*

A_0 et celui créé par le choc transmis B_0 se situent sur les polaires de choc respectives des milieux (A) et (B). Et par continuité, le point B_0 doit également se trouver sur l'isentrope de détente du milieu (A) comme représenté sur la figure 1.10. La pression de (A) en détente partielle dans (B) est alors donnée par l'intersection de l'isentrope issue de la polaire (H_A) avec la polaire (H_B) du milieu (B).

Nous verrons également dans la partie 2 que ce phénomène nous a permis de sonder d'autres régions du diagramme de phase du SiO_2, moins denses et plus chaudes que celles atteintes par une simple compression. Ces régions ont pu être explorées en plaçant à l'arrière de la silice un matériau d'impédance plus faible, à savoir du plastique ($\rho = 1,05 g/cm^3$).

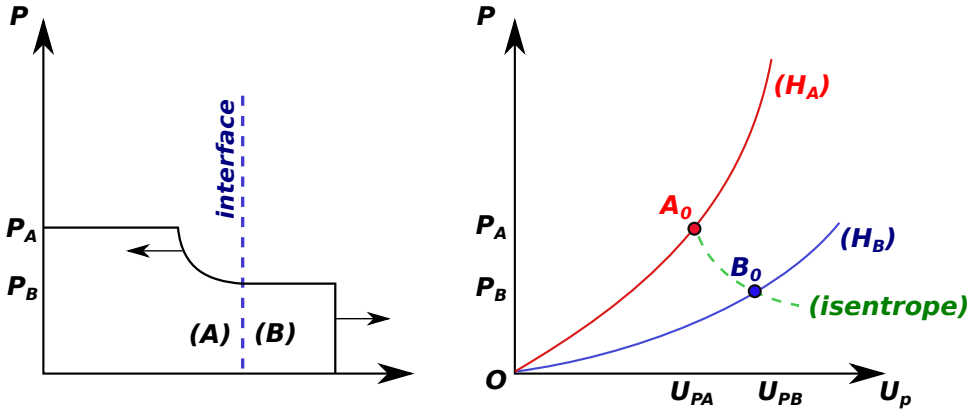


FIGURE 1.10: *Profil de pression après passage du choc d'un matériau d'impédance de choc Z_A vers un matériau d'impédance Z_B plus faible et représentation dans le plan (P, U_p).*

L'exploitation de la propagation d'un choc à une interface a notamment donné lieu à une technique capable de mesurer l'équation d'état d'un matériau, appelée méthode de la *désadaptation d'impédance,* en permettant la mesure simultanée de la vitesse du choc dans deux matériaux

différents, dont un dont on connait l'équation d'état. En effet, nous avons vu plus haut que si l'équation d'état d'un matériau est connue, il est possible d'exprimer chacune des grandeurs (P, ρ, E, U_s, U_p) en fonction d'une seule d'entre elles ou d'établir des relations deux à deux. En revanche, si elle n'est pas connue, il faut alors déterminer deux des cinq grandeurs afin de connaître toutes les autres. Cette méthode nécessite l'utilisation d'un matériau de référence (A) dont l'équation d'état est bien connue sur l'ensemble du domaine de densité et de pression étudié, que l'on juxtapose au matériau d'intérêt (B). Pour l'appliquer, il suffit de faire passer un choc à travers les deux matériaux et de mesurer ses vitesses U_{sa}et U_{sb} à l'aide de diagnostics visibles que l'on détaillera ci-après. La mesure des vitesses fixe l'impédance de choc dans le domaine (P, U_s) de chacun des matériaux comme nous l'avons vu précédemment. Or, la polaire de choc de (A) étant connue, l'intersection avec son impédance de choc détermine alors un point d'équation de (A) d'où part, soit le symétrique de la polaire chaude (si $Z_B > Z_A$), soit l'isentrope si ($Z_A > Z_B$). L'intersection de ces dernières avec l'impédance de choc de (B) permet alors d'obtenir un point de l'équation d'état du matériau (B). Historiquement, cette technique a été utilisée pour démontrer pour la première fois la faisabilité d'une mesure d'équation d'état par choc laser [99]. Elle a ensuite permis d'établir de nombreuses équations d'état, comme celles de l'hydrogène et du deutérium [116]. Cependant, elle dépend bien évidemment de la connaissance du matériau de référence. Il s'avère notamment que certaines mesures ont dû être corrigées a posteriori du fait de la méconnaissance de son équation d'état, comme ce fut par exemple le cas du quartz [96]. Ce qui fournit une raison de plus d'étudier en détail ce matériau.

Ainsi, dans le passé, de nombreuses mesures fiables d'équations d'état ont été effectuées avec des barres d'erreur qui empêchent une discrimination entre les différents modèles et amenènent certaines controverses, comme ce fut le cas pour le deutérium [96]. Dans ce travail de thèse, on supposera les équations d'état des matériaux utilisés dans les expériences connues afin de déterminer les conditions hydrodynamiques de la matière sondée et nous nous intéresserons davantage à leur propriétés microscopiques. Bien entendu, il faudra garder à l'esprit que ces équations d'état ne sont en aucun cas dénuées d'imprécisions voire d'erreurs et qu'elles font l'objet, en parallèle, de perpétuels affinages et corrections. Nous choisirons donc la meilleure équation d'état connue à l'heure actuelle, en la comparant par exemple à nos calculs comme nous le verrons dans la partie 2. Nous étudierons, affinerons et contraindrons enfin certains paramètres microscopiques avec des diagnostics indépendants tels que la spectroscopie d'absorption X ou la diffraction X et améliorerons alors la connaissance de certaines propriétés de ces matériaux.

1.1.4 Cette WDM peut être caractérisée

Nous venons de voir qu'une onde de choc créée par laser permet de produire de la matière dense et tiède. Mais plus important encore que de la produire, il faut être capable de la contrôler et de la caractériser afin de remonter de manière précise aux conditions hydrodynamiques atteintes lorsque cette matière sera sondée. Comme précisé juste avant, si l'on considère l'équation d'état

d'un matériau connue, il suffit d'avoir accès à une seule des grandeurs (P, ρ, E, U_s, U_p) pour en déduire toutes les autres. Des diagnostics optiques placés en face arrière de l'échantillon sont aujourd'hui largement utilisés et permettent d'avoir accès notamment aux vitesses U_s et U_p : il s'agit des diagnostics VISAR et SOP, que nous développons dans cette section. Ils seront utilisés systématiquement dans chacune des expériences présentées dans cette thèse. Ce afin d'obtenir une mesure complètement indépendante des diagnostics X développés et utilisés en parallèle.

Signalons également le rôle fondamental de ces diagnostics dans le contrôle de la planéité du choc qui se propage dans les échantillons, propriété indispensable à la bonne homogénéité des conditions hydrodynamiques sondées.

1.1.4.1 Le diagnostic VISAR

Le VISAR, acronyme pour *Velocity Interferometer System for Any Reflector,* est un diagnostic optique usuellement utilisé pour des mesures de vitesse de surfaces réfléchissantes. Dans toutes nos expériences, nous utiliserons des fenêtres transparentes (plastique ou diamant) en face arrière des différents échantillons. Cette surface réfléchissante correspondra alors à la surface du choc qui métallise ces matériaux transparents, permettant ainsi un accès direct à la vitesse de choc.

Ce diagnostic est composé d'un interféromètre de Mach-Zehnder dans lequel on a introduit un étalon permettant de retarder l'un des deux bras par rapport à l'autre. Ce retard, essentiel dans ce système, permet, lorsque l'on fait réfléchir un faisceau sonde sur une surface en mouvement, de remonter à la vitesse de cette surface par exploitation de l'effet Doppler [40, 70]. Pour plus de clarté, étudions plus en détail le fonctionnement de ce diagnostic, dont le schéma de principe est représenté sur la figure 1.1.4.1.

Le faisceau sonde, qui est réfléchi sur la cible, est séparé en deux faisceaux à l'entrée de l'interféromètre grâce à une première lame séparatrice S1, le premier faisceau étant envoyé sur le miroir M1, l'autre sur le miroir M2, miroir qui est précédé de l'étalon d'épaisseur e et d'indice n. Précisons que ce dernier miroir est monté sur une translation piézo-électrique de manière à ajuster finement la différence de chemin optique entre les deux bras.

Comme le retard τ entre les deux bras de l'interféromètre introduit par l'étalon est dû à la fois à la différence d'indice entre l'étalon et l'air et à la réfraction entrainant un *effet piscine*, en considérant un aller-retour du faisceau sonde dans l'étalon, on peut écrire :

$$\tau = \frac{2e}{c}(n-1) + \frac{2e}{c}(1-\frac{1}{n}) = \frac{2e}{c}(n-\frac{1}{n}) \tag{1.22}$$

où l'on a considéré un indice n constant. Néanmoins, cet indice est fonction de la longueur d'onde et, en supposant qu'il varie linéairement par rapport à celle-ci, peut être écrit sous la forme :

$$n(\lambda) = n_0 + \frac{dn}{d\lambda}(\lambda(t) - \lambda_0) \tag{1.23}$$

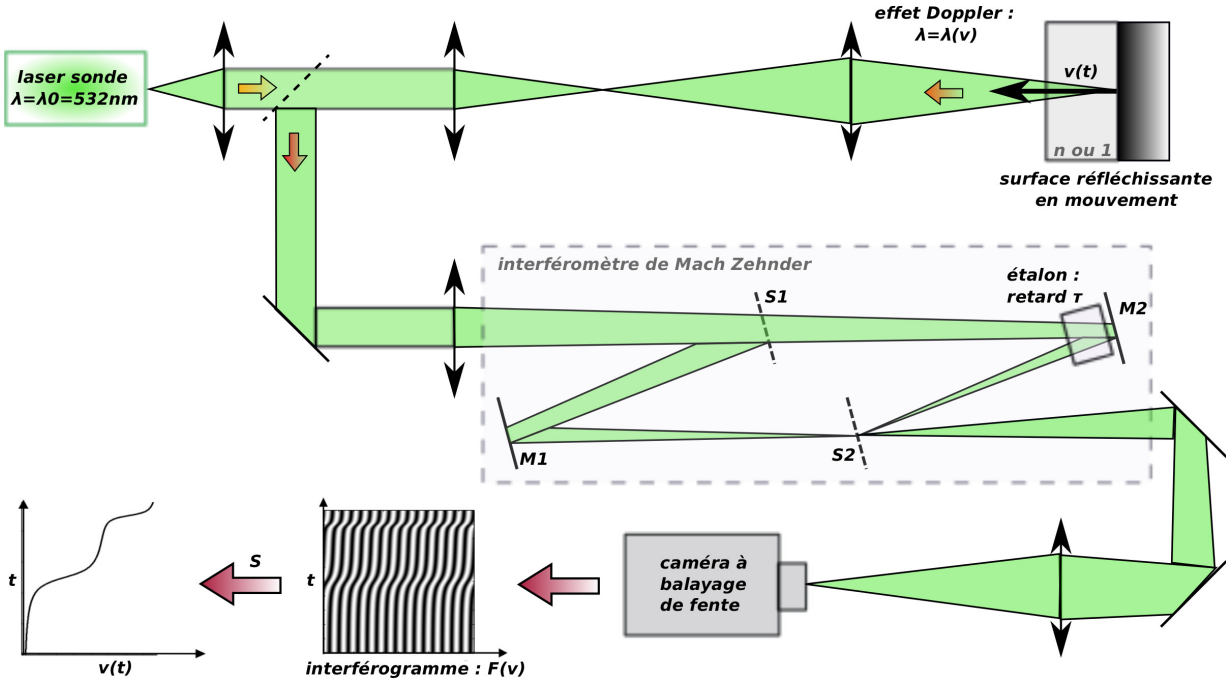


FIGURE *1.11: Schéma de principe de la mesure de la vitesse d'une surface réfléchissante avec un diagnostic VISAR. Un faisceau sonde est transporté jusqu'à la cible, où il est réfléchi par une surface en mouvement, ici au niveau du front de choc. Sa réflexion est transportée par un système optique, séparée dans un interféromètre de type Mach-Zehnder dont un des bras possède un étalon, recombinée et focalisée en face arrière de la deuxième séparatrice de ce dernier. Une dernière lentille permet de faire l'image de cette séparatrice, et donc de la figure d'interférence, sur une caméra à balayage de fente qui possède une résolution temporelle. Lorsque la surface réfléchissante entre en mouvement, les franges d'interférence se déplacent dû à l'effet Doppler et leur mouvement est enregistré par la caméra. Lors de chaque expérience, le système optique (grandissement, transport et vignettage) a été conçu afin de maximiser la détection de signal et calculé à l'aide du logiciel de conception optique OSLO.*

Dans le cas où le faisceau sonde se réfléchit sur une surface immobile, l'interférogramme ne varie pas. Il est constitué de franges rectilignes d'interfrange i=λ/sin(α) si l'on a pris soin de tourner légèrement la séparatrice de sortie d'un angle α de manière à se retrouver avec un interféromètre en configuration *coin d'air*. En revanche, lorsque la surface sondée est en mouvement, ces franges évoluent au cours du temps du fait de l'effet Doppler, qui introduit un changement de fréquence du faisceau sonde :

$$\lambda(t) = \lambda_0 \frac{1 - \frac{v(t)}{c}}{1 + \frac{v(t)}{c}} \tag{1.24}$$

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.

Ainsi, en faisant l'hypothèse d'une vitesse non-relativiste (v(t) << c) et en introduisant la notation de *Barker et al.* [18, 19], δ, on obtient la nouvelle expression du retard :

$$\tau = \tau_0 + 2\tau_0 \frac{v(t)}{c}\delta \tag{1.25}$$

$$\text{avec } \delta = -\frac{\lambda_0 n_0}{n_0^2 - 1}\frac{dn}{d\lambda} \text{ et } \tau_0 = \frac{2e}{n}(n_0 - \frac{1}{n_0})$$

Par une étude plus poussée développée par *Goosman et al.* [70], on peut également obtenir l'expression de la phase φ de l'intensité lumineuse à la sortie du VISAR en fonction du temps, qui est nulle avant que la surface ne se mette en mouvement, ainsi que le déplacement en nombre de franges, F :

$$F = \frac{\varphi}{2\pi} = \frac{2(1+\delta)\tau_0 v(t)}{\lambda_0} \tag{1.26}$$

De manière pratique, pour les expériences, on définit la sensibilité du VISAR, s'exprimant habituellement en km.s^{-1}.frange^{-1}, par :

$$S = \frac{\lambda_0}{2(1+\delta)\tau_0} \tag{1.27}$$

On obtient alors de manière simple la vitesse de la surface réfléchissante dans le vide :

$$v_{vide}(t) = S.F(t) \tag{1.28}$$

Notons également que si le choc se propage dans un milieu transparent tel que le plastique, et donc que la vitesse est mesurée à travers ce milieu d'indice n, cet indice doit être pris en compte et la vitesse s'exprime alors :

$$v_n(t) = \frac{F.S(t)}{n} \tag{1.29}$$

D'autre part, lors de l'analyse des interférogrammes enregistrés à la sortie du Mach Zehnder par une caméra à balayage de fente, seul le décalage correspondant à une fraction de frange peut être mesuré. Pour lever l'ambigüité sur le nombre entier de franges décalées, il est alors nécessaire d'utiliser en parallèle deux dispositifs VISAR, avec des étalons aux sensibilités distinctes, c'est-à-dire d'épaisseurs différentes lorsqu'on utilise, comme dans notre cas, un matériau étalon identique.

Le diagnostic VISAR permet ainsi de suivre temporellement la vitesse instantanée du choc dans des matériaux transparents métallisés par ce dernier. Il permet également de fournir en parallèle une information sur la réflectivité des surfaces réfléchissantes étudiées. Il suffit pour cela d'étudier la luminosité des franges au cours du temps. Cette dernière propriété permet en outre de pouvoir mesurer des vitesses moyennes du choc dans certains matériaux transparents même si ce choc est trop faible pour permettre leur métallisation et suffisamment fort pour le rendre transparent. En effet, imaginons le cas d'une cible constituée d'un matériau métallique suivi d'une

fenêtre transparente, cas que l'on retrouvera notamment lors de nos études sur le fer. La luminosité des franges pourra être reliée au métal jusqu'à ce que le choc débouche dans la fenêtre, puis à la face arrière de la fenêtre jusqu'à ce que le choc débouche dans le vide. Les franges disparaîtront ensuite. Le diagnostic VISAR donnera donc accès au temps de transit du choc dans la fenêtre et par conséquent à la vitesse moyenne de ce choc dans cette dernière partie de l'échantillon.

Cette dernière information peut également être obtenue à l'aide d'un autre diagnostic optique que nous avons couplé lors de chaque expérience au diagnostic VISAR de manière à avoir deux informations indépendantes et vérifier la cohérence de nos mesures : il s'agit du diagnostic d'émission propre, appelé également SOP.

1.1.4.2 Le diagnostic SOP

La SOP, pour *Streak-Optical-Pyrometer*, est un diagnostic passif initialement développé pour des mesures de température. Il est simplement constitué d'un système optique réalisant l'image de la face arrière de la cible sur une caméra à balayage de fente. Nous avons vu précédemment qu'un choc chauffait la matière en la traversant. Cette augmentation soudaine de température est accompagnée d'une émission de lumière [208], émission propre à l'échantillon qui va pouvoir alors être suivie temporellement par ce diagnostic. Le but premier de ce diagnostic d'émission propre est donc de mesurer la distribution de luminance énergétique monochromatique issue de la face arrière de la cible au cours du temps. Avec une hypothèse de corps gris et en considérant $\varepsilon(\lambda)$ l'émissivité à la longueur d'onde λ, on peut déduire la température en utilisant la loi de Planck, qui relie la température d'un corps à sa lumière émise :

$$B(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda)\frac{2hc^2}{\lambda^5}\frac{1}{exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1} \tag{1.30}$$

Bien que sa mise en place soit relativement simple, la mesure absolue de température reste cependant fastidieuse car elle nécessite de connaître précisément les caractéristiques de transmission de toutes les optiques mais également de la caméra utilisée. Pour pallier ces difficultés, des méthodes plus subtiles peuvent être employées, en utilisant par exemple un matériau de référence dont l'émissivité est bien calibrée en température, ou en calibrant directement le système entier à l'aide d'une lampe surfacique dont la température est bien connue. Il est en outre nécessaire que la température de l'échantillon soit suffisamment élevée pour que l'émission devienne détectable par le système d'imagerie. Ce seuil minimal de température a été estimé dans notre cas à environ 5000K.

Comme expliqué précédemment, nous n'avons pas utilisé ce diagnostic pour des mesures absolues de température mais pour contrôler l'uniformité du choc et avoir accès au temps de transit du choc dans l'échantillon. Ceci est possible avec la géométrie des cibles décrites ci-dessus, constituées en face arrière d'un, voire plusieurs matériaux transparents. Le principe est simple et est schématisé sur la figure 1.12. Avant le temps t_i, aucune émissivité n'est mesurée car le matériau

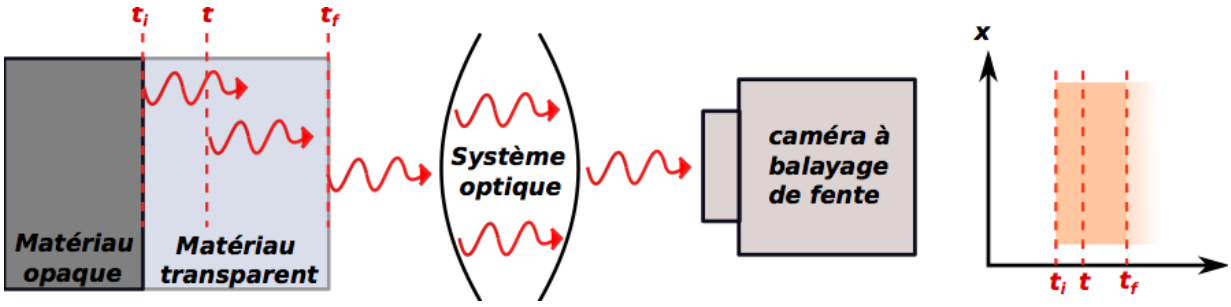


Figure 1.12: *Schéma de principe de la SOP : l'émission mesurée permet de remonter au temps de transit du choc et d'en déduire sa vitesse moyenne.*

est opaque à la lumière. Ce sera par exemple le cas du fer, du cuivre ou encore du carbone comme nous le verrons par la suite. A t_i, lorsque le choc débouche dans le matériau transparent, comme le plastique, le diamant ou le quartz, et à condition que ce dernier le reste et qu'il n'ait pas été préchauffé, le diagnostic enregistre alors du signal provenant directement du front de choc chauffant le matériau, ceci jusqu'au temps t_f. La différence entre ces deux instants nous donne alors directement le temps de transit du choc dans cette couche et par conséquent, moyennant de connaître précisément l'épaisseur du matériau en question, la vitesse moyenne du choc $\overline{U_s}$.

Les diagnostics VISAR et SOP permettent ainsi d'avoir accès expérimentalement à la vitesse du choc instantanée ou moyennée dans les matériaux étudiés, voire dans certains cas à la vitesse particulaire. Et ils offrent par conséquent la possibilité de remonter aux conditions hydrodynamiques de la matière dense et tiède créée grâce à la technique de choc laser par le biais des relations de Rankine-Hugoniot, moyennant la connaissance des équations d'état. Pour remonter à ces conditions de pression, température, densité, etc.... , on s'aidera tout au long de ces travaux d'un code d'hydrodynamique radiative 1D, le code MULTI, utilisé en routine dans les expériences de choc laser, à la fois pour analyser les expériences mais également pour dimensionner les cibles. Nous reviendrons plus précisément sur ce point dans les chapitres 3 et 5. Notons que la dimension 1D de ce code est suffisante compte tenu de la géométrie des cibles utilisées (multi-couches avec une épaisseur de l'ordre de la dizaine de microns) et des grandes dimensions de taches focales utilisées dans la majorité des cas ($\phi > 400\mu m$).

Jusqu'à aujourd'hui, la grande majorité des études réalisées sur la WDM se sont concentrées sur les mesures d'équations d'état, à l'aide notamment des deux diagnostics présentés ci-devant. Mais malheureusement, ces mesures ne permettent pas d'accéder directement aux modifications s'effectuant à l'échelle microscopique lorsqu'un système est soumis à de telles conditions de densité et de température et sont, par conséquent, moins contraignantes pour les méthodes théoriques. Nous avons donc décidé d'adopter une démarche différente afin d'obtenir une mesure directe des changements de phase et de l'évolution structurelle d'un matériau dans ces conditions. Nous avons donc utilisé ces diagnostics visibles en supposant les équations d'état des matériaux connues afin de remonter aux conditions hydrodynamiques atteintes expérimentalement et, en parallèle, nous

avons développé un autre type de diagnostic capable de pénétrer en profondeur cette matière dense et chaude afin de la sonder. Une solution pour répondre à ce dernier point consiste à utiliser une source très énergétique, comme une source de particules ou encore du rayonnement X. C'est cette dernière approche qui sera utilisée dans cette étude.

1.2 Sonder la WDM en laboratoire, le défi des rayons X

Dans la section précédente, nous avons vu comment recréer la WDM en laboratoire, à l'aide notamment de chocs générés à l'aide d'un laser de puissance, et comment il était possible de maitriser et caractériser expérimentalement les conditions hydrodynamiques atteintes avec des diagnostics optiques tels que le VISAR et la SOP. Nous avons également pu intuiter les limites de cette approche et la nécessité d'aller au-delà des équations d'état pour caractériser microscopiquement la matière dense et tiède. Dans cette section, nous allons nous intéresser aux solutions que peut apporter le rayonnement X afin de pallier ce manque d'information sur l'organisation structurelle de la matière, pourtant cruciale pour caler et tester la validité des modèles théoriques. Après avoir rapidement rappelé les différentes méthodes de génération de sources X en laboratoire et en insistant sur celles utilisées dans cette étude, à savoir les lasers intenses et brefs et les sources XFEL, nous nous intéresserons particulièrement aux deux diagnostics X développés lors de ces recherches, à savoir la spectroscopie d'absorption X et la diffraction X, ainsi qu'aux paramètres qu'ils permettent d'étudier.

1.2.1 Pénétrer la WDM : la nécessité de créer et d'utiliser des rayons X

1.2.1.1 Ce que nous apporte les diagnostics X

De par leur forte énergie, les rayons X sont capables de pénétrer la matière, même très dense, et c'est ce qui en fait leur principal atout. En traversant cette matière que l'on souhaite étudier, ils vont pouvoir interagir avec elle de différentes manières, qui sont résumées sur la figure 1.13.

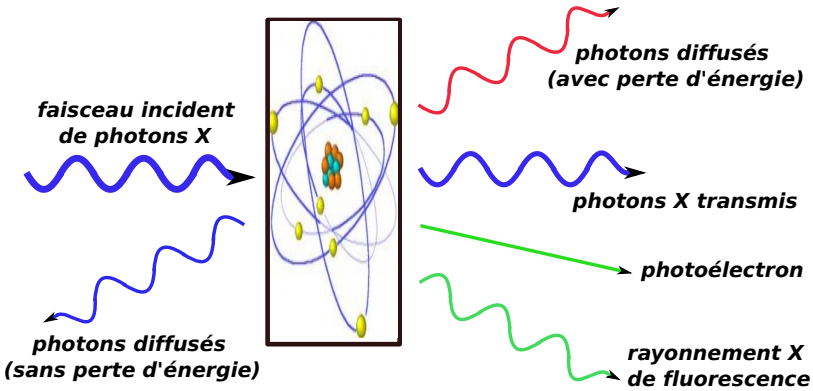


FIGURE 1.13: *Mécanismes d'interaction entre les rayons X et la matière.*

Lorsqu'ils pénètrent dans la matière, les rayons X peuvent être transmis sans changer de direction, être diffusés avec ou sans perte d'énergie ou être absorbés. Par ces différents phénomènes, leur intensité s'atténue alors au passage dans la matière, d'autant plus si leur énergie est faible et la densité du matériau importante. L'atténuation différentielle d'un faisceau de rayons X à travers différentes structures ou matériaux, à l'origine du contraste radiographique, peut déjà être source d'information. La radiographie X est en effet bien connue dans le domaine médical et est généralement utilisée pour détecter des porosités ou des fissures dans la matière dense. Dans notre domaine, elle peut par exemple permettre de mesurer la densité d'un matériau comprimé par un choc et semble être un diagnostic bien adapté à l'étude de la WDM. En effet, la loi d'atténuation des photons dans la matière relie directement la transmission I/I_0 du rayonnement X d'énergie E à la densité surfacique $\rho\overline{z}$ du matériau de numéro atomique Z :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu(E,Z).\rho\overline{z}} \tag{1.31}$$

où μ correspond au coefficient d'atténuation tabulé. Résolue temporellement, elle a notamment permis d'obtenir des informations précises sur la trajectoire du choc, sur le mouvement des interfaces ainsi que sur la croissance des instabilités hydrodynamiques [75, 162]. En revanche, la radiographie X ne permet pas d'obtenir d'information supplémentaire d'ordre microscopique, comme sur la structure ou sur les corrélations interatomiques.

Pour cela, on peut s'intéresser par exemple à la diffusion de ces rayons X, à savoir lorsque ces derniers sont transmis en changeant de direction. Cette diffusion peut avoir lieu avec ou sans perte d'énergie. Dans le premier cas, on parle de diffusion inélastique ou diffusion Compton, par contraste avec le terme de diffusion élastique. Lorsqu'un photon X est diffusé par la matière, sa détection peut en effet fournir de nombreuses informations sur la structure de cette dernière. Notamment lorsque le rayonnement incident n'interagit que faiblement avec le plasma ou, autrement dit, lorsque le faisceau sonde X ne modifie pas notablement l'état de l'échantillon à sonder, impliquant entre autres que le plasma soit quasiment transparent au faisceau sonde et que les interactions soient quasi-élastiques. Dans ce cas, la mesure de l'intensité des rayons X diffusés par un milieu désordonné selon différents angles peut par exemple permettre d'accéder à la structure atomique et aux corrélations sur de courtes distances présentes dans cette matière [115, 17]. Et en mesurant pour un angle donné le spectre résolu en énergie des rayons X diffusés, il est possible de remonter à la densité, aux températures électroniques et ioniques ainsi qu'à la structure par le biais d'un modèle [68, 108, 163, 16]. Ces méthodes sont plus connues sous le nom de diffusion Thomson X.

De plus, si le matériau étudié est ordonné, la diffusion des rayons X peut devenir cohérente, phénomène que l'on nomme diffraction X. Son utilisation permet de fournir des informations précises sur l'arrangement atomique de matériaux cristallins et a l'avantage de nécessiter des rayons X en plus faible quantité par comparaison à la diffusion. Comme nous le verrons dans la partie 3, cette technique développée dans cette thèse est très utile pour étudier les transitions solide - solide [93, 78], mais également les transitions d'un milieu ordonné vers un milieu désordonné, comme une transition solide - liquide [9].

Enfin, en plus d'être déviés, les rayons X peuvent également être absorbés par les atomes si leur énergie est suffisante pour éjecter un électron d'un atome de l'échantillon de la couche électronique qu'il occupait. Cet effet est nommé effet photoélectrique. Nous verrons que l'analyse de l'absorption X de la matière près de ces seuils d'absorption permet de fournir des informations sur l'ordre local de cette matière, tant sur sa structure ionique que sur sa structure électronique.

Ce sont donc ces deux derniers diagnostics qui ont été utilisés lors de ces travaux et qui seront développés plus en détail dans la section suivante. Mais avant de pouvoir les utiliser, il faut être capable de développer des sources X intenses et brèves en laboratoire. Intéressons-nous donc tout d'abord aux différentes possibilités qui s'offrent à nous afin de générer cette source X en parallèle de la WDM.

1.2.1.2 Créer une source X brève en laboratoire

Dans toutes nos expériences, la matière dense et tiède sera créée à l'aide d'un choc généré par une impulsion laser d'une durée proche de la nanoseconde. Et l'on utilisera une source X indépendante afin de sonder microscopiquement cette matière : cela revient à réaliser une expérience de type pompe-sonde. Or, si l'on souhaite sonder un état choqué ou étudier la dynamique de cette matière, il faut alors être capable de le faire dans un laps de temps très court afin d'éviter d'intégrer temporellement un grand nombre d'états hydrodynamiques différents. Typiquement, nous verrons que l'on est capable de comprimer un échantillon de manière stable au-delà de la centaine de picoseconde avec une géométrie de cible bien choisie. Il est donc nécessaire, pour réaliser des instantanés du plasma, d'utiliser des sources très brèves, de l'ordre de la picoseconde, afin d'éviter tout problème de gradient temporel. Ces sources seront synchronisées avec la pompe nanoseconde et déplacées temporellement afin de sonder différents états.

Plusieurs types de source X sont alors envisageables pour répondre à ce problème. On peut citer par exemple les sources XFEL, les sources issues de plasmas chauds créées par une impulsion laser ultra-courte, les sources bétatron issues de l'interaction d'un laser intense et ultra-bref avec un jet de gaz [166], ou encore les sources harmoniques basées sur l'interaction non linéaire d'un laser avec un milieu gazeux ou à la surface d'un solide [168]. Les deux dernières sources citées étant encore en cours de développement et délivrant aujourd'hui des intensités trop faibles pour nos applications, nous avons utilisé les deux premières techniques, que l'on développe ci-après.

Les sources X créées par impulsions laser brèves

Lorsque l'on souhaite réaliser des expériences de type pompe-sonde avec pour pompe un laser de puissance nanoseconde, les sources X les plus naturelles à utiliser sont sans doute celles que l'on peut créer également avec un autre laser de puissance puisque les grandes installations laser disposent généralement de plusieurs lasers, nanosecondes, picosecondes voir sub-picosecondes et qu'il est relativement facile de les synchroniser. Ceci est notamment le cas sur des installations LULI / PICO 2000 et JLF. Dans notre cas, intéressons nous à l'interaction d'une impulsion intense

et brève, de l'ordre de la picoseconde avec une cible solide afin de créer une source X de largeur temporelle similaire.

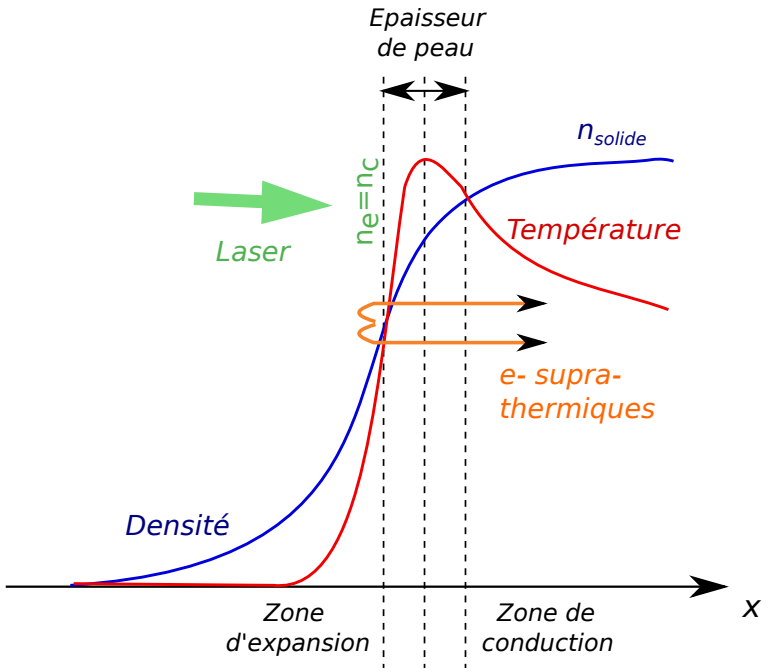


Figure 1.14: *Profils de densité et de température d'un plasma obtenu par l'interaction d'une cible solide et d'un laser sub-picoseconde.*

Nous avons vu, dans la section 1.1.2, que lorsqu'une impulsion laser intense frappe une cible solide, un plasma chaud et dense est créé en face avant de cette cible et que l'énergie du laser est déposée par différents processus jusqu'à la densité critique, définie par la relation 1.3. Si cette impulsion est très brève, de l'ordre de la picoseconde voire moins, et si elle n'est pas précédée par une pré-impulsion trop importante (c'est notamment le cas lorsque cette dernière est doublée en fréquence), le gradient de densité créé peut être très raide, comme présenté sur la figure 1.14. De plus, les températures atteintes peuvent être très élevées, notamment au niveau de l'épaisseur de peau, zone sur laquelle le laser est amorti. Nous avons notamment vu qu'avec un laser nanoseconde, l'absorption collisionnelle était largement prédominante par rapport aux mécanismes d'absorption induisant l'accélération d'électrons supra-thermiques, comme l'absorption résonnante, l'absorption par effet de peau anormal, la force pondéromotrice $\mathbf{J} \times \mathbf{B}$ ou encore le chauffage d'écrantage, ou *vacuum heating* [125, 162]. Ce qui n'est plus le cas avec un laser picoseconde si l'on considère la relation 1.7, la fraction d'énergie laser convertie en ces électrons supra-thermiques étant proportionnelle à $(I\lambda^2)^{3/4}$ [207]. Deux zones se dégagent alors, comme présenté sur la figure 1.15, dans lesquelles des processus radiatifs différents vont avoir lieu et qui dépendent des profils de densité et de température : une zone très chaude et dense à l'avant de la cible, de faible épaisseur, et une zone solide tiède voire froide plus en profondeur dans laquelle se propagent les électrons supra-thermiques.

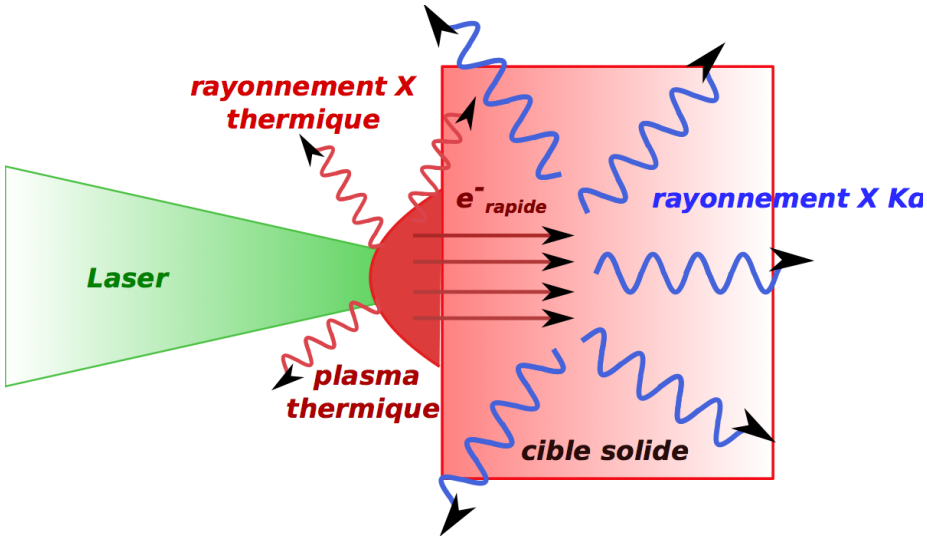


FIGURE 1.15: *Les différents processus radiatifs survenant lors de l'interaction d'une impulsion laser brève avec une cible solide.*

Emission induite par les électrons supra-thermiques

Commençons par décrire un processus pouvant se produire en présence d'électrons supra-thermiques et intéressant dans le cadre de ces études : l'émission de rayonnement Kα. Ces électrons, en se propageant dans la cible solide, peuvent transférer une partie de leur énergie cinétique aux atomes du milieu lors de collisions atome-électron, et ce par différents mécanismes [156]. Parmi ces mécanismes, il existe en particulier l'ionisation collisionnelle de la couche K, la plus proche du noyau. Pour que ce mécanisme puisse avoir lieu, il suffit que l'électron incident ait une énergie supérieure au seuil d'ionisation de cette couche K. Dans ce cas favorable, un électron de la couche K peut être arraché, créant ainsi une lacune à l'intérieur de l'atome, qui se retrouve dans un état instable. Pour stabiliser cet état, un électron des couches externes doit alors combler cette lacune. En contrepartie, l'énergie de liaison libérée dans ce processus est soit émise sous forme de photon X (désexcitation radiative), soit transférée à un autre électron de l'atome qui est alors expulsé (effet Auger). C'est le premier effet qui nous intéressera, la transition Kα (2p-1s) étant la plus probable et donnant lieu par conséquent à l'émission la plus intense. Ce processus d'émission Kα par le passage d'un électron énergétique est représenté sur la figure 1.16 et sa durée d'émission correspond à celle du laser, soit de l'ordre de la picoseconde [59]. Ce type de source X, monochromatique puisqu'associé à une transition atomique, sera alors bien adapté à des diagnostics nécessitant de travailler à une énergie bien définie afin d'éviter toute imprécision due à une dispersion énergétique. Comme nous le verrons, c'est notamment le cas des diagnostics de diffraction et diffusion X. Notons également que ces électrons rapides peuvent être à l'origine d'autres transitions, de type libre-libre, à savoir qu'un électron libre passant près d'un ion peut perdre de l'énergie cinétique et créer un

rayonnement de fond continu, appelé émission Bremsstrahlung et qui risque de provoquer du bruit expérimental.

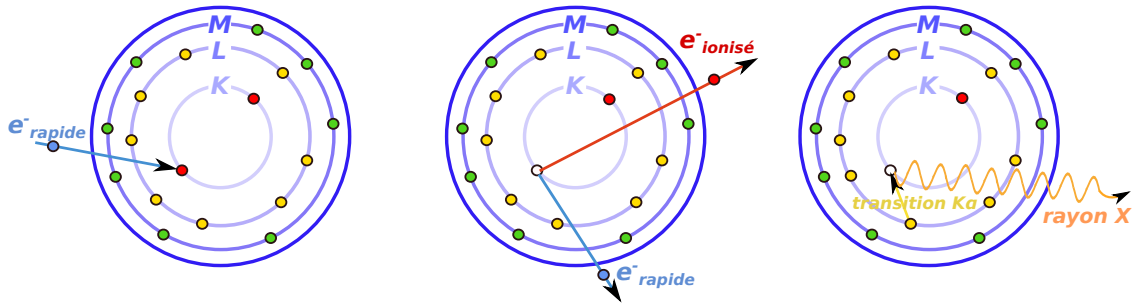


Figure 1.16: *Mécanisme de génération du rayonnement Kα : un électron supra-thermique arrache un électron en couche interne K ; la lacune créée est alors comblée par un électron de la couche L, entrainant la génération d'un photon X.*

Emission thermique

D'autre part, en face avant de la cible, là où le plasma est dense et surtout très chaud, l'ensemble des processus radiatifs est possible. Certains sont cependant prépondérants : il s'agit des transitions liées-liées. Ces transitions entrainent de l'émission de raies associées aux configurations électroniques particulières qui sont fortement corrélées à la température électronique du plasma ainsi qu'à son état d'ionisation. D'ailleurs, les caractéristiques de ces raies sont sources d'informations précieuses sur la densité et la température moyenne du plasma thermique [72]. Mais de l'émission Bremsstralhung liée aux électrons thermiques du plasma chaud est également présente. Un spectre d'émission d'un plasma chaud créé grâce à une impulsion laser brève est donc composé à la fois d'un fond continu et de raies d'émission.

Cette émission thermique étant constituée d'un grand nombre de raies, comme présenté sur la figure 1.17, elle n'est pas forcément bien adaptée à des diagnostics nécessitant une source très fine spectralement, comme ceux évoqués précédemment. En revanche, certaines applications nécessitent à l'inverse l'utilisation de sources X possédant une intensité élevée et relativement constante sur une large plage spectrale. C'est par exemple le cas de la spectroscopie d'absorption X que nous détaillerons après et qui exige généralement l'utilisation d'une source large bande d'une centaine d'eV. Pour cela, on peut noter sur la figure 1.17 que les raies d'émission L et M sont plus nombreuses et resserrées que celles de la couche K, du fait du nombre plus important de niveaux correspondants à ces transitions et de leur proximité en énergie, et qu'elles sont également très intenses. Elles constituent donc une option très intéressante pour obtenir une source X large bande. Comme nous le verrons ci-après, le flanc K du Silicium que l'on souhaitera étudier par spectroscopie d'absorption est situé à 1,85 keV environ. La même figure 1.17 nous montre qu'un plasma chaud d'aluminium n'est pas une bonne solution, puisque les raies d'émission K sont trop fines, trop espacées et le fond n'est pas assez intense. Il faudrait alors des raies d'émission M voire

N à cette énergie. Or, la position de ces raies dépend du numéro atomique de l'élément constituant le plasma chaud en plus de son état d'ionisation, sa densité influençant leur largeur. Il suffit donc d'utiliser un matériau plus lourd pour obtenir ce type d'émission à quelques keV, comme c'est par exemple le cas de l'erbium.

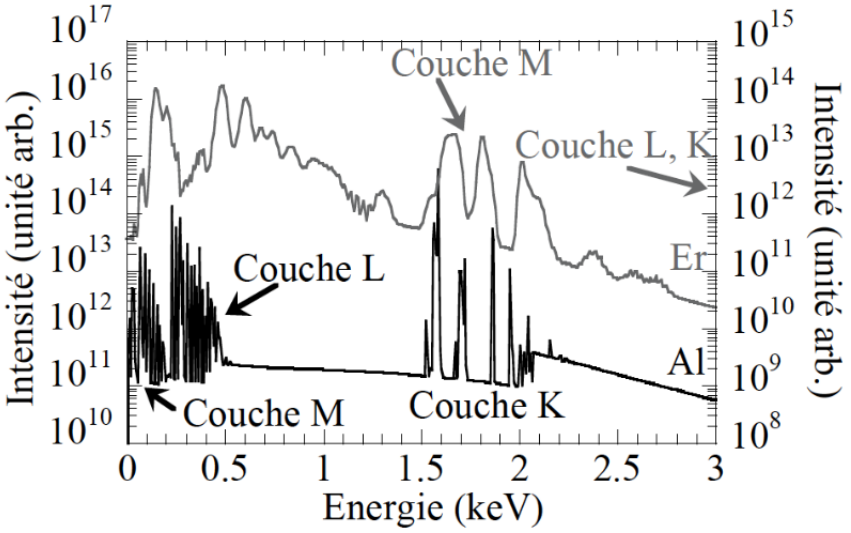


FIGURE 1.17: *Comparaison des spectres d'émission de plasma d'Aluminium (Z = 13) et d'Erbium (Z = 68), obtenus avec le code Averroes - Transpec, pour T_e = 400 eV et $N_e = N_c = 1{,}7.10^{21}$ e^-/cm^3*[76].

Les sources X créées par un laser à électrons libres

D'autres sources sont actuellement construites et développées afin de produire du rayonnements X bref et de plus en plus intense. C'est notamment le cas des lasers à électrons libres dont l'utilisation remporte aujourd'hui un franc succès. Contrairement aux lasers « conventionnels » qui utilisent des atomes ou molécules excités pour amplifier la lumière, ces lasers de type XFEL utilisent un faisceau d'électrons de haute énergie comme milieu amplificateur. Comme schématisé sur la figure 1.18, des électrons sont accélérés par un accélérateur linéaire puis traversent un onduleur, qui n'est autre qu'une série d'aimants dont les pôles sont inversés et où règne un champ magnétique spatialement périodique. Sous l'action de cette succession d'aimants, ces électrons oscillent et émettent alors de la lumière similaire à du rayonnement synchrotron. L'absence de cavité, comme dans un laser classique, est contournée en faisant fonctionner ces lasers en régime d'amplification de l'émission spontanée (SASE Self-Amplified Spontaneous Emission [54]). Les émissions spontanées, aléatoires, émises au début du milieu à gain sont amplifiées en un seul passage, ce qui nécessite d'utiliser des milieux à gain très longs. D'autant plus longs que l'énergie des photons désirée est élevée car la longueur d'onde qui est rayonnée dépend de l'énergie des électrons, de la période de l'onduleur et du champ magnétique appliqué. Ce phénomène, dans sa globalité, nécessite donc des onduleurs de plus d'une centaine de mètres de long. Ce type de

machine est extrêmement couteuse et il n'existe à l'heure actuelle que trois laser X à électrons libres dans le monde capables de créer des X durs : LCLS aux Etats-Unis, SACLA au Japon et le futur XFEL européen à Hambourg.

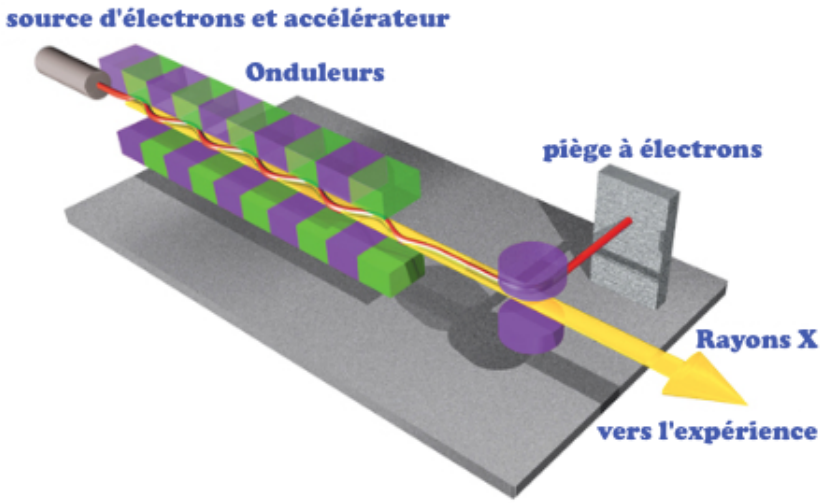


Figure 1.18: *Principe de fonctionnement des lasers X à électrons libres : Un paquet d'électrons est accéléré de manière relativiste et émet un rayonnement synchrotron dans l'onduleur, rayonnement qui est amplifié par émission spontanée le long de ce dernier.*

Elles sont capables de produire des impulsions de rayonnement X mono-énergétique (jusqu'à 20 keV), de courte durée (10-200 fs) et de forte brillance ($> 10^{12\text{-}13}$ photons par impulsion), et ce à haute cadence (kHz) [53]. Du fait de sa monochromaticité et de son intensité très élevée, cette source X est très bien adaptée à la diffraction/diffusion X. Néanmoins, il est également possible de l'utiliser de manière subtile pour réaliser de la spectroscopie d'absorption, comme nous le verrons dans le chapitre 5. Ces sources apparaissent donc extrêmement intéressantes mais elles sont souvent limitées par la synchronisation avec des faisceaux pompes, de type laser en général. D'autant que ces différentes sources possèdent le plus souvent des cadences de tir bien différentes. Cependant, c'est ce type de source que nous avons eu la chance de pouvoir utiliser afin d'étudier l'évolution du flanc K du fer dense et tiède au LCLS à Stanford. Ce laboratoire possède en effet depuis peu une salle d'expérience appelée MEC, pour *Matter in Extreme Conditions*, qui dispose de son propre laser nanoseconde multi-joules qu'il est possible de coupler à la source XFEL afin de réaliser des expériences de type pompe-sonde.

Etudions désormais plus en détail les deux techniques utilisant ces rayons X qui ont été utilisé lors de ces travaux, à savoir la spectroscopie d'absorption X près des seuils et la diffraction X, en commençant par cette dernière.

1.2.2 La diffraction X

1.2.2.1 Principe de la diffusion X cohérente

Nous avons entraperçu précédemment que les rayons X interagissaient avec le nuage électronique des atomes et que parmi les interactions possibles, ils pouvaient être diffusés de manière élastique. Lors de cette diffusion, les rayons X rebondissent simplement sur le nuage électronique et sont diffusés dans toutes les directions de l'espace, en gardant la même énergie et la même longueur d'onde. Ce phénomène peut être décrit de la manière suivante et est schématisé sur la figure 1.19 : les ondes électromagnétiques mettent en mouvement le nuage électronique par rapport au noyau de l'atome, créant alors un dipôle vibrant qui rayonne lui-même des ondes de même fréquence à la manière d'une antenne.

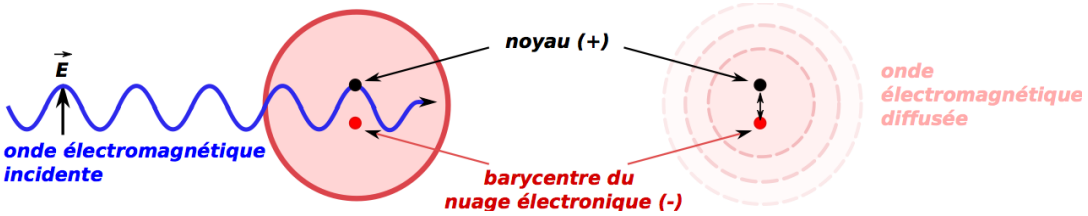


FIGURE 1.19: *La diffusion élastique vue par le modèle du dipôle vibrant*

Ainsi, lorsque les rayons X frappent un morceau de matière, ils peuvent être diffusés par chacun des atomes de la cible de cette manière et interférer entre eux. Si les atomes sont désordonnés, cela donne lieu à de la diffusion non cohérente qui peut être étudiée par des diagnostics de type Thomson X. Au contraire, si les atomes sont ordonnés, c'est-à-dire placés à des intervalles réguliers, ce qui est caractéristique des milieux cristallins, comme la longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, les ondes diffusées peuvent alors s'additionner et donner lieu à des interférences constructrices dans certaines directions ou s'annuler et engendrer des interférences destructrices dans d'autres. Ce sont ces interférences d'ondes diffusées que l'on appelle phénomène de diffraction et qui sont représentées sur la figure 1.20. Ce phénomène fut découvert par Max von Laue [51], qui reçut le Prix Nobel en 1914, et longuement étudié par sir William Henry Bragg et son fils sir William Lawrence Bragg, qui se partagèrent également ce prix l'année suivante.

Ce sont notamment ces deux physiciens qui énoncèrent la loi permettant de calculer de manière simple les directions selon lesquelles les interférences sont constructives et où se retrouvent par conséquent les pics du diffractogramme. En traçant des plans imaginaires parallèles passant par les atomes comme sur la figure 1.20 et en appelant d la distance entre ces plans, alors la loi de Bragg nous dit que les interférences des ondes diffusées sont constructives lorsque :

$$sin(\theta) = \frac{n\lambda}{2d} \tag{1.32}$$

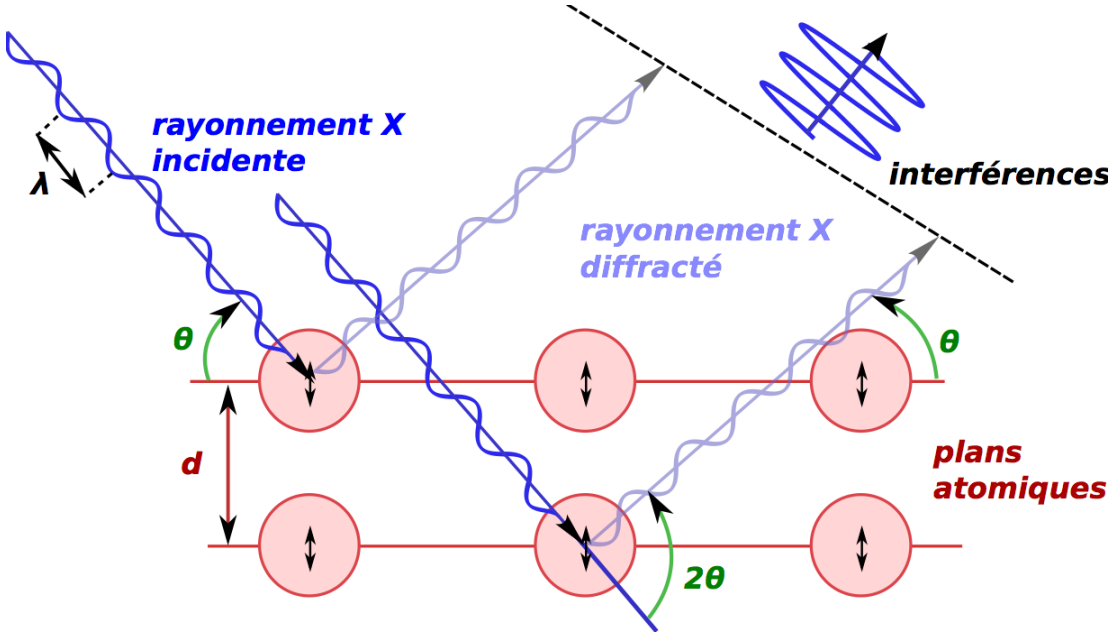


Figure 1.20: *Le phénomène de diffraction : interférence entre les ondes diffusées. Les directions selon lesquelles les interférences sont constructives sont données par la loi de Bragg.*

avec ϑ le demi-angle de la déviation, n un nombre entier appelé ordre de diffraction et λ la longueur d'onde des rayons X.

Il est intéressant de remarquer que ces angles de déviation sont alors directement caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline puisque liés à la distance entre les différents plans atomiques. Et qu'il existe une relation unique entre la déviation 2θ et la distance interréticulaire d si l'on ne considère qu'un ordre de diffraction. Un signal sera par conséquent présent en 2θ s'il existe, dans le cristal, des plans atomiques parallèles espacés d'une distance $d = \lambda/(2.\sin\theta)$. En considérant un faisceau monochromatique, ce qui sera le cas dans nos expériences, on peut donc en déduire qu'un pic sur un diffractogramme permet la mesure d'une distance d entre deux plans atomiques. Sans entrer dans des détails cristallographiques, notons que ces plans peuvent être repérés par les indices de Miller {hkl} afin de les orienter dans l'espace et que l'on peut ainsi indexer les pics de diffraction selon ces indices.

1.2.2.2 Un diagnostic intéressant pour l'étude des transitions de phase

La diffraction X est donc sensible à la distance entre les différents plans atomiques d'un cristal, mais également à leur orientation. Elle est par conséquent intéressante à utiliser pour caractériser la structure ionique d'un matériau cristallin mais également pour étudier tout type de modification structurelle tels que la compression ou la dilatation des mailles cristallines, ou encore les changements de phase solide-solide. En effet, prenons l'exemple du fer qui nous intéresse et dont le principe de son étude par diffraction X est résumé sur la figure 1.21. Dans son état standard, le fer est un solide cristallin de structure cubique centré (bcc) dont le paramètre de maille a vaut

2,866 Angström. Sa phase est alors appelée phase α, représentée à droite par la maille élémentaire verte. Si l'on envoie un faisceau de rayonnement X de longueur d'onde 1,937 Angström, celui-ci se diffractera sous plusieurs angles 2θ respectant la loi de Bragg et notamment sur le plan indexé (011) à 57° environ. Dès lors, si l'on comprime le fer, le paramètre de maille diminue et entraîne un décalage de ce signal vers des angles plus élevés jusqu'à ce que la maille de fer change et prenne une structure hexagonale (hcp). On appelle ce réarrangement cristallin la transition de phase allotropique $\alpha - \varepsilon$. La nouvelle phase cristalline ε est représentée en bleu. L'apparition de cette nouvelle phase s'accompagne sur le diffractogramme de trois nouveaux pics de diffraction sur la plage angulaire d'étude de par diffraction des rayons X sur trois plans cristallins différents. De la même façon que précédemment, en comprimant davantage cette phase, les paramètres de maille a et c diminuent, entrainant un décalage angulaire des pics de diffraction. Leur position permet de repérer en premier lieu la phase sous laquelle se trouve le fer, mais également d'en déduire directement le volume de sa maille et immédiatement sa densité.

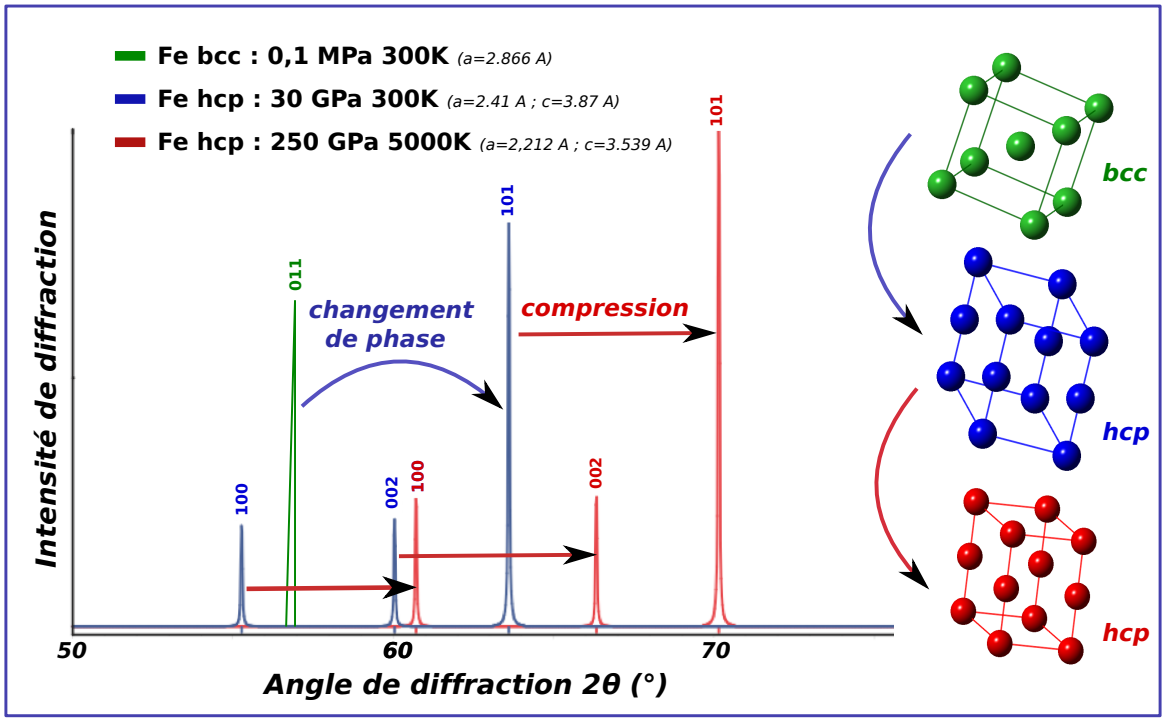


FIGURE 1.21: *Etude de la compression et des changements de phase du fer par diffraction résolue en angle, la source X ayant une énergie de 6,4 keV correspondant à l'émission Kα du fer. La maille cristalline (bcc) du fer froid engendre un signal de diffraction à 57° (vert). En comprimant le fer au-delà de la dizaine de GPa, sa structure cristalline change en une structure (hcp), engendrant de nouveaux pics de diffraction (bleu). Si l'on comprime davantage cette maille hcp, les distances interréticulaires diminuent, entrainant un décalage angulaire des pics de diffraction.*

L'analyse d'un diffractogramme est donc relativement directe. Notons toutefois que le schéma représenté sur la figure 1.21 reste très simplifié et qu'il ne tient compte en aucune manière de la largeur des pics de diffraction, qui dépendent à la fois de la monochromaticité de la source,

de sa taille mais également dans notre cas de la résolution des spectromètres.

De plus, bien qu'elle ne soit pas adaptée à l'étude de matériaux désordonnés tels qu'on les retrouve rapidement dans le régime de la WDM, la diffraction X peut permettre théoriquement d'étudier des transitions d'un milieu structuré vers un milieu désordonné [175]. La fusion du fer est par exemple depuis longtemps étudiée sur synchrotron grâce à la diffraction X, et ce de manière précise mais à des pressions encore relativement faibles [9]. Elle n'a cependant encore jamais été étudiée à l'aide de cette technique lors d'expériences laser. L'intégralité des expériences de diffraction X sur ces installations a été réalisée avec des détecteurs de type Image Plate (IP) afin de récupérer du signal sur deux dimensions mais l'analyse des diffractogrammes n'a jamais permis de dépasser les quelques dizaines de GPa [93, 78, 84]. Afin de collecter du signal diffracté par des cibles de fer, tout en nous donnant la possibilité d'étudier la diffusion de son liquide, nous avons décidé d'utiliser des spectromètres X résolus en angle, utilisés habituellement comme diagnostics de diffusion Thomson X. L'utilisation d'un cristal analyseur permet en effet d'enlever la contribution des diffusions inélastiques et de se concentrer sur la diffusion/diffraction élastique.

1.2.3 La spectroscopie d'absorption X

1.2.3.1 Quelles sont les caractéristiques d'un spectre d'absorption X ?

Intéressons nous désormais à la spectroscopie d'absorption X, diagnostic que nous avons mis en place à la fois pour l'étude du SiO_2 et du fer. Historiquement, c'est en 1913 que Maurice de Broglie, en étudiant l'absorption de certains matériaux, constata des sauts de celle-ci en faisant varier l'énergie d'un faisceau de rayons X, sauts qu'il attribua à des transitions d'électrons de cœur vers des couches libres ou le continuum [36]. Et c'est en 1920, grâce à des expériences plus précises, que Fricke [63] et Hertz [82] montrèrent qu'à ces sauts se superposaient des oscillations qui furent attribuées par Kronig en 1931 à la diffusion du photo-électron par l'environnement atomique [105]. Ce sont ces sauts, associés aux oscillations appelées XAFS (*X-Ray Absorption Fine Structure*), qui nous intéresseront tout particulièrement car ils vont nous permettre, comme nous allons le voir, d'aller sonder la structure locale de la matière, à la fois ionique et électronique, sans que celle-ci soit nécessairement de nature cristalline.

Le principe de la mesure d'un spectre d'absorption X est très simple : il s'agit de soumettre le matériau d'étude à un rayonnement X dont le spectre est bien connu et suffisamment large en énergie et de récupérer le signal transmis à l'aide par exemple d'un spectromètre X. Le rapport du spectre mesuré en sortie sur le spectre incident nous donne alors un spectre d'absorption X de ce matériau, comme nous le verrons dans le chapitre 3. Son interprétation est en revanche souvent beaucoup plus compliquée et dépend fortement de l'état de la matière sondée. En effet, l'absorption d'un photon X d'énergie $E = h\nu$ a pour effet d'exciter un électron situé sur un niveau initial interne d'énergie E_i vers un état final d'énergie E_f. Si l'état électronique initial est connu, alors l'absorption de ce photon nous donne une information sur l'état électronique final. Et celui-ci peut être de différentes natures selon que l'on sonde un solide, un plasma chaud ou encore la

WDM, comme l'illustre la figure 1.22. Il peut s'agir d'un état lié, d'un état du continuum, d'un état complexe influencé par les atomes voisins voire par la structure plus globale de la matière.

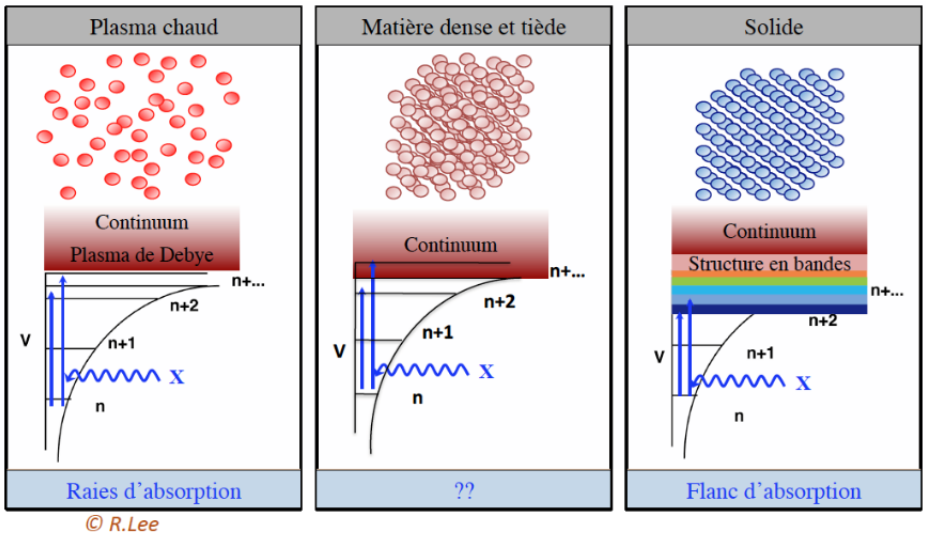


FIGURE 1.22: *Spectroscopie d'absorption X pour différents états de la matière allant du solide au plasma chaud*

De manière générale, l'absorption d'un matériau dans son ensemble diminue avec l'énergie E des photons X incidents (voir figure 1.23), et le coefficient d'absorption μ tel que défini par la loi de Beer-Lambert $I = I_0 e^{-\mu z}$, avec I_0 l'intensité du rayonnement X incident et z l'épaisseur de matière traversée, peut être estimé par la loi suivante [132] :

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{AE^3} \tag{1.33}$$

avec ρ la densité de l'échantillon, Z son numéro atomique et A sa masse atomique.

De plus, comme l'a observé Maurice de Broglie, un spectre d'absorption présente des structures raides à certaines énergies, appelées flancs d'absorption, qui correspondent à l'éjection d'un électron d'une couche atomique interne vers le continuum. Cet effet est nommé effet photoélectrique et suivant l'orbitale qu'occupait l'électron, on parlera de seuil K (pour le nombre quantique n=1), L (n=2), ... Notons d'ores et déjà que ces énergies sont spécifiques à une espèce atomique donnée et qu'il sera alors possible de mesurer spécifiquement, dans le cas du SiO_2 par exemple, le flanc d'un atome de silicium ou d'oxygène et par conséquent, comme nous le verrons, son environnement.

En plus de ces flancs, apparaissent d'autres structures spécifiques aux différentes natures des états sondés.

Pour un plasma chaud et peu dense, de nombreuses raies d'absorption sont présentes, correspondant aux processus de transition entre deux états liés et témoignant de l'état d'ionisation

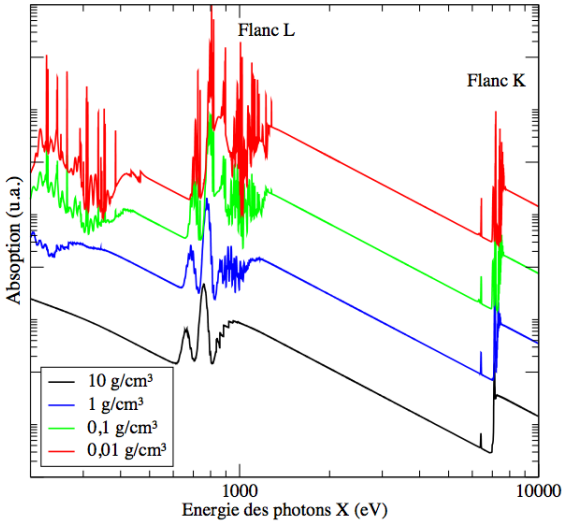


Figure 1.23: *Spectres d'absorption X du fer chauffé à 100eV calculés avec le code d'opacité FLY-CHK pour différentes densités : sur une large plage spectrale, le plasma dense est principalement caractérisé par les flancs d'absorption ; en revanche, le spectre d'un plasma peu dense contient un grand nombre de raies.*

et par conséquent de la température du plasma, comme l'illustre la figure 1.23. Les caractéristiques de ces raies, notamment leurs intensités, leurs rapports ainsi que leurs largeurs, s'avèrent très intéressantes pour l'étude de ces plasmas et peuvent fournir des informations sur leur température, leur densité et leur état d'ionisation [157, 42]. Ceci permettant en autre de valider des codes d'opacité, extrêmement importants pour la physique de la FCI et l'astrophysique.

En revanche, dans le cas d'un solide, le spectre d'absorption ne présente pas de raie car ses orbitales de valence ne sont plus des niveaux discrets mais constituent une structure de bandes puisque les électrons libres sont dégénérés du fait de la forte densité et délocalisés. Les flancs correspondent alors à des transitions entre des niveaux atomiques profonds vers des bandes vides ou partiellement occupées. Il en va de même pour un plasma suffisamment dense pour que les corrélations ions-ions restent élevées, comme on peut le retrouver dans la WDM : son continuum ne correspond pas à un ensemble d'états libres mais conserve une structure de bandes dépendant du matériau, de la densité et de la température, sans toutefois conserver de symétrie associée à la structure cristalline.

Dans ces derniers cas, les bandes de valence sont donc sensibles à l'environnement local et cette sensibilité se traduit par une structure caractéristique oscillante après le flanc qu'ont mis en évidence les expériences de Fricke et Hertz et qu'il est alors très intéressant d'étudier.

1.2.3.2 La spectroscopie d'absorption X près des seuils

En soit, le seuil d'absorption lui-même est déjà fournisseur d'informations importantes sur le milieu absorbant. A titre d'exemple, dans un métal « simple » comme l'aluminium, si les

électrons peuvent être considérés comme dégénérés, la pente de ce seuil permet de retrouver la température du milieu en utilisant le modèle de Fermi-Dirac, comme l'ont montré de récentes études menées sur ce matériau [25].

De manière simple, on peut comprendre les structures oscillantes qui apparaissent après le flanc d'absorption comme résultant d'un phénomène d'interférence et l'absorption du rayonnement X peut en quelque sorte être perçue comme une expérience de diffusion des électrons. En effet, par l'effet photo-électrique, un électron est éjecté d'une couche profonde de son atome, que l'on nommera absorbeur, vers le continuum si l'énergie X apportée est supérieure au seuil de photoionisation E_0. Dans le cas d'un atome isolé, comme il est présenté en bleu sur la figure 1.24, le coefficient d'absorption reste monotone : le flanc est net et l'absorption diminue alors de manière lisse au-delà de ce seuil. En revanche, si l'atome n'est plus isolé et que le milieu est relativement dense, l'électron peut alors être diffusé par l'environnement de l'atome absorbeur, c'est-à-dire par un voire plusieurs atomes voisins selon son énergie cinétique, et par conséquent interférer avec lui-même. Ces interférences se traduisent sur le coefficient d'absorption par la présence d'oscillations, appelées oscillations de Kronig, qui s'étendent sur plusieurs centaines d'électron-volts après le seuil. Ce cas est présenté en rouge sur la même figure 1.24. Lorsque l'énergie du photo-électron est relativement faible, typiquement en dessous de 50 eV, il subit des diffusions multiples sur différents atomes et la partie du spectre correspondante se nomme le XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*). S'il possède une énergie plus élevée, la diffusion simple, ou rétro-diffusion, devient dominante et on parle alors d'EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*).

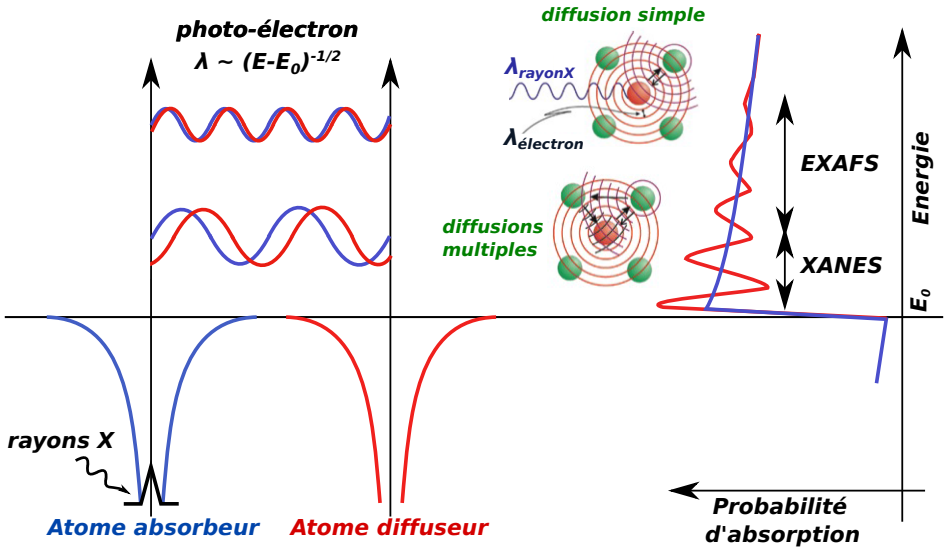


FIGURE 1.24: *Principe de la spectroscopie d'absorption fine : le photo-électron peut être diffusé sur les atomes voisins puis peut retourner vers l'atome absorbant, modulant alors l'amplitude de la fonction d'onde du photon-électron*

D'une manière plus formelle, si l'on souhaite décrire ce processus photoélectrique, on doit calculer la section efficace d'absorption $\sigma(\hbar, \omega)$. Dans le cadre de l'approximation dipolaire, en

considérant un atome isolé, celle-ci relie l'état lié initial $\mid i >$ à l'état libre final $\mid f >$ par la règle d'or de Fermi :

$$\sigma(\hbar,\omega) = Cte.\sum_{i,f}(< i \mid \overrightarrow{E}.(e\vec{r}) \mid f >)^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \tag{1.34}$$

où $\overrightarrow{E}.(e\vec{r})$ représente l'énergie du dipôle dans le champ électrique $\overrightarrow{E}$ du photon et $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$ la fonction de Dirac indiquant la conservation de l'énergie du système, E_i étant l'énergie initiale et E_f l'énergie finale de l'atome dans l'état excité.

L'état initial à considérer dépend du flanc que l'on souhaite étudier. Par exemple, dans le cas de l'étude du flanc K, on considèrera le niveau de coeur 1s. Quant à l'état final, il doit inclure la présence du trou profond laissé vacant par l'émission du photo-électron et constitue la partie non triviale à calculer. Les états initiaux et finaux doivent également suivre les règles de sélections habituelles régissant les transitions possibles. Si l'état initial correspond à l'orbitale 1s, seuls les états p, l±1, peuvent être atteints par le photoélectron.

Si l'on considère désormais un plasma peu dense, l'atome absorbant est entouré d'ions dans un bain d'électrons libres. Si ces derniers sont dégénérés, c'est-à-dire s'ils suivent une distribution de Fermi-Dirac, l'expression de la section efficace globale de photoionisation peut s'exprimer comme suit :

$$\sigma(\hbar,\omega) = Cte.\hbar\omega \left| < i \mid \overrightarrow{E}.(e\vec{r}) \mid f > \right|^2 D_l(1 - f(E)) \tag{1.35}$$

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

$$1 - f(E) = 1 - \frac{1}{1 + exp[(E - \mu(\rho, T_e))/k_B T_e]} \tag{1.36}$$

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 toute la suite, nous ne distinguerons pas l'énergie de Fermi du potentiel chimique, en considérant $\mu(\rho, T_e) \equiv E_F(\rho, T_e)$.

Lorsque l'énergie cinétique du photo-électron est relativement élevée ($\gtrsim$50eV), c'est-à-dire lorsque la longueur de de Broglie de ce dernier devient comparable aux distances interatomiques, l'absorption est clairement un processus à un seul électron et il devient possible d'analyser le spectre EXAFS par une théorie de courte portée, monoélectronique et monodiffraction. Pour cela, en notant σ_0 la section efficace d'absorption correspondant à l'atome isolé, il est pratique d'introduire une absorption normalisée $\chi(E)$ qui va permettre de décrire les oscillations :

$$\sigma(E) = \sigma_0(E)\,(1 - \chi(E)) \tag{1.37}$$

Avec ces hypothèses, cette absorption se développe alors en fonction du vecteur d'onde k du photo-électron ($k = \sqrt{2m_e(E - E_0)/h^2}$) de la manière suivante [167] :

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) S_0^2}{k R_j^2} e^{-2k^2\sigma_j^2} e^{\frac{-2R_j}{\lambda(k)}} sin\left(2kR_j + \delta_j(k)\right) \tag{1.38}$$

avec N_j le nombre de coordination, soit le nombre de diffuseurs de type j, f_j l'amplitude diffusée, S_0 un facteur d'amplitude, R_j la distance interatomique, σ_j les fluctuations statistiques sur la distance R_j, ou facteur de Debye-Waller, $\lambda(k)$ le libre parcours moyen du photo-électron et δ_j son déphasage total. Cette formule nous montre que l'EXAFS est riche d'informations sur la structure du milieu sondé. Une analyse par transformée de Fourier permettrait par exemple de retrouver les distances interatomiques R_j. Néanmoins, les oscillations de ce signal étant relativement faibles, le rapport signal sur bruit expérimental doit être très élevé afin de pouvoir les analyser correctement ($\approx 1/1000$), ce qui est difficilement le cas aujourd'hui dans des expériences laser. Il faut entre autre une source X très intense en plus d'une gamme spectrale s'étendant sur plus de 200eV après le seuil.

En revanche, en ce qui concerne le XANES, les modulations spectrales sont beaucoup plus importantes et donc bien plus simples à étudier expérimentalement. De plus, dans cette région du spectre, la contribution des diffusions multiples est prédominante du fait de la faible énergie cinétique emportée par le photo-électron. En principe, cela signifie donc que ce dernier va subir plusieurs diffusions sur les atomes voisins et qu'il devient alors possible de déterminer la géométrie 3D du milieu entourant l'atome absorbeur. Cette partie du spectre située juste au-delà du flanc d'absorption est par conséquent sensible à la structure ionique du milieu. C'est-à-dire que ce signal contient des informations précieuses relatives aux distances interatomiques, au nombre de coordinence, aux angles entre les liaisons chimiques, aux polyèdres de coordination, etc.... Néanmoins, l'expression simplifiée de la section efficace (cf. 1.36 et 1.37) n'est plus valide et l'analyse d'un spectre XANES n'est pas directe et demande de passer par des modèles. Nous verrons notamment dans le cas du SiO_2 que ce diagnostic est capable, après comparaison avec des modèles *ab initio*, de nous donner des informations sur le nombre d'atomes d'oxygène moyen entourant un atome de silicium dans tout le diagramme de phase exploré expérimentalement.

De plus, ce signal contient également des informations importantes sur la structure électronique, puisqu'il permet de sonder les états de valence et dépend de la densité d'état. Ces états sont notamment très différents selon la nature du matériau étudié, qu'il s'agisse par exemple d'un métal ou d'un isolant, où les états sondés sont respectivement dans la bande de conduction aux alentours du niveau de Fermi ou au-delà du gap de l'isolant, comme illustré sur la figure 1.25. Le signal XANES est par conséquent également sensible à la densité d'état autour de l'énergie de Fermi, ainsi qu'à la modification des orbitales de coeur, comme l'illustre la formule 1.35. Dans le cas du flanc K d'un métal simple comme par exemple l'aluminium, cette dernière équation peut être simplifiée, la densité d'état partielle des états p étant très plate spectralement [76, 58] :

$$\sigma(\hbar,\omega) = Cte.\hbar\omega \left| < i \mid \overrightarrow{E}.(e\vec{r}) \mid f > \right|^2 (1 - f(E)) \tag{1.39}$$

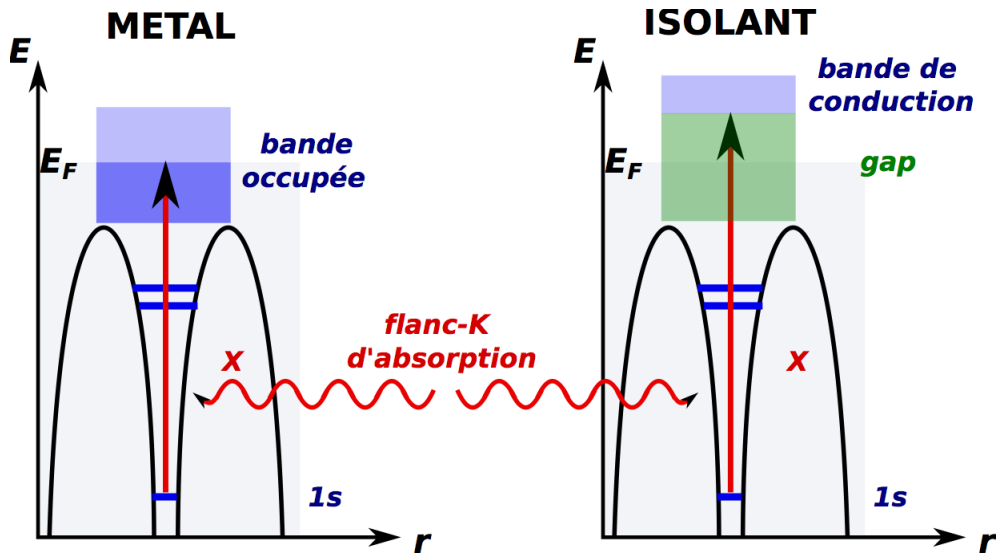


Figure 1.25: *Schéma de principe du flanc-K d'absorption pour un métal (à gauche) et pour un isolant (à droite). Pour un métal, les états sondés sont proches du niveau de Fermi, situé dans la dernière bande électronique occupée, tandis que pour un isolant, le niveau de Fermi se situe dans le gap et les état sondés au-delà du gap.*

et l'on constate que la pente du flanc K dépend directement de la température. Nous verrons, dans le cas du SiO_2, que ce dernier se comporte comme un métal à haute température et que le XANES permet de comprendre les processus de sa métallisation et de mettre en évidence la formation d'un pseudo-gap dans sa densité d'état.

Cependant, du fait des diffusions multiples, l'analyse des caractéristiques des spectres XANES expérimentaux devient vite très compliquée. Elle ne peut se faire directement comme c'est le cas de la spectroscopie EXAFS et nécessite d'être comparée à des spectres calculés par des modèles plus ou moins sophistiqués, allant des méthodes de diffusions multiples aux calculs *ab initio*. Ce sont ces derniers calculs qui ont été réalisés dans ces travaux en parallèle des expériences et qui feront l'objet du chapitre suivant.

1.3 Conclusion

Ainsi, il est aujourd'hui possible de générer la matière dense et tiède en laboratoire, notamment à l'aide d'ondes de choc générées avec des lasers de puissance, ces ondes pouvant être bien caractérisées grâce à des diagnostics optiques. Néanmoins, ces diagnostics, associés à des calculs hydrodynamiques, permettent d'avoir accès à des observables macroscopiques mais aucunement à la structure microscopique de la matière. Il apparait alors nécessaire de développer d'autres techniques afin de pallier à ce manque d'information. L'utilisation des rayons X, capables de pénétrer la matière dense, semble être une solution très intéressante. La diffraction X et la spectroscopie d'absorption X près des seuils sont les diagnostics privilégiés dans cette étude. Cependant, l'inter-

prétation des données expérimentales collectées à l'aide de ces techniques, et tout particulièrement le signal XANES, n'est en rien triviale et nécessite l'utilisation de modèles théoriques complexes tels que les calculs *ab initio*. Ce sont ces modèles que sont développés dans le chapitre 2 et qui seront testés lors des différentes expériences présentées dans les parties 2 et 3.

Chapitre 2

Simuler la matière dense et tiède

Phileas Fogg était de ces gens mathématiquement exacts, qui, jamais pressés et toujours prêts, sont économes de leurs pas et de leurs mouvements. Il ne faisait pas une enjambée de trop, allant toujours par le plus court. Il ne perdait pas un regard au plafond, il ne se permettait aucun geste superflu. On ne l'avait jamais vu ému ni troublé. C'était l'homme le moins pressé du monde, mais il arrivait toujours à temps.

Le tour du monde en quatre vingt jours, Jules Verne

Sommaire

2.1 Décrire théoriquement la matière dense et tiède **62**
2.1.1 La WDM dans la physique des plasmas 62
2.1.2 Décrire la WDM par les calculs de premiers principes 66
2.2 Le problème à N corps **68**
2.2.1 Une approximation nécessaire : Born-Oppenheimer 69
2.2.2 Calcul de la structure électronique : la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité 70
2.2.3 Calcul de la structure ionique : la Dynamique Moléculaire Quantique . . 76
2.3 Résolution numérique **77**
2.3.1 Le code ABINIT 77
2.3.2 Une base d'ondes planes pour décrire un système périodique 78
2.3.3 Les pseudo-potentiels 79
2.4 Obtenir des spectres d'absorption XANES par les calculs *ab initio* **81**
2.4.1 Calcul de l'absorption 82
2.4.2 Calcul d'un spectre XANES 84
2.5 Conclusion **89**

2.1 Décrire théoriquement la matière dense et tiède

Tout comme recréer la WDM en laboratoire, modéliser et simuler numériquement cet état de la matière constitue aujourd'hui un véritable défi. Sans doute d'autant plus important que le nombre d'expériences reste relativement limité, que ces dernières sont très couteuses et que toutes les conditions pertinentes pour les planétologues ne sont pas toujours atteignables avec les techniques expérimentales dont nous disposons actuellement et qui ont été présentées dans le chapitre précédent.

Après avoir défini la matière dense et tiède à l'aide de paramètres inhérents à la physique des plasmas ainsi que les difficultés théoriques qu'elle engendre pour être simulée, nous développerons brièvement les principaux modèles utilisés aujourd'hui pour la décrire. Nous nous intéresserons ensuite plus en détail à celui employé dans cette étude : la dynamique moléculaire *ab initio*.

2.1.1 La WDM dans la physique des plasmas

Comme déjà évoqué dans l'introduction, le régime de la WDM correspond à un état de la matière situé à la frontière entre la physique des plasmas et celle de la matière condensée. Même si ses frontières ne sont pas clairement établies, elle est définie communément par des densités proches de la densité du solide (de 0,1 à 10 fois cette dernière environ) et des températures allant de quelques dixièmes à quelques dizaines d'électron-volts.

Dans ce régime, les énergies cinétiques thermiques sont comparables aux énergies d'interactions coulombiennes et la WDM apparait alors comme un plasma couplé. Dans de telles conditions, les effets de corrélations sur les ions et les électrons, que ce soit à courte ou longue portée, ne peuvent être négligés. Il devient donc impossible de décrire cet état de la matière par des modèles basés sur le simple comportement d'atomes qui n'interagissent pas.

Afin de mieux comprendre les propriétés de cette matière qui font de son étude un véritable défi, nous pouvons définir les plasmas fortement corrélés et partiellement dégénérés que l'on retrouve dans le régime de la WDM. Pour cela, introduisons deux paramètres usuellement utilisés en physique des plasmas afin de classer ces derniers en différentes catégories :

- Les paramètres de dégénérescence Λ permettant de discriminer entre les plasmas dits classiques et les plasmas dits dégénérés.
- Le paramètre de couplage Γ, qui permet de distinguer les plasmas faiblement couplés (ou idéaux) des plasmas fortement couplés, dont la définition peut s'étendre au régime quantique Γ_Q.

2.1.1.1 La dégénérescence

Commençons par introduire le paramètre de dégénérescence Λ qui permettra de déterminer le domaine de validité des approximations qui suivront. Ce paramètre permet d'évaluer l'importance des effets quantiques dans le plasma lorsque l'on traite les interactions entre les électrons.

En effet, il se trouve qu'en augmentant la densité d'un plasma, les fonctions d'onde des particules individuelles se recouvrent. Dans ce cas, le comportement de ces particules ne peut plus être considéré comme classique et les effets quantiques doivent être pris en compte. Ainsi, pour déterminer l'importance de tels effets, il est nécessaire de comparer la distance interparticulaire moyenne r_{WS} (rayon de Wigner-Seitz, correspondant au rayon de la sphère contenant en moyenne une seule particule défini par $\frac{4}{3}\pi r_{WS}^3 = \frac{V}{N} = n^{-1}$) à la longueur d'onde thermique de de Broglie λ_{dB}. C'est tout l'intérêt de ce paramètre Λ :

$$\Lambda \equiv \frac{\lambda_{dB}}{r_{WS}} \tag{2.1}$$

Ainsi, il faudra alors tenir compte des effets quantiques lorsque $\Lambda \gtrsim 1$. A l'inverse, ces effets pourront être négligés et le plasma pourra être considéré comme classique lorsque $\Lambda \ll 1$. De plus, en introduisant l'expression de la longueur d'onde thermique de de Broglie $\lambda_{dB} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$, on peut noter que le paramètre de dégénérescence est lié au rapport de l'énergie cinétique thermique classique K_C à l'énergie de Fermi K_Q :

$$\Lambda \propto \sqrt{\frac{K_Q}{K_C}} \tag{2.2}$$

2.1.1.2 Le couplage

La dynamique d'un plasma résulte de la compétition entre l'agitation thermique de ses particules, qui augmentent son entropie, et l'effet des interactions coulombiennes existant entre ces particules et qui, au contraire, tendent à augmenter son degré d'organisation. Pour quantifier cette caractéristique, nous pouvons introduire le paramètre de couplage Γ, qui n'est autre que le rapport entre l'énergie d'interaction coulombienne moyenne V et l'énergie cinétique moyenne K :

$$\Gamma \equiv \frac{V}{K} \tag{2.3}$$

Ainsi, lorsque $\Gamma \ll 1$, c'est-à-dire lorsque l'énergie cinétique moyenne des particules est bien supérieure à l'énergie moyenne d'interaction coulombienne par particule, on pourra considérer que le plasma est idéal. En effet, considérons par exemple un plasma gazeux à basse densité. Dans ce cas, il est possible d'utiliser une description de type gaz parfait : les particules du plasma suivent des trajectoires balistiques entre deux collisions rares et les interactions à plusieurs particules sont quasi inexistantes. En revanche, en comprimant un tel plasma, le temps moyen entre deux collisions diminue et les particules ne suivent jamais une trajectoire balistique à cause de l'influence des autres particules. Cela se traduit par l'augmentation de l'énergie moyenne d'interaction coulombienne, qui peut devenir supérieure à l'énergie cinétique moyenne. La dynamique du système initialement idéal change du tout au tout, l'effet des interactions à plusieurs corps devient dominant et le plasma est dit non-idéal.

Pour aller plus loin, nous pouvons expliciter ce paramètre afin de définir les limites des différents régimes de plasmas existants.

Concernant le numérateur, pour simplifier le problème, nous pouvons considérer un plasma dit *one component plasma* (OCP), c'est-à-dire composé de N particules d'un seule espèce chimique de charge q et de masse m, occupant un volume total V, de densité numérique moyenne n = N/V. Si les N particules sont réparties de façon homogène dans ce volume V, l'énergie coulombienne moyenne par particule peut s'écrire :

$$V = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{WS}} \propto n^{1/3} \tag{2.4}$$

Pour évaluer l'énergie cinétique par particule, il s'agit là de distinguer le cas classique du cas quantique que l'on distingue grâce au paramètre de dégénérescence défini plus haut. Dans le premier cas, l'énergie cinétique est proportionnelle à la température :

$$K = K_C = \frac{3}{2} k_B T \tag{2.5}$$

Dans le second cas, à température nulle, K est proportionnelle à l'énergie de Fermi :

$$K = K_Q \approx E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 n\right)^{2/3} \tag{2.6}$$

Notons que, même si l'effet de température peut être négligé pour une première estimation de l'énergie cinétique, pour des températures non nulles, cette énergie cinétique moyenne par particule d'un gaz d'électrons libres s'obtient par intégration de la fonction de distribution de Fermi-Dirac $f_{FD}(\epsilon)$:

$$K = \frac{1}{N} \int_0^\infty \epsilon f_{FD}(\epsilon) d\epsilon \tag{2.7}$$

En ayant défini les fonctions V et K, on peut alors réécrire le paramètre de couplage selon le type de plasma considéré. Pour un plasma classique, ce paramètre s'écrit alors :

$$\Gamma_C = \frac{V}{K_C} \propto T^{-1} n^{1/3} \tag{2.8}$$

Et dans le cas quantique, il s'écrit :

$$\Gamma_Q = \frac{V}{K_Q} \propto n^{-1/3} \tag{2.9}$$

Il est intéressant de constater que dans le cas classique, un plasma sera d'autant plus idéal qu'il est chaud et dilué. A l'inverse, un plasma quantique sera d'autant plus idéal qu'il sera dense.

2.1.1.3 Le régime de la WDM dans tout cela

Dans le régime de la WDM, les interactions électromagnétiques entre particules chargées, et en particulier la force de Coulomb, peuvent induire des comportements interdépendants des ions et des électrons, tout comme dans la physique de la matière condensée et celle des liquides. L'énergie

potentielle peu devenir plus grande que l'énergie thermique et les particules se retrouvent alors fortement corrélées. Ceci influence les propriétés structurelles du milieu et affecte par conséquent la structure atomique des ions et atomes : une structuration peut par exemple apparaître. En plus de cela, à basse température, lorsque l'énergie de Fermi devient du même ordre de grandeur que l'énergie thermique, les effets de dégénérescence des électrons deviennent importants et doivent être pris en compte. La matière dense et tiède est donc située dans une zone du diagramme de phase où tous ces effets se mélangent et deviennent difficilement négligeables, c'est-à-dire où la matière est partiellement dégénérée, modérément voire fortement couplée et partiellement ionisée. Notons également que les électrons libres sont tous non-relativistes. Nous pouvons ainsi utiliser les paramètres plasma définis précédemment pour localiser les différents régimes existant dans un plan densité-température et situer en particulier la WDM. La figure 2.1 permet alors de bien mettre en évidence la position d'interface occupée par cet état de la matière : la zone en question est délimitée vers les basses températures par les solides et les liquides, vers les hautes températures et basses densités par les plasmas classiques idéaux, vers les hautes densités par les liquides de Fermi idéaux et vers les basses températures et faibles densités les plasmas fortement non idéaux.

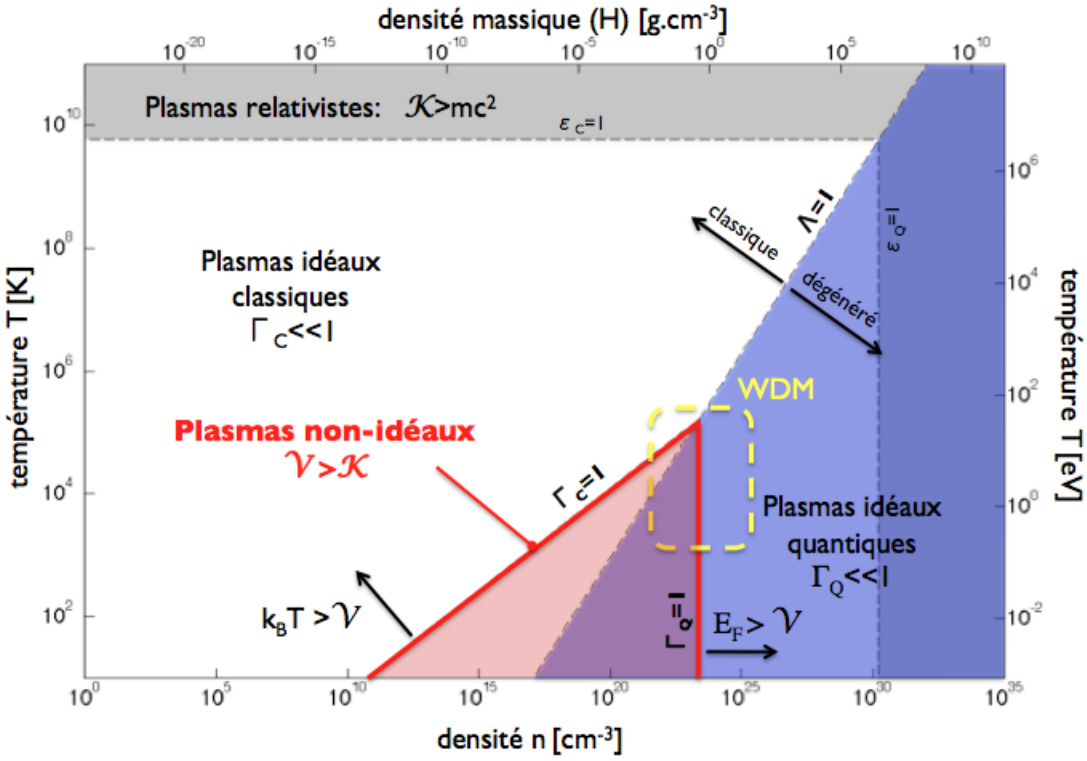


FIGURE 2.1: *Situation de la WDM dans le diagramme de phase de l'hydrogène dans le cas d'un modèle OCP. Les différents régimes sont délimités par les valeurs des paramètres plasmas sans dimension. L'échelle de densité massique est obtenue en supposant un plasma d'hydrogène entièrement ionisé (donc valable uniquement à haute densité et température).*

Il devient alors aisé de comprendre la difficulté de modéliser de tels systèmes puisqu'aucune

approximation ne peut être réalisée sans prendre le risque de négliger un effet pouvant s'avérer important. La description habituellement utilisée pour des plasmas classiques devient beaucoup trop simpliste. Les effets de densité, comme l'ionisation par pression, commencent à prendre de l'importance. Toutes ces raisons font que les structures électroniques et ioniques ne sont aujourd'hui pas bien connues, tout comme les propriétés de transport telles que les conductivités électriques et thermiques. Il apparaît par conséquent fondamental pour les prédictions pouvant être faites dans ce régime, que ce soit par exemple sur les propriétés optiques, mécaniques ou encore sur les équations d'état, que les modèles soient testés, discriminés et améliorés par l'expérience. Intéressons-nous désormais aux différents méthodes utilisés aujourd'hui pour tenter de simuler la matière dense et tiède et en particulier aux calculs de premiers principes utilisés dans cette étude.

2.1.2 Décrire la WDM par les calculs de premiers principes

Dans la majorité des méthodes permettant d'approcher le problème, il est considéré que le mouvement des électrons peut être découplé de celui des noyaux, en estimant que leur mouvement est beaucoup plus lent que celui des électrons (approximation de Born-Oppenheimer). Dans ce cadre, on distingue deux types de méthodes permettant de simuler un plasma dense : celles passant par une description statistique du plasma et celles consistant à décrire la dynamique des ions à partir des premiers principes.

Historiquement, les méthodes statistiques ont constitué un des premiers outils permettant la modélisation des plasmas denses. Elles peuvent être de différentes natures, mais dès lors que l'on a souhaité voir des effets d'inhomogénéités dans l'espace pour un système désordonné, ce sont les méthodes dites de champ moyen qui sont apparues bien souvent comme les mieux adaptées. Ces dernières permettent de représenter le système à N-corps comme un jeu de systèmes à 1-corps et à partir de là de construire des configurations électroniques. Parmi ces méthodes, on retrouve notamment les modèles d'atome moyen, dont le plus simple d'entre eux est représenté sur la figure 2.2. Ces derniers ont notamment été développés afin de calculer des équations d'état sur une large gamme de densité et température, en particulier dans la région intermédiaire entre les modèles de plasma basse densité idéaux (Debye-Hückel) et haute densité (Thomas-Fermi) [60, 114, 141].

Cependant, même si ces modèles ont un coût numérique relativement faible, ils sont limités par une représentation simplifiée de l'influence du reste du plasma. De plus, ce type de modèle fait l'hypothèse d'un problème à symétrie sphérique et est par conséquent fondamentalement monodimensionnel, et par là même incapable de décrire d'éventuels effets multi-centres, tels que l'apparition d'états moléculaires dans le plasma. Pour de telles applications, il est donc apparu nécessaire de se tourner vers un autre type de méthode devenu accessible par le développement rapide des super-calculateurs : la dynamique moléculaire *ab initio*.

En effet très couteuse en terme de temps de calcul, la dynamique moléculaire quantique, aussi nommée *ab initio*, constitue aujourd'hui un autre moyen de plus en plus utilisé pour simuler les états physiques qui nous intéressent. Historiquement, cette méthode résulte de l'union de deux

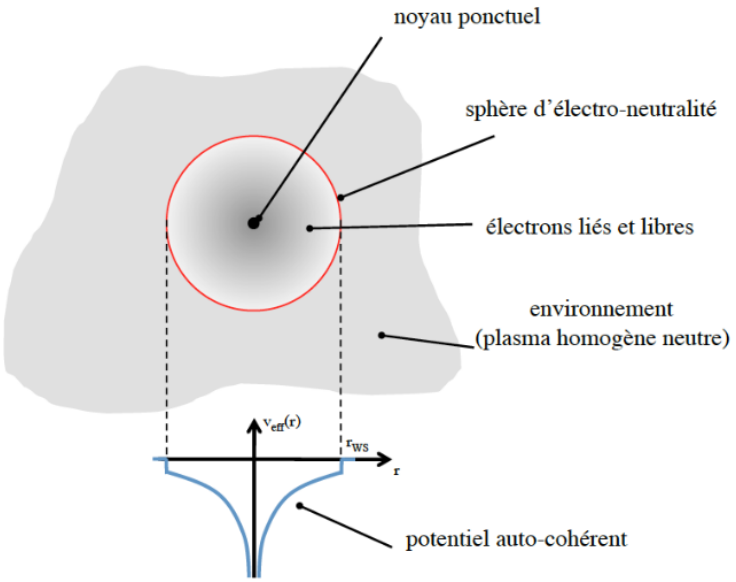


FIGURE 2.2: *Principe du modèle d'atome moyen de type sphère ionique. Dans ce modèle le plus simple, la sphère de Wigner-Seitz divise l'espace en deux parties : à l'intérieur de la sphère ionique, la structure électronique est calculée dans un potentiel auto-cohérent, tandis qu'au delà de sa surface, l'environnement est décrit par un plasma homogène et neutre. Les contraintes imposées par l'environnement sont donc très simplifiées. De nombreux modèles plus complexes tendent à prendre en compte davantage ce dernier 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.*

théories bien distinctes : celle des calculs de structure électronique, développés dans le cadre de la physique des solides, et celle de la dynamique moléculaire développée pour l'étude des liquides. Elle s'est depuis étendue à de nombreux domaines allant de la chimie quantique à la physique des matériaux, en passant par la matière dense et tiède.

Cette méthode consiste à simuler la dynamique d'un système de particules, ions et électrons, en considérant classiquement les premiers et quantiquement les seconds dans une boîte de simulation périodique. Grâce à la réduction du nombre de variables et d'équations nécessaires à la résolution du problème quantique par l'introduction de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui sera détaillée ci-après, Car et Parinello [39]furent les premiers à implémenter cette méthode en traitant en même temps le mouvement des ions et des électrons. Une telle méthode peut ainsi permettre une compréhension des phénomènes physiques à l'échelle atomique en traitant, à la fois, les atomes et les électrons, c'est à dire en prenant en compte la chimie des liaisons électroniques, l'ionisation, la polarisation. Elle est depuis à l'origine de grandes avancées dans des domaines divers et complexes comme dans l'étude des liquides, des plasmas denses, des transitions de phase ou encore la formation et la rupture de liaisons ayant lieu lors de réactions chimiques pouvant impliquer des molécules complexes. Bien sûr, cette méthode nécessite de gérer un nombre suffisant de particules pour constituer un échantillon statistique significatif de l'équi-

libre thermodynamique. Et elle reste aujourd'hui limitée vers les basses densités puisque, comme nous le verrons par la suite, les fonctions d'onde sont décrites sur une base d'ondes planes et que les boîtes de simulation ont une taille finie, ainsi qu'aux plus hautes températures en raison du nombre élevé d'états électroniques à inclure. Cependant, elle semble particulièrement adaptée à la création et à l'étude de la WDM puisqu'elle ne nécessite pas de connaître à l'avance les espèces chimiques ou ioniques pour des conditions de densité et de température données et ne souffre d'aucune approximation au préalable de l'état de la matière étudiée. De plus, elle est aujourd'hui capable de fournir des informations sur des phénomènes de plus en plus complexes pour des systèmes de plus en plus étendus. Propriétés thermodynamiques, propriétés de transport, coefficients élastiques, coordinences, conductivités, spectres d'absorption : telle est la diversité des informations pouvant être déduites de ces calculs de manière cohérente.

C'est cette méthode qui a été utilisée et testée dans ce travail pour simuler à la fois le SiO_2 et le fer dans la WDM et obtenir des spectres d'absorption de ces matériaux. Les grands principes de la dynamique moléculaire quantique sont explicités ci-après, tout comme le modèle d'absorption X développé pour le calcul des spectres XANES. Parmi les différents codes de calcul permettant de simuler un plasma en utilisant la dynamique moléculaire quantique, nous avons utilisé le code ouvert ABINIT [69].

2.2 Le problème à N corps

Afin de modéliser la matière de manière la plus élémentaire, qu'elle soit dans un état solide, liquide ou dans un état plasma dense, il est nécessaire de résoudre de manière quantique un problème à N corps. Ceci signifie déterminer l'hamiltonien d'un système composé de noyaux et d'électrons en prenant en compte toutes les interactions, qu'elles soient entre deux espèces de particules ou au sein d'une même espèce.

Ainsi, en considérant un système constitué de $\mathrm{N_i}$ noyaux de masse $\mathrm{M_k}$ et de numéro atomique $\mathrm{Z_k}$ ($1 \leq k \leq N_i$) et de $\mathrm{N_e}$ électrons de masse $\mathrm{m_l}$ ($1 \leq l \leq N_e$), qui est supposé électriquement neutre (i.e. $\sum_k Z_k = N_e$), résoudre le problème à N corps équivaut alors à trouver le couple de valeur propre et vecteur propre (E, $|\psi\rangle$) de l'hamiltonien H minimisant la valeur moyenne de ce dernier :

$$H = \sum_{k=1}^{N_i} \frac{p_k^2}{2M_k} + \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{k'<k} \frac{Z_k Z_{k'} e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'}|} + \sum_{l=1}^{N_e} \frac{p_l^2}{2m_l} + \sum_{k=1}^{N_e} \sum_{l'<l} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l'}|} + \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{l=1}^{N_e} \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_l|} \qquad (2.10)$$

où $\mathbf{R_k}$ et $\mathbf{r_l}$ représentent les opérateurs position respectivement des noyaux et des électrons.

Cependant, la résolution numérique d'un tel système n'est pas possible sans procéder à plusieurs approximations concernant :

- le nombre de particule N, en réalité considérable. Ce dernier peut être limité, comme nous le verrons après, en utilisant une boîte de simulation aux conditions périodiques dans les trois dimensions de l'espace.

- l'interaction électron-électron, qui se trouve être un des grands challenges de la physique atomique, de la chimie ou encore de la matière condensée. Sa description constitue l'un des enjeux majeurs de la théorie de la fonctionnelle de la densité. D'autant que, contrairement aux ions, une description quantique est nécessaire pour les électrons dans le cas qui nous intéresse.
- le découplage du mouvement des ions des électrons. C'est l'approximation adiabatique dite de Born-Oppenheimer, rendue possible par la grande différence de masse entre noyau et électrons, $m_{proton} = 1836\ m_e$, qui implique une grande différence dans le mouvement de ces deux entités et dont les conséquences sont discutées ci-après.

2.2.1 Une approximation nécessaire : Born-Oppenheimer

En découplant le mouvement des ions de celui des électrons, l'Hamiltonien du système total, équation 2.10, peut alors être divisé en deux contributions :

$$H = H_e + H_i \tag{2.11}$$

avec une partie H_i ne dépendant que de la position des noyaux,

$$H_i = \sum_{k=1}^{N_i} \frac{p_k^2}{2M_k} + \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{k'<k} \frac{Z_k Z_{k'} e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'}|} \tag{2.12}$$

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

$$H_e = \sum_{l=1}^{N_e} \frac{p_l^2}{2m_l} + \sum_{k=1}^{N_e} \sum_{l'<l} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l'}|} + \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{l=1}^{N_e} \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_l|} \tag{2.13}$$

L'intérêt d'une telle segmentation, qui constitue l'approximation de Born-Oppenheimer, est de permettre la recherche de 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 propre de l'Hamiltonien H_e. En d'autres termes, cela revient à considérer que la fonction d'onde électronique totale dépend de la position des noyaux, mais qu'à l'inverse, la fonction d'onde totale des noyaux n'est pas perturbée par le mouvement des électrons, qui réagissent de manière instantanée à tout mouvement des noyaux.

En négligeant l'effet de l'opérateur $\sum_{k=1}^{N_i} \frac{p_k^2}{2M_k}$ représentant l'énergie cinétique des ions par rapport à celui des électrons $\sum_{k=1}^{N_e} \frac{p_l^2}{2m_l}$ sur $|\phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle$, et en notant $\varepsilon(\mathbf{R})$ la valeur propre de He associée à la fonction d'onde propre $|\phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle$, on peut montrer que la fonction d'onde propre $|\Phi(\mathbf{R}) >$ vérifie alors :

$$[K(\mathbf{R}) + V(\mathbf{R}) + \varepsilon(\mathbf{R})]\, |\Phi(\mathbf{R})\rangle = E\, |\Phi(\mathbf{R})\rangle \tag{2.14}$$

avec

$$K(\mathbf{R}) = \sum_{k=1}^{N_i} \frac{p_k^2}{2M_k} \equiv -\sum_{k=1}^{N_i} \frac{\hbar^2}{2M_k} \triangle_{\mathbf{R}_k} \tag{2.15}$$

et

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{k'<k} \frac{Z_k Z_{k'} e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'}|} \tag{2.16}$$

Notons alors que l'équation 2.14 montre que cette approximation revient à remplacer le potentiel d'interaction coulombienne entre les noyaux par un potentiel effectif tenant compte de l'écrantage dû au fluide électronique, cet écrantage ne dépendant que de la position des noyaux.

Grace à l'approximation de Born-Oppenheimer, le problème peut alors être séparé en deux parties bien distinctes. Dans un premier temps, il s'agit de résoudre le problème quantique à N_e électrons pour une position donnée des N_i noyaux afin d'obtenir le potentiel d'interaction entre les ions. Nous verrons dans la prochaine section que la théorie de la fonctionnelle de la densité va nous permettre d'obtenir la solution de l'hamiltonien électronique. Une fois ce potentiel connu, il est alors possible de déterminer la fonction de partition du système ionique en utilisant des méthodes Monte-Carlo classique ou de dynamique moléculaire comme nous le ferons ici.

2.2.2 Calcul de la structure électronique : la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Les méthodes traditionnellement utilisées pour décrire la structure électronique des matériaux, comme la théorie Hartree-Fock et les méthodes post Hartree-Fock dérivées de ce formalisme, permettent une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à N_e électrons et N_i noyaux dans laquelle la fonction polyélectronique est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater. Ces méthodes itératives, dites de champ auto-cohérent, souffrent toutefois d'un inconvénient majeur. En effet, et bien que les méthodes post Hartree-Fock puissent être performantes, elles demandent des temps de calculs extrêmement importants et ne peuvent être raisonnablement utilisés que pour décrire des systèmes ne contenant qu'un nombre restreint d'atomes.

Pour pallier ce problème, la théorie de la fonctionnelle de la densité, ou DFT, propose de remplacer la fonction d'onde polyélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Cette simplification du problème à N corps constitue l'origine du succès de cette approche. Le principe de la DFT consiste donc en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps avec pour paramètre la densité électronique. Son idée centrale repose sur l'idée que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme l'énergie. Ses bases ont été posées en 1927 par Thomas et Fermi, qui calculèrent l'énergie d'un atome en représentant son énergie cinétique en fonction de la densité électronique, sans toutefois prendre en compte la corrélation électronique [57]. Dans ce modèle, les N_e électrons dépendants de 3N coordonnées d'espace sont remplacés par leur densité $n(\mathbf{r})$ qui ne dépend que de 3 variables. Néanmoins, il faudra attendre le milieu

des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Les théorèmes légitimant l'utilisation de la densité électronique comme variable du problème à N corps sont exposés ci-après.

2.2.2.1 Théorème d'Hohenberg et Kohn

Reprenons l'Hamiltonien H_e de l'équation 2.13. Plus simplement, nous pouvons le ré-écrire :

$$H_e = K + U + \sum_{l=1}^{N_e} V_{ext}(\mathbf{r}_l) \tag{2.17}$$

où K est l'opérateur cinétique, U le potentiel d'interaction entre les électrons et $V_{ext}(\mathbf{r})$ le potentiel extérieur auquel sont soumis les électrons, à savoir l'interaction coulombienne induite par les ions. Dit autrement, le système est entièrement caractérisé par le nombre d'électron N et le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$. En remarquant cela, l'approche d'Hohenberg et Kohn, qui s'appuie sur deux théorèmes, permet de reformuler la DFT en une théorie exacte des systèmes à N corps, et s'appliquant à tout système de particules en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\mathbf{r})$:

- **Théorème 1** : Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel $V_{ext}(\mathbf{r})$ externe , le potentiel $V_{ext}(\mathbf{r})$ est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité $n_0(\mathbf{r})$ du système dans son état fondamental.

En d'autres termes, d'après ce théorème, la variable de base du problème n'est plus nécessairement la fonction d'onde : c'est désormais la densité électronique. Cela signifie que le Hamiltonien devient complètement déterminé et les fonctions d'onde de tous les états du système à N corps par conséquent déduites à partir de la connaissance de $n_0(\mathbf{r})$. Ceci conduit à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn.

- **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.

Le second théorème montre que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental. Conséquence directe de ce théorème, la fonctionnelle F[n] seule suffit pour déterminer l'énergie et la densité de l'état fondamental.

Les deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn permettent alors de déplacer le problème posé par la résolution d'une équation de Schrödinger polyélectronique et de le ramener à la détermination de la fonctionnelle F[n]. Le problème qui se pose est alors la formulation de cette fonctionnelle qui n'est pas connue. La formulation de Kohn et Sham, utilisée pour résoudre ce problème et expliquée ci-après, nécessite quelques approximations.

2.2.2.2 Formulation de Kohn-Sham

En 1965, Walter Kohn et Lu Sham ont proposé un *ansatz* consistant à remplacer le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe ayant la même densité électronique n(r) que le système à N corps dans l'état fondamental [101]. Cette idée est illustrée sur la figure 2.3 et la densité électronique s'exprime par :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \tag{2.18}$$

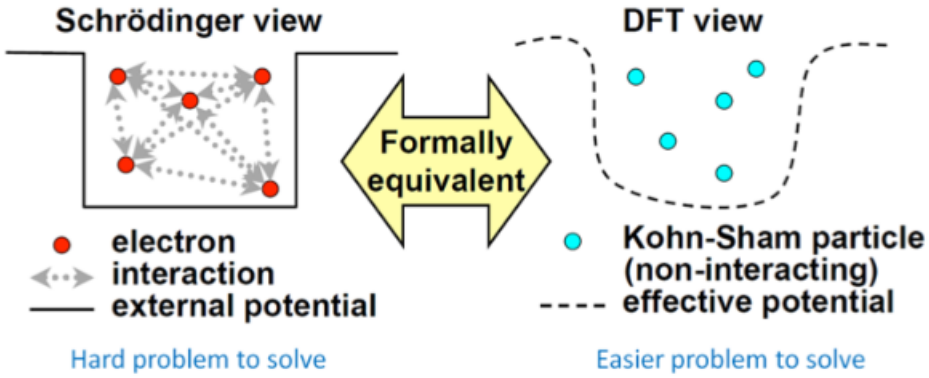


Figure 2.3: *Illustration du principe de la DFT développé par Kohn et Sham.*

Cet *ansatz* permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger monoélectroniques transformant le système à N corps en un système d'électrons indépendants se déplaçant dans un potentiel local moyen et effectif dû aux autres électrons. Ces équations sont connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham et se présentent, en unité atomique, comme suit :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + V_H[n] + V_{xc}[n]\right]\varphi_{ki}(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}\right]\varphi_{ki}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{ki}\varphi_{ki}(\mathbf{r}) \tag{2.19}$$

où les φ_{kr} sont les fonctions d'onde de Kohn-Sham minimisant la fonctionnelle de densité, les ε_{ki} leurs valeurs propres associées, le terme entre crochet définissant l'hamiltonien de Kohn-Sham.

Le premier terme de l'hamiltonien représente l'opérateur énergie cinétique des électrons sans interaction, les suivants le potentiel dans lequel les électrons se déplacent, nommé également potentiel effectif V_{eff}. Dans ces termes, $V_{ion}(\mathbf{r})$ représente le potentiel associé aux interactions entre les noyaux et les électrons, $V_H(\mathbf{r})$ le potentiel coulombien lié aux interactions entre électrons à la position **r** et **r'** , appelé également potentiel Hartree qui s'écrit :

$$V_H[n] = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \tag{2.20}$$

Quant au dernier terme, il correspond au potentiel d'échange et corrélation, défini à partir de l'énergie d'échange et corrélation E_{xc}, fonctionnelle de la densité électronique, par :

$$V_{xc}[n] = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \tag{2.21}$$

Ce terme contient, outre l'échange et la corrélation électronique représentant l'interaction simultanée entre les électrons, non inclus dans le terme de Hartree, les corrections à l'énergie cinétique. Formellement, il permet d'obtenir la solution exacte du problème à N corps dans ce formalisme d'électrons indépendants. Mais il n'est pas connu exactement. Le choix d'une fonction d'échange corrélation approximée constitue donc l'un des principaux choix d'approximation en DFT dans l'approche de Kohn-Sham.

Ces théorèmes ont été étendus par Mermin [131] pour un système à température finie. Dans ce cas, la résolution de ce système d'équations conduit à un ensemble de fonctions d'onde à partir desquelles la densité électronique n(r) est calculée :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{k,i} f_i \left|\varphi_{ki}(\mathbf{r})\right|^2 \tag{2.22}$$

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

La résolution de ce système d'équations fournit alors l'énergie totale pour une configuration des noyaux données, la fonctionnelle de densité de Kohn-Sham étant donnée, en unités atomiques, par :

$$E_{KS}(\varphi_{ki}) = \sum_i -\frac{1}{2} f_i \int \varphi_{ki} \nabla^2 \varphi_{ki} d^3\mathbf{r} + \int V_{ion}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{ion}\left(\{\mathbf{R_I}\}\right) + E_{xc}[n] \tag{2.23}$$

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

Les équations de Kohn-Sham constituent donc un système d'équations aux valeurs propres couplées. En effet, pour résoudre ce système, il est nécessaire de connaître la densité électronique, elle-même déduite des fonctions d'onde de Kohn-Sham dépendant du potentiel calculé. Cette approche conduit donc à un traitement dit auto-cohérent 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 de manière itérative afin de diagonaliser l'hamiltonien. Cette technique itérative est résumée sur la figure 2.4.

2.2.2.3 Les fonctionnelles

Pour mettre en oeuvre la méthode précédemment décrite, il ne manque plus que l'expression du terme d'échange et corrélation E_{xc}, dont on ne possède pas d'expression exacte dans le cas des plasmas denses. Cette expression n'est en effet aujourd'hui connue exactement que pour le gaz d'électrons libres. En d'autres termes, le formalisme introduit par Kohn et Sham permet de transposer le problème de la détermination de la densité d'un système à N corps à celle d'obtenir

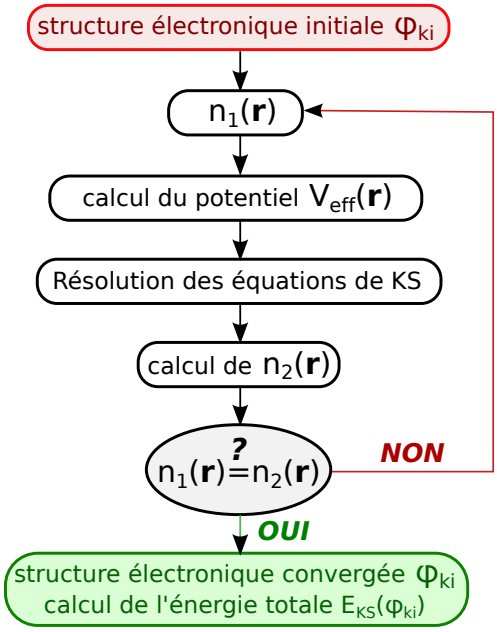


Figure 2.4: *Système itératif permettant de résoudre le système d'équations aux valeurs propres couplées de Kohn-Sham.*

une expression de l'énergie d'échange et de corrélation. Pour répondre à ce problème, de nombreuses fonctionnelles ont été développées et testées. Cependant, il n'existe pas de règles strictes concernant ce choix, qui va dépendre principalement des propriétés étudiées et de son adéquation avec les résultats expérimentaux. Le choix de la fonctionnelle d'échange et de corrélation se justifie ainsi *a posteriori*. Décrivons brièvement ici les deux premières grandes familles de fonctionnelles qui ont été utilisées pour nos calculs et qui s'appuient sur une description locale ou quasi-locale de la densité, à savoir la LDA (*Local Density Approximation*) et la GGA (*Generalized Gradient Approximation*). Il est à noter qu'au-delà de la GGA, des méthodes encore plus perfectionnées font l'objet de nombreuses études, comme les méthodes meta-GGA ou encore les fonctionnelles hybrides.

L'approximation de la densité locale, ou LDA

L'approximation LDA est la première et la plus simple des fonctionnelles développées. Le succès de la DFT est notamment basé sur les bons résultats obtenus grâce à ce type de fonctionnelle. Elle consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogène et varie par conséquent lentement en fonction de la coordonnée $\mathbf{r}$:

$$E_{xc}^{LDA} = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})) = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \left[\varepsilon_x^{hom} + \varepsilon_c^{hom}\right](n(\mathbf{r})) = E_x^{LDA} + E_c^{LDA} \tag{2.24}$$

avec ε_{xc} l'énergie d'échange et corrélation d'un gaz homogène de densité $n(\mathbf{r})$ et déduit de l'énergie d'échange par électron ε_x dont l'expression analytique et exacte est la suivante :

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4\pi}\left(\frac{6}{\pi}n\right)^{1/3} \tag{2.25}$$

Quant à la fonctionnelle de corrélation E_c^{LDA}, nous utiliserons celle proposée par Perdew et Wang [155], dont les paramètres ont été déterminés à partir de l'interpolation d'un ensemble de valeurs d'énergie de corrélation basées sur des calculs Monte Carlo quantiques de Ceperley et Alder [41]. Notons que les effets de polarisation du spin peuvent être pris en compte dans l'approximation LDA pour donner la LSDA (*Local Spin Density Approximation*). Ce type de fonctionnelle, LDA et LSDA, donne de bons résultats pour des systèmes dont la densité électronique est relativement uniforme, comme c'est le cas de l'aluminium, mais peut être amélioré dans le cas où cette densité présente de forts gradients. C'est pourquoi ont été développées les fonctionnelles plus élaborées comme la fonctionnelle GGA, voire les fonctionnelles méta-GGA.

L'approximation du gradient généralisé, ou GGA

Dans cette famille de fonctionnelles, le gradient de la densité est introduit afin de rendre compte de la non-homogénéité de la densité électronique réelle. En effet, les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes. Alors que la méthode LDA est locale de par la considération d'une densité équivalente à celle d'une gaz homogène, on incorpore alors ici des éléments non locaux. La fonctionnelle d'échange et corrélation dans l'approximation GGA dépend ainsi de la densité $n(\mathbf{r})$ et de son gradient $\nabla n(\mathbf{r})$:

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) f_{xc}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|) \tag{2.26}$$

Tout comme pour la LDA, plusieurs expressions de l'énergie d'échange et corrélation ont été proposées et testées. Nous utiliserons la fonctionnelle PBE-GGA, non empirique et construite sur la base des principes de la mécanique quantique [152]. Cette approximation est reconnue pour donner de meilleurs résultats que la LDA pour les systèmes magnétiques et logiquement à forte variation de densité électronique [210]. L'approximation GGA permet par exemple de simuler correctement le fer solide bcc ferromagnétique alors que l'approximation LSDA prévoit du fer fcc non magnétique [13]. Elle prédit encore les bons paramètres de maille des métaux alcalins alors l'approximation LSDA les sous-estime de 4% environ [153].

Notons que les méthodes GGA ont été étendues afin de tenir compte des dérivées d'ordre supérieur de la densité électronique. Les fonctionnelles dites meta-GGA (ou m-GGA) font ainsi intervenir dans les équations le laplacien, c'est-à-dire la dérivée seconde, de la densité afin notamment de gagner en précision dans la détermination des propriétés moléculaires [154, 183]. Ces méthodes ne seront toutefois pas abordées dans ce travail.

2.2.3 Calcul de la structure ionique : la Dynamique Moléculaire Quantique

La résolution des équations de Kohn-Sham permet donc 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 $\mathrm{H_i}$ est nécessaire.

Ainsi, une fois les électrons traités selon le formalisme de la DFT, le mouvement des ions peut alors être déduit des forces dérivant de la structure électronique préalablement calculée $\mathrm{F_e}(\mathbf{R})$, sans paramètre ajustable. Cette dynamique est nommée dynamique moléculaire quantique, ou QMD, et est particulièrement adaptée aux systèmes chauds et désordonnés. Elle diffère notamment de la dynamique moléculaire classique, dans laquelle les forces s'exerçant sur les noyaux sont calculées à partir de potentiels effectifs incorporant les effets électroniques, souvent ajustés de manière empirique.

Dans le formalisme de la QMD, les ions, contrairement aux électrons, sont traités de manière classique, ce qui est adapté à notre situation de plasmas denses car la longueur d'onde de De Broglie thermique des noyaux ($\lambda_{dB,i} \sim 10^{-14}$Å pour un atome de silicium à 3 eV) est beaucoup plus faible que leur distance moyenne respective (de l'ordre de l'Angström). Le lagrangien qui détermine la position des noyaux s'écrit alors :

$$L[\mathbf{R}, \dot{\mathbf{R}}] = \frac{1}{2}\sum_{l=1}^{N_i} M_l \mathbf{R}\dot{^2} - \frac{1}{2}\sum_{\substack{l,l'=1 \\ l<l'}}^{N_i} \frac{Z_l Z_{l'} e^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} - F_e(\mathbf{R}) \tag{2.27}$$

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

$$M_I \frac{\partial^2 \mathbf{R}_l}{\partial t^2} = F_l(\mathbf{R}) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_l} E(\mathbf{R}) \tag{2.28}$$

avec E(R) l'énergie de l'état fondamental du système d'électrons interagissant et se déplaçant dans un champ de noyaux fixes.

Numériquement, la résolution 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 quant à elles discrétisées selon l'algorithme de Verlet :

$$\mathbf{R}_l(t + \Delta t) = 2\mathbf{R}_l(t) - \mathbf{R}_l(t + \Delta t) + \frac{F_l(\mathbf{R}(t))}{M_l} \Delta t^2 \tag{2.29}$$

incluant une erreur en $O(\Delta t^4)$ sur la propagation des noyaux, la vitesse étant obtenue par :

$$\dot{\mathbf{R}}_l(t) = \frac{\mathbf{R}_l(t + \Delta t) + \mathbf{R}_l(t - \Delta t)}{2\Delta t} \tag{2.30}$$

Les noyaux se propagent ainsi dans le temps sous l'action d'un potentiel d'interaction à composantes électroniques et ioniques séparées, dans l'approximation de Born-Oppenheimer. De

plus, si l'on souhaite imposer une température fixe et ainsi évaluer les propriétés du système à cette température précise, il faut s'assurer que la dynamique s'inscrive dans l'ensemble canonique. Nos calculs seront en réalité réalisés dans l'ensemble isocinétique, qui consiste à conserver l'énergie cinétique des noyaux au cours du temps [189] et dont la fonction de partition possède la même partie potentielle que celle de l'ensemble canonique. Les propriétés structurales dans l'ensemble canonique peuvent par conséquent être déterminées dans l'ensemble isocinétique. Cet ensemble permet notamment de reproduire la distribution des vitesses de Boltzmann avec une excellente précision, d'autant mieux que le nombre de particules est important. Il permet alors d'avoir accès aux propriétés tant configurationnelles que dynamiques de manière équivalente, tout en étant plus performant en terme de temps de calcul [5, 62]. Cependant, il ne permet pas d'avoir accès à des quantités dérivant de la température, celle-ci étant fixée, comme la chaleur spécifique ou la diffusion thermique. Pour cela, il serait alors nécessaire d'utiliser un autre type de thermostat, tel que le thermostat de Nose-Hoover, qui permettrait de reproduire la distribution canonique, et donc une fluctuation de la température du système simulé autour d'une température moyenne constante [86].

2.3 Résolution numérique

2.3.1 Le code ABINIT

Afin de réaliser ces calculs de dynamique moléculaire quantique, nous avons utilisé le code ouvert ABINIT [69], qui permet d'effectuer des calculs DFT avec une base d'ondes planes en condition périodique. Comme nous l'avons déjà évoqué, le système est ramené à une taille permettant sa résolution numérique en considérant un nombre fini d'atomes, à savoir quelques centaines, dans une cellule de simulation présentant des conditions périodiques dans les trois dimensions. Dans cette approche, le système est donc défini par une cellule de base répliquée à l'infini dans les trois directions de l'espace, en utilisant les conditions aux limites définies par le théorème de Bloch. Cette approche est ainsi parfaitement adaptée aux solides cristallins possédant des propriétés de symétrie. Mais il peut l'être également pour des systèmes désordonnés comme des liquides ou des plasmas si la boîte de simulation est suffisamment grande pour que sa périodicité n'inclue pas d'artefact pouvant influencer le résultat.

Le code ABINIT effectue donc le calcul DFT de convergence de la densité électronique pour une configuration ionique donnée par la méthode itérative présentée dans la section précédente. Nous verrons que la résolution de ce calcul nécessite entre autre l'utilisation de pseudo-potentiels. Une fois la fonction d'onde électronique obtenue, un calcul de dynamique des ions est effectué. La nouvelle configuration ionique est suivie par un nouveau calcul de DFT, qui entraine un nouveau calcul du mouvement des ions, etc.... Ce cycle est appelé dynamique moléculaire quantique et est présenté sur la figure 2.5. Typiquement, il est poursuivi sur quelques centaines de pas de temps, chaque pas de temps correspondant à une femtoseconde, afin que le système atteigne un certain

équilibre. Cet équilibre sera notamment contrôlé par la convergence de la pression à l'intérieure de la boîte de simulation, calculée à chaque pas de temps.

Dans la suite, nous nous intéressons plus en détail à la résolution des fonctions d'onde électroniques sur la base d'ondes planes périodiques ainsi qu'au formalisme des pseudo-potentiels utilisé dans cette étude.

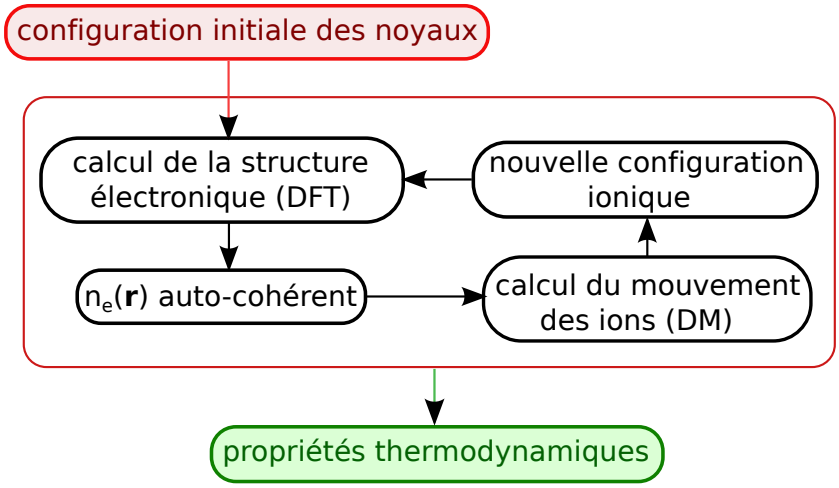


Figure 2.5: *Illustration d'une boucle de convergence dans le code de dynamique moléculaire quantique ABINIT.*

2.3.2 Une base d'ondes planes pour décrire un système périodique

De manière générale, afin de résoudre le système d'équation de Kohn-Sham, les fonctions d'onde électroniques φ_{ki} peuvent être obtenues de façon entièrement numérique ou construites à partir de combinaisons linéaires de fonctions d'onde de base. Il existe ainsi un choix important de fonctions de base, allant des orbitales des atomes constituant le système à des gaussiennes, en passant par les ondes planes. Dans le cas d'un solide périodique ou, comme ici, d'un plasma dense simulé en utilisant des conditions aux limites périodiques dans les trois dimensions de l'espace, le choix naturel est celui d'une base d'ondes planes pour lesquelles ces conditions sont introduites aisément en utilisant le théorème de Bloch [27].

Initialement développé pour les solides cristallins, ce théorème nous dit en effet que, dans un système périodique, chaque fonction d'onde électronique peut être écrite sous la forme d'un produit d'une fonction ayant la même périodicité du système, $\xi_i(\mathbf{r})$, et d'un terme de phase, $e^{i(\mathbf{k}.\mathbf{r})}$:

$$\varphi_{ki}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k}.\mathbf{r})}\xi_i(\mathbf{r}) \tag{2.31}$$

avec $\mathbf{k}$ un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du système périodique considéré. La fonction périodique $\xi_i(\mathbf{r})$ peut être décomposée par transformée de Fourier sur une base discrète d'ondes planes de vecteurs d'onde $\mathbf{G}$ du réseau réciproque :

$$\xi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}.\mathbf{r})} \tag{2.32}$$

La somme s'étendant sur tous les vecteurs **G** du réseau réciproque, elle est par conséquent théoriquement infinie. Les fonctions d'ondes seraient donc idéalement développées sur une base infinie et sur un nombre infini de vecteur d'onde **k**. En pratique, en notant que des fonctions d'onde électroniques pour des **k** proches sont quasiment identiques et en utilisant, si possible, les propriétés de symétries du système, le calcul sera fait sur des grilles de points **k** prédéfinis. Et le choix du maillage est un point crucial du calcul. De plus, le nombre d'ondes planes sera limité de manière à ne garder que celles ayant une énergie cinétique inférieure à une certaine énergie dite de coupure, E_{cut} et dont les coefficients c_i sont les plus importants :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2 < E_{cut} \tag{2.33}$$

Notons que le choix de cette énergie de coupure est également très important et que la précision du calcul en dépend grandement. En effet, plus E_{cut} est grande et plus la base d'ondes planes permettant de décrire les états propres est étendue. Une valeur trop petite de E_{cut} introduirait alors logiquement une erreur dans le calcul de l'énergie totale. Néanmoins, l'utilisation d'une énergie de coupure trop élevée induit nécessairement un temps de calcul plus important. En pratique, l'énergie de coupure est augmentée jusqu'à ce qu'on obtienne la convergence sur le paramètre d'intérêt (énergie totale, énergie d'une orbitale, pression, ...) avec la précision désirée.

Ainsi, pour un système périodique, les fonctions d'onde électroniques de Kohn-Sham peuvent être développées naturellement sur une base simple d'ondes planes, dont la convergence peut toujours être atteinte en augmentant l'énergie de coupure. Cependant, il est à noter que les bases d'ondes planes ne sont pas adaptées pour décrire les fonctions d'onde présentant de fortes oscillations, comme cela peut être le cas en se rapprochant des noyaux. Dans ce cas, cela nécessiterait d'utiliser un grand nombre d'ondes planes pour décrire aussi bien les fonctions d'onde des électrons fortement liés au coeur que celles des électrons de valence dans la région de coeur. Conséquence directe de ce problème, le temps de calcul nécessaire serait également très important. Pour pallier ce problème, l'idée est d'utiliser ces ondes planes avec un pseudo-potentiel modifiant les fonctions d'onde dans la région de coeur. En ne traitant explicitement que les électrons de faible énergie participant aux liaisons chimiques et en créant ainsi un gain important des ressources informatiques nécessaires aux calculs, cette approximation présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière.

2.3.3 Les pseudo-potentiels

Outre la nécessité de réduire le temps de calcul, l'utilisation de pseudo-potentiels se justifie par le fait que les électrons les plus proches du noyau, fortement liés à ce dernier, ne participent

que très peu aux liaisons chimiques d'un système. En effet, la majeure partie des propriétés physiques et chimiques de la matière est due au recouvrement des fonctions d'onde des électrons les moins localisés, essentiellement situés dans la bande de valence. Ces orbitales atomiques sont profondément modifiées par l'environnement. Les électrons plus proches du noyau, appelés électrons de coeur, sont quant-à-eux faiblement perturbés par le potentiel de Kohn-Sham, tout du moins jusqu'à une certaine densité.

Dans un calcul de structure électronique, l'utilisation de pseudo-potentiels équivaut à remplacer le potentiel coulombien fort créé par les noyaux et les électrons de coeur par un potentiel ionique effectif plus doux agissant sur les électrons de valence, comme présenté sur la figure 2.6. Ce pseudopotentiel reproduit alors les effets des électrons de cœur et du noyau tout en maintenant le potentiel effectif le plus doux possible afin de diminuer l'énergie de coupure et par conséquent le temps de calcul. Par construction, un pseudo-atome est donc constitué de deux parties :

- une région de coeur dans laquelle le potentiel et les pseudo-fonctions d'onde seront lissées afin d'être décrites par un minimum d'ondes planes, s'étendant jusqu'à un rayon de coupure r_c et contenant le noyau et un certain nombre d'électrons de coeur participant à l'écrantage de la charge de ce noyau. Remarquons que plus le coeur, dit gelé, possède d'électrons et plus le nombre d'électrons apparaissant de manière explicite dans les calculs, et donc le nombre d'équation à résoudre, s'en trouve réduit.
- une région contenant les électrons de valence au delà de r_c, participant au recouvrement. Certains pseudo-potentiels, et notamment celui utilisé dans cette étude, sont contraints à être identiques au potentiel réel au-delà du rayon de coupure.

Du choix du rayon de coupure dépend beaucoup la précision du calcul. Celui-ci résulte d'un compromis entre la bonne concordance du pseudo-potentiel et du potentiel réel et le nombre d'ondes planes nécessaires à décrire correctement le système. En effet, plus le rayon de coupure est petit, plus la concordance entre le pseudo-potentiel et le potentiel reél est grande, mais plus le nombre d'ondes planes nécessaires pour décrire correctement le système est également important. De plus, la transférabilité d'un pseudo-potentiel d'un système à un autre dépend particulièrement de l'influence du système sur les états de coeur. Notamment, l'augmentation de la densité est à même de modifier les fonctions d'onde de coeur, et peut donc nécessiter l'utilisation d'un pseudo-potentiel au rayon de coupure plus petit. Il sera ainsi important de vérifier la convergence de ce paramètre dans nos calculs.

Il existe différentes familles de pseudo-potentiels. Certaines conservent la charge dans la région de coeur. D'autres non. Ces derniers sont appelés pseudo-potentiels ultra-doux, USPP (*Ultra Soft Pseudo Potential*). Introduits initialement par Vanderbilt [192], ces pseudo-potentiels ont l'avantage de converger bien plus rapidement que les premiers, avec un nombre d'ondes planes inférieur et par conséquent une énergie de coupure inférieure. Par la suite, Blöchl a introduit la méthode PAW (Projected Augmented Wave), plus performante et visant à obtenir un résultat équivalent à un calcul « tous électrons », qui permet de générer des pseudo-potentiel ultra-doux

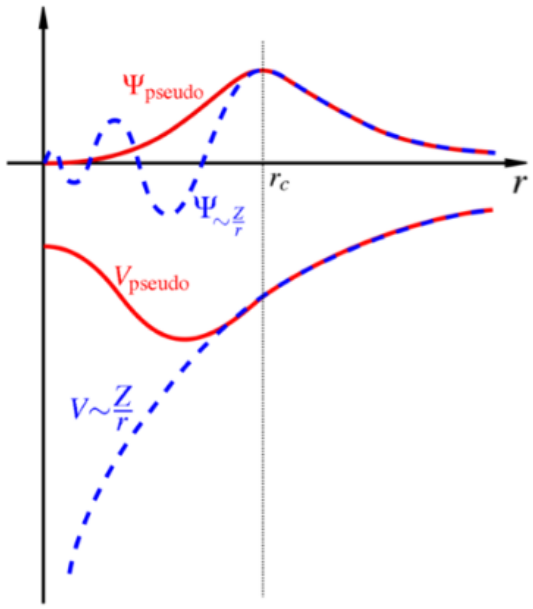


FIGURE 2.6: *Schéma de principe du pseudo-potentiel : près du noyau, jusqu'à un certain rayon de coupure, la fonction d'onde est remplacée par la fonction d'onde pseudisée [150]. Cette approximation revient à considérer un coeur d'électrons gelés ne participant pas aux interactions coulombiennes.*

pour lesquels la grille utilisée pour reconstruire la densité autour de chaque atome est radiale [28]. Avec ce formalisme, la fonction d'onde de valence reconstruite par les pseudo-potentiels PAW est exacte, avec tous les noeuds dans la région de coeur, et ceci pour des rayons de coupure inférieurs. C'est cette méthode qui sera utilisée dans nos calculs. Les pseudo-potentiels ont été générés grâce au logiciel ATOMPAW, développé par Nathalie Holzwarth et collaborateurs, et modifié par Marc Torrent [85, 185]. Pour plus de détails concernant la construction et le test de tels pseudo-potentiels, le lecteur pourra se référer à la documentation citée précédemment ainsi qu'à la thèse de Floriane Festa [58].

2.4 Obtenir des spectres d'absorption XANES par les calculs *ab initio*

La dynamique moléculaire quantique constitue ainsi aujourd'hui un moyen très intéressant pour simuler numériquement des matériaux divers tels que la silice ou le fer dans le domaine de la matière dense et tiède. Une fois cette dynamique effectuée et l'équilibre du système simulé atteint pour une densité et une température fixées, la première par la dimension de la boîte de simulation et la seconde par l'utilisation de l'ensemble isocinétique, il est alors intéressant d'en connaître les détails afin qu'ils puissent être comparés à des observables expérimentales. Certains paramètres peuvent être calculés directement à partir de la structure ionique obtenue, c'est-à-dire de la position des ions et des électrons, comme la pression, la fonction de corrélation de

paire ou encore la coordinence, et ce en fonction du temps. Il est ainsi par exemple possible d'obtenir l'équation d'état d'un matériau et de la comparer aux mesures expérimentales obtenues à l'aide d'autres observables, telles que la vitesse particulaire ou la vitesse du choc. D'autres paramètres, comme les propriétés de transport, conductivité, réflectivité et absorption, nécessitent de faire appel à certaines théories annexes, comme celle de la réponse linéaire, pour être déduites à partir des fonctions d'onde de Kohn-Sham. Intéressons nous désormais au calcul du spectre d'absorption X, réalisé à l'aide du modèle d'impureté, qui consiste à utiliser un pseudo-potentiel excité pour l'atome absorbant dans la formule de Kubo-Greenwood. Ces spectres calculés seront alors directement confrontés aux spectres expérimentaux dans le chapitre 4.

2.4.1 Calcul de l'absorption

2.4.1.1 Propriétés de transport

Les coefficients de transport d'une onde électromagnétique à travers un milieu, telles que sa réflectivité $r(\omega)$ et son absorption $\alpha(\omega)$, sont bien connus de par les relations de Maxwell et peuvent être directement reliés à l'indice complexe $n(\omega)$ de ce milieu par les formules suivantes :

$$r(\omega) = \left|\frac{1-n(\omega)}{1+n(\omega)}\right|^2 = \frac{[1-\Re(n(\omega))]^2 + \Im(n(\omega))^2}{[1+\Re(n(\omega))]^2 + \Im(n(\omega))^2} \tag{2.34}$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega\Im(n(\omega))}{c} \tag{2.35}$$

la partie imaginaire de l'indice optique étant notamment appelée coefficient d'extinction du milieu, qui prend en compte, en plus de l'absorbance, les effets dus à la diffusion et à la luminescence. Elle est reliée à la fonction diélectrique complexe par :

$$\epsilon(\omega) = \Re(\epsilon(\omega)) + i\Im(\epsilon(\omega)) = (\Re(n(\omega)) + i\Im(n(\omega)))^2 \tag{2.36}$$

ou encore :

$$\Re(\epsilon(\omega)) = \Re(n(\omega))^2 - \Im(n(\omega))^2 \tag{2.37}$$

$$\Im(\epsilon(\omega)) = 2\Re(n(\omega)) \times \Im(n(\omega)) \tag{2.38}$$

Or, les fonctions diélectriques se déduisent à partir de la conductivité électrique complexe $\sigma(\omega)$ par les relations mathématiques de Kramers-Kronig [104] :

$$\Re(\epsilon(\omega)) = 1 - \frac{4\pi}{\omega}\Im(\sigma(\omega)) \tag{2.39}$$

$$\Im(\epsilon(\omega)) = \frac{4\pi}{\omega}\Re(\sigma(\omega)) \tag{2.40}$$

On en déduit que le coefficient d'absorption qui nous intéresse peut être directement relié à la partie réelle de la conductivité électrique :

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega \Im(\epsilon(\omega))}{c \Re(n(\omega))} = \frac{4\pi}{c} \frac{\Re(\sigma(\omega))}{\Re(n(\omega))} \tag{2.41}$$

2.4.1.2 La conductivité de Kubo-Greenwood

La conductivité de l'état de la matière étudiée peut alors être calculée en faisant appel à la théorie de la réponse linéaire. Cette première approche purement quantique de la théorie du transport électronique a été développée par Kubo [106] et fait l'hypothèse d'une perturbation faible appliquée au système, n'altérant pas la nature de ce dernier. Ainsi, dans le cadre de cette théorie, la conductivité est considérée comme la fonction de réponse de la matière à un champ électrique **E** suffisamment petit pour conduire a une relation linéaire entre ce dernier et la densité de courant **j**, de la forme :

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \tag{2.42}$$

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

De manière plus générale, la théorie de la réponse linéaire conduit à exprimer chacun des coefficients des lois linéaires phénoménologiques du transport en termes d'une fonction de corrélation à l'équilibre des courants appropriés. Les formules ainsi obtenues portent le nom générique de *formules de Green-Kubo*. En particulier, cette théorie permet d'exprimer les composantes du tenseur de conductivité en termes d'une fonction de corrélation des composantes correspondantes du courant électrique :

$$\sigma_{\mu,\nu}(\omega) = \frac{1}{\Omega} \lim_{\epsilon \to 0^+} \int_0^\infty dt e^{(i\omega - \varepsilon)t} \int_0^\beta dx \, \langle j_\mu(-ix) j_\nu(t) \rangle \tag{2.43}$$

où Ω représente le volume du système et β sa température. Cette formule, appelée plus spécifiquement *formule de Kubo-Nakano*, permet de décrire le système des porteurs de charge au niveau microscopique par la mécanique quantique. Elle est à la base de la théorie quantique du transport électronique.

De plus, dans le cadre de particules indépendantes, de type Kohn-Sham par exemple, la partie réelle de ce tenseur peut être explicitée, en notant ε_l les couples énergie et $|\varphi_l\rangle$ les états propres de l'hamiltonien à une particule :

$$\Re\left(\sigma_{\mu,\nu}(\omega)\right) = \frac{2\pi}{3\Omega} \sum_{l,l'} \frac{f_l - f_{l'}}{\varepsilon_l - \varepsilon_{l'}} \langle \varphi_l | \nabla_\mu | \varphi_{l'} \rangle \langle \varphi_{l'} | \nabla_\nu | \varphi_l \rangle \, \delta_\omega(\varepsilon_l - \varepsilon_{l'}) \tag{2.44}$$

et fait intervenir des transitions à un photon, $\delta_\omega(\varepsilon_l - \varepsilon_{l'})$, entre les états partiellement peuplés, $f_l - f_{l'}$, avec f_l l'occupation donnée par la distribution de Fermi-Dirac.

Dans le cadre de notre étude où le système est décrit à l'aide de conditions périodiques dans les trois dimensions de l'espace et où les états mono-électroniques sont décrits par deux paramètres, à savoir l'indice de bande et le vecteur d'onde $\mathbf{k}$, l'expression précédente devient la formule suivante, connue sous le nom de *formule de Kubo-Greenwood* :

$$\Re(\sigma(\mathbf{k},\omega)) = \frac{2\pi}{3\omega\Omega}\sum_{m=1}^{n_b}\sum_{n=1}^{n_b}\sum_{\alpha=1}^{3}\left[f(\varepsilon_{n,\mathbf{k}}) - f(\varepsilon_{m,\mathbf{k}})\right] \times \left|\langle\varphi_{m,\mathbf{k}}|\nabla_\alpha|\varphi_{n,\mathbf{k}}\rangle\right|^2 \delta(\varepsilon_{m,\mathbf{k}} - \varepsilon_{n,\mathbf{k}} - \omega) \quad (2.45)$$

où α représente les trois directions de l'espace, $f(\varepsilon_{m,k})$ l'occupation de Fermi pour le niveau d'énergie $\varepsilon_{m,k}$ pour le m-ième état et pour le point k, les sommations m et n se faisant sur l'ensemble des états de Kohn-Sham considérés dans la simulation. Notons que ces états peuvent être peuplés entièrement ou partiellement, ou vides, et que c'est le nombre d'états vides qui détermine la fréquence maximale pour laquelle les fonctions de réponse peuvent être calculées.

Dans la pratique, la fonction Dirac doit être remplacée par une gaussienne bien choisie, ni trop étroite pour éviter la génération de bruit, ni trop large pour éviter de perdre de l'information. La « règle de la somme » permet, quant à elle, de vérifier le calcul de la conductivité [121] :

$$S \equiv \frac{2m\Omega}{\pi e^2 N_e}\int_0^\infty \sigma(\omega)d\omega = 1 \quad (2.46)$$

Le calcul de l'absorption peut être effectué en utilisant l'équation de Kubo-Greenwood pour décrire la conductivité de manière quantique. Cependant, comme les fonctions propres et énergies propres correspondent aux état de valence dans le formalisme des pseudo-potentiels présenté précédemment, la formule de Kubo-Greenwood ne permet uniquement que le calcul des propriétés de transport impliquant les électrons de valence du système. Typiquement, elle permet d'obtenir la conductivité optique pour des fréquences pouvant aller jusqu'à une centaine d'eV. L'utilisation des pseudo-potentiels ne permet donc pas directement le calcul d'un spectre d'absorption dans le domaine des X impliquant des électrons de coeur, typiquement à 2 keV et 7 keV pour le silicium et le fer respectivement. Pour calculer un spectre XANES, l'expression de la conductivité doit être adaptée [129, 164].

2.4.2 Calcul d'un spectre XANES

2.4.2.1 XANES dans le formalisme PAW

Pour adapter l'expression 2.45 à notre cas, rappelons les éléments de matrice intéressants : le flanc K d'un spectre d'absorption correspond au processus d'absorption d'un photon X par la matière, excitant alors un électron de la couche la plus profonde, c'est-à-dire de l'orbitale 1s vers la bande de conduction. L'absorption correspondante doit donc être décrite entre l'état initial n, à savoir l'orbitale 1s, et l'état final m, à savoir les états p vides ou partiellement occupés. En notant la fonction d'onde de coeur $|\phi_c\rangle$, les termes d'intérêt à adapter dans la formule de Kubo-Greenwood sont donc les éléments de matrice de transition entre le niveau de coeur de l'orbitale 1s et les niveaux de valence :

$$\langle\varphi_{m,\mathbf{k}}|\nabla_\alpha|\varphi_{n,\mathbf{k}}\rangle \equiv \langle\varphi_{m,\mathbf{k}}|\nabla_\alpha|\phi_c\rangle \tag{2.47}$$

Ces éléments de matrice peuvent alors être exprimés dans le formalisme des pseudo-potentiels utilisés dans cette étude, à savoir le formalisme PAW [181]. Pour cela, il est nécessaire de noter que la méthode PAW permet de remplacer la fonction d'onde équivalente à celle obtenue par un calcul « tous électrons » $|\varphi\rangle$ par une transformation linéaire T faisant appel à la pseudo-fonction d'onde $|\widetilde{\varphi}\rangle$ et à la base locale PAW centrée sur chaque atome, tel que :

$$|\varphi\rangle = T\,|\widetilde{\varphi}\rangle \tag{2.48}$$

Cette transformation linéaire T est définie par :

$$T = 1 + \sum_{\mathbf{R},n}\left[|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle - \left|\widetilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\right\rangle\right]\langle\widetilde{p}_{\mathbf{R},n}| \tag{2.49}$$

où $\mathbf{R}$ sont les sites atomiques définissant les régions augmentées $\Omega_{\mathbf{R}}$, c'est-à-dire inclues dans la sphère définie par le rayon de coupure r_c décrit plus haut. $|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle$ et $\left|\widetilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\right\rangle$ sont respectivement les fonctions d'ondes partielles « tous-électrons » et pseudo-fonctions d'onde partielles qui coïncident hors de $\Omega_{\mathbf{R}}$, les projecteurs $\langle\widetilde{p}_{\mathbf{R},n}|$ étant nuls à l'extérieur de $\Omega_{\mathbf{R}}$. Les $|\phi_{\mathbf{R},n}\rangle$ forment une base complète pour toute fonction d'onde $|\varphi\rangle$ « tous-électrons » dans $\Omega_{\mathbf{R}}$, tout comme les $\left|\widetilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\right\rangle$ forment une base complète pour toute pseudo-fonction $|\widetilde{\varphi}\rangle$ d'onde dans $\Omega_{\mathbf{R}}$. Ainsi, pour toute fonction de coeur $\langle\mathbf{r}\,|\chi_{\mathbf{r}}\,\rangle$, centrée sur un site atomique R et nulle hors de $\Omega_{\mathbf{R}}$, on peut écrire :

$$\sum_n \langle\widetilde{\varphi}\,|\widetilde{p}_{\mathbf{R},n}\,\rangle\left\langle\widetilde{\phi}_{\mathbf{R},n}\,|\chi_{\mathbf{R}}\,\right\rangle = \langle\widetilde{\varphi}\,|\chi_{\mathbf{R}}\,\rangle \tag{2.50}$$

Avec ce formalisme PAW, l'élément de matrice 2.47 peut s'écrire :

$$\langle\varphi_{m,\mathbf{k}}|\nabla_\alpha|\phi_c\rangle = \langle\widetilde{\varphi}_{m,\mathbf{k}}|\nabla_\alpha|\phi_c\rangle + \sum_{\mathbf{R},\alpha}\langle\widetilde{\varphi}\,|\widetilde{p}_{\mathbf{R},\alpha}\,\rangle\left[\langle\phi_{\mathbf{R},\alpha}|\nabla_\alpha|\phi_c\rangle - \left\langle\widetilde{\phi}_{\mathbf{R},\alpha}|\nabla_\alpha|\phi_c\right\rangle\right] \tag{2.51}$$

Et en utilisant la relation 2.50 :

$$\langle\varphi_{m,\mathbf{k}}|\nabla_\alpha|\phi_c\rangle = \sum_{\mathbf{R},\alpha}\langle\widetilde{\varphi}_{m,\mathbf{k}}\,|\widetilde{p}_{\mathbf{R},\alpha}\,\rangle\,\langle\phi_{\mathbf{R},\alpha}|\nabla_\alpha|\phi_c\rangle \tag{2.52}$$

Dans notre cas, les seules fonctions d'onde de coeur disponibles sont celles obtenues lors de la génération du pseudo-potentiel dans ce formalisme PAW. Cependant, lorsqu'elle est générée, cette fonction d'onde de coeur ϕ_c correspond à celle de l'atome isolé, qui ne prend pas en compte l'effet de l'environnement. Il est donc nécessaire d'inclure cet effet dans le cadre d'un plasma dense et tiède. Ceci fait l'objet de la prochaine section.

2.4.2.2 Effet de l'environnement sur l'orbitale de coeur 1s

En levant le gel du coeur atomique grâce à l'utilisation, soit d'un modèle d'atome moyen, soit d'un pseudo-potentiel « tous-électrons », c'est-à-dire dont tous les électrons d'un atome de la simulation sont placés dans la valence, de précédentes études menées sur l'aluminium ont montré l'influence de la température et surtout de la densité sur l'énergie de l'orbitale 1s, $E(\phi_c)$ [58, 164, 129]. En effet, celle-ci serait augmentée de près de 30 eV en passant de la densité solide ρ_0 à $4\rho_0$. Il parait dès lors évident qu'une telle influence se doit d'être prise en compte. De plus, ces études ont démontré l'indépendance du déplacement énergétique $\Delta E(\phi_c)$ vis-à-vis de la phase, en calculant l'énergie de l'orbitale 1s sur une maille élémentaire d'un réseau BCC ainsi que sur celle d'un réseau FCC, suggérant alors qu'il ne dépende pas de la structure ionique environnante. Le déplacement ne dépendant également que très peu de la température, cette constatation a alors permis de directement corriger uniquement en densité tous les spectres XANES calculés, y compris ceux obtenus pour de l'aluminium très chaud et liquide.

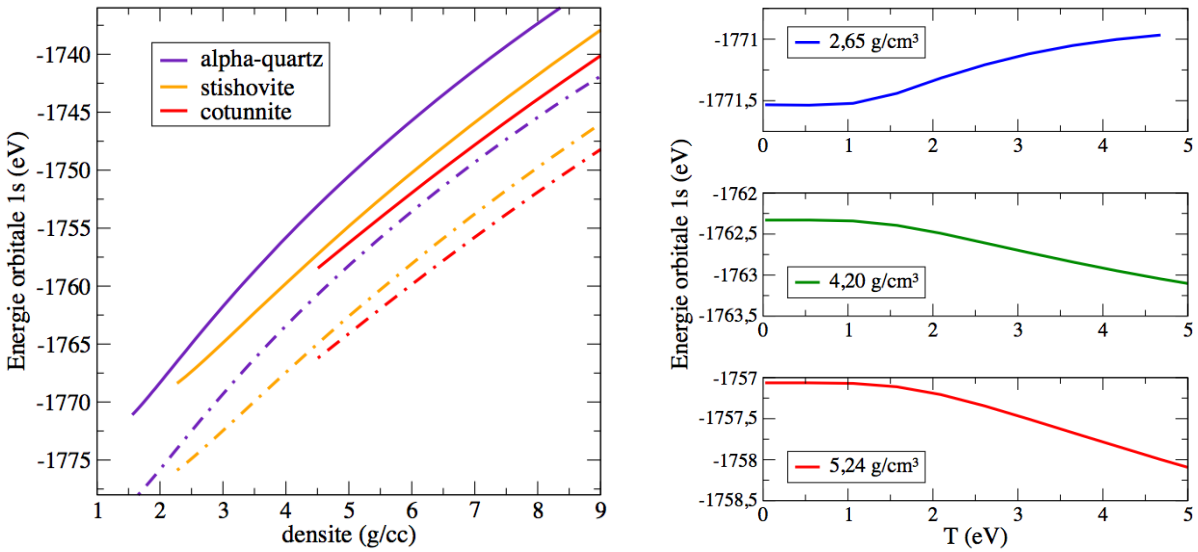


Figure 2.7: *Evolution de l'énergie de l'orbitale 1s de l'atome de silicium en fonction de la densité (à gauche) et de la température (à droite). Ces calculs ont été réalisés avec un pseudo-potentiel « tous-électrons », ici en utilisant l'approximation LDA (trait plein) ou GGA (trait pointillé), et montrent l'influence à la fois de la densité et de la température, mais aussi de la phase, sur l'orbitale de coeur.*

Lors de cette étude, des calculs similaires ont été réalisés. Un pseudo-potentiel « tous-électrons » a été créé, notamment pour le silicium, à la fois en utilisant l'approximation GGA et LDA, et a été appliqué à différentes mailles élémentaires du SiO_2. Cependant, comme le montre la figure 2.7, notre problème s'annonce plus compliqué. En effet, dans le cas du SiO_2, en plus de dépendre fortement de la densité et légèrement de la température, l'énergie $E(\phi_c)$ dépend clairement de la phase du matériau, et par conséquent de la structure ionique environnante. Ainsi,

comme on peut le voir sur la figure de gauche, à température nulle, les pentes des courbes calculées diffèrent selon la phase, les calculs prévoyant par exemple un déplacement de l'orbitale de coeur 1s de près de 14 eV entre $\rho_0 = 2,2g/cm^3$ et $2\rho_0$ pour l'alpha-quartz alors qu'ils ne prévoient qu'un déplacement de 11 eV pour la stishovite. De plus, cette conclusion reste valide quelque soit la fonctionnelle d'échange et corrélation choisie et utilisée dans le calcul de structure électronique, LDA (trait plein) ou GGA (trait pointillé), le décalage constant entre les deux résultats étant uniquement dû à un volume d'équilibre différent.

Ainsi, la correction à apporter à l'énergie de coeur ne peut être qu'approximative si l'on ne considère que l'influence de la densité sur une phase à froid. Et ne connaissant pas par avance l'influence de la phase liquide sur le déplacement énergétique $\Delta E(\phi_c)$, il devient par conséquent nécessaire de réaliser un calcul « tous électrons » pour chaque point calculé *ab initio* afin de corriger chacun des spectres XANES associé. Dès lors, pour chaque couple de conditions (ρ,T) simulé, et pour plusieurs configurations ioniques obtenues par la dynamique moléculaire, l'énergie de l'orbitale 1s $E_{1s,plasma}$ est calculée en insérant un atome de silicium avec un pseudo-potentiel « tous électrons » dans la boîte de simulation. Notons que ce calcul est réalisé sur autant de configurations ioniques nécessaires à ce que la moyenne des énergies obtenues converge.

De cette manière, les effets de l'environnement sur l'énergie de l'orbitale 1s sont inclus dans le calcul et en pratique, la correction ΔE_{1s} est appliquée à chacun des spectres XANES du matériau chaud relativement à la position du flanc K du matériau froid :

$$\Delta E_{1s} = E_{1s,chaud} - E_{1s,froid} \tag{2.53}$$

avec $E_{1s,froid}$ l'énergie de l'orbitale 1s calculée à ρ_0 et 300 K.

2.4.2.3 Le modèle d'impureté

Afin de reproduire le processus d'excitation provoqué expérimentalement par le faisceau sonde arrachant un électron de la couche interne 1s, le spectre XANES est calculé en utilisant le modèle d'impureté, déjà utilisé pour l'étude de l'aluminium [129, 164].

Ce modèle consiste en l'utilisation d'un pseudo-potentiel excité pour l'atome absorbant dans la formule de Kubo-Greenwood 2.45. Plus précisément, un atome, à savoir l'atome absorbant, est placé dans un état excité, entouré dans la boîte de simulation par des atomes dans leur état fondamental. Pour cela, un pseudo-potentiel dit « excité » est créé, constitué d'un trou dans la couche 1s, et appliqué à cet atome. Les autres atomes sont simulés à l'aide du pseudo-potentiel dans son état fondamental.

Ainsi, ce modèle constitue une manière simple d'introduire la notion d'électron-trou dans le modèle des particules indépendantes. Cependant, contrairement à ce qui se passe dans l'expérience, le processus de relaxation de l'orbitale de coeur est négligé et le trou laissé dans cette orbitale a par conséquent une durée de vie infinie. Cette approximation reste toutefois valide compte tenu des différentes échelles de temps mises en jeu. En effet, le temps d'excitation d'un électron est de l'ordre

de 10^{-15} s alors que le temps de réaction de l'ensemble des électrons pour modifier l'écrantage est estimé à $\tau_{écrantage} \sim \hbar/E_p \sim 10^{-17}$ s, avec E_p l'énergie de plasmon. Quant au transfert du moment absorbé par l'atome lors de la désexcitation aux autres ions constituant le plasma, il 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. Ainsi, lors de l'excitation d'un électron de 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 justifient alors le modèle d'impureté qui utilise un atome excité dans la boîte de simulation autour d'atomes dans une configuration ionique figée [158].

Cependant, contrairement à un pseudo-potentiel non excité qui peut être validé par un calcul « tous électrons », il n'existe aucune règle établie pour la construction d'un pseudo-potentiel excité valide sur une large plage de densités et de températures. D'où l'importance de la comparaison des résultats obtenus avec un tel pseudo-potentiel avec les données expérimentales, afin d'attester sa qualité. De plus, ce modèle d'impureté ne permet pas d'obtenir la position absolue du flanc K et tous les spectres doivent par conséquent être décalés en énergie afin de corriger cette imprécision. Le calcul de la position exacte du flanc-K nécessiterait un calcul plus sophistiqué utilisant la méthode GW et l'approche de Bethe-Salpether, toutefois trop coûteuse en temps de calcul pour être appliquée dans notre cas [146]. De plus, dans la mesure où l'on s'intéresse à des déplacements relatifs du flanc-K, cet écart n'est pas problématique. En pratique, le spectre XANES froid est décalé d'une certaine énergie $\Delta E_{flanc-K}$, nécessaire à ce que ce dernier se superpose au spectre froid obtenu expérimentalement, et tous les spectres calculés sont ensuite décalés de cette même énergie.

2.4.2.4 Résumé

En résumé, le calcul d'un spectre XANES dans le cadre des plasmas denses et tièdes peut être décrit comme suit :

- On commence par simuler par la dynamique moléculaire le système dans les conditions de température et de densité désirées. Ces conditions sont imposées par la taille de la boîte de simulation, nombre d'atomes fixé, ainsi que par l'utilisation de l'ensemble isocinétique. Pour ce calcul, seuls des pseudo-potentiels correspondants aux atomes dans leur état fondamental sont utilisés afin de limiter le temps de calcul.
- Une fois l'équilibre du système atteint et la pression stabilisée, des configurations ioniques sont sélectionnées à différents pas de temps.
- La théorie de la réponse linéaire dans le cadre de la formule de Kubo-Greenwwod et du modèle d'impureté est alors appliquée à toutes ces configurations ioniques. En pratique, l'absorption est calculée en utilisant un pseudo-potentiel excité pour l'atome absorbant de la boîte de simulation, un pseudo-potentiel fondamental étant appliqué à l'ensemble des autres atomes constituants le système.
- L'absorption totale est ensuite obtenue en moyennant sur le nombre de configurations prises. Ce calcul est réalisé sur autant de configurations ioniques nécessaires pour que la

moyenne des spectres d'absorption converge, comme présenté sur la figure 2.8.

- En parallèle, l'énergie de l'orbitale 1s E_{1s} est calculée en insérant un atome de silicium avec un pseudo-potentiel « tous électrons » dans la boîte de simulation. De la même manière que précédemment, ce calcul est réalisé sur autant de configurations nécessaires à ce que la moyenne des énergies obtenues converge.
- La correction de l'effet de l'environnement ΔE_{1s} , incluant la densité, la température et la phase, est finalement appliquée à l'absorption totale, en plus de la correction $\Delta E_{flanc-K}$ permettant de retrouver la position absolue du flanc-K.

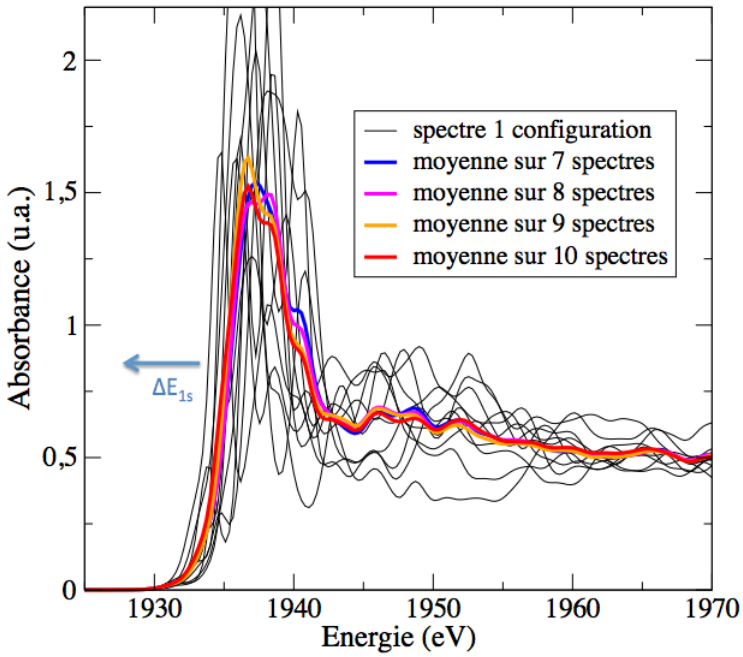


FIGURE 2.8: *Spectres d'absorption de différentes configurations ioniques (en noir) pour la condition (2,0 g/cm3 ; 0,8 eV). L'absorption totale est obtenue en moyennant ces différents spectres d'absorption jusqu'à ce que cette moyenne converge (en couleur). Une correction ΔE_{1s} est ensuite appliquée au spectre convergé afin de tenir compte de l'effet de l'environnement sur l'orbitale de coeur 1s non prise en compte dans l'approximation du coeur gelé.*

2.5 Conclusion

Bien que la modélisation de la matière dense et tiède reste complexe, puisqu'aucune simplification ne peut être faite sans prendre le risque de négliger un effet pouvant s'avérer important, des outils de plus en plus perfectionnés sont aujourd'hui développés pour essayer de la simuler. L'approximation de Born-Oppenheimer nous offre notamment la possibilité de la décrire par certaines méthodes statistiques, comme celle de l'atome moyen, ou par d'autres faisant appel aux premiers principes pour représenter la dynamique des ions. C'est cette seconde méthode, s'appuyant sur

la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui sera utilisée dans cette étude afin de déduire tant les propriétés thermodynamiques que les propriétés de transport du SiO_2 et du fer dans le régime de la WDM. Les structures électroniques et ioniques ainsi calculées pourront être comparées aux résultats des expériences réalisées en parallèle afin de tester, discriminer et améliorer les modèles, tout en nous apportant de précieuses informations.

Deuxième partie

Le SiO_2, matériau d'intérêt du manteau des planètes telluriques et du noyau des géantes gazeuses

Chapitre 3

SiO_2 : les expériences de spectroscopie XANES

« Le Rayon-Vert ! le Rayon-Vert ! » s'écrièrent d'une commune voix les frères Melvill, Bess et Parlridge, dont les regards, pendant un quart de seconde, s'étaient imprégnés de cette incomparable teinte de jade liquide. Seuls, Olivier et Helena n'avaient rien vu du phénomène, qui venait enfin d'apparaître après tant d'infructueuses observations ! Au moment où le soleil dardait son dernier rayon à travers l'espace, leurs regards se croisaient, ils s'oubliaient tous deux dans la même contemplation !... Mais Helena avait vu le rayon noir que lançaient les yeux du jeune homme ; Olivier, le rayon bleu échappé des yeux de la jeune fille !

Le rayon vert, Jules Verne

Sommaire

3.1 Le diagramme de phase expérimental du SiO_2 dans la WDM **94**
3.2 Présentation de nos expériences **96**
3.2.1 Dispositif expérimental 96
3.2.2 Géométrie des cibles 98
3.3 Un diagramme de phase bien exploré **100**
3.3.1 Stratégie expérimentale 100
3.3.2 Détermination des conditions sondées 103
3.3.3 Conditions hydrodynamiques sondées 106
3.4 Les spectres XANES associés aux conditions (ρ, T) sondées **108**
3.4.1 Obtenir un spectre d'absorption X 108
3.4.2 Exploitabilité des spectres mesurés 114
3.4.3 Des spectres sensibles aux conditions hydrodynamiques 117
3.5 Conclusion **120**

3.1 Le diagramme de phase expérimental du SiO_2 dans la WDM

Nous avons vu en introduction que les silicates sont un composant majeur des planètes telluriques, mais également un composant des coeurs de planètes géantes. D'après les scénarios de formation des planètes géantes, ils seraient même, avec l'eau et le fer, les principaux ingrédients des embryons proto-planétaires [73]. Ils pourraient s'agglomérer jusqu'à atteindre une taille supérieure à plusieurs fois celle de la Terre et accréter de l'hydrogène et de l'hélium dont la masse pourrait atteindre plusieurs fois celle de Jupiter ou de Saturne. Mais les propriétés de ces silicates dans des états de pressions et de températures extrêmes, très importantes pour les modèles de planètes, sont peu connues et doivent être mieux contraintes. En devenant liquides, ils impacteraient potentiellement les effets de dissipation de marée, clés pour la compréhension de la stabilité des systèmes planétaires. Leurs propriétés sont importantes pour modéliser l'érosion des cœurs de planètes géantes ou leur luminosité si la différenciation de ces silicates mène à une dissipation importante. Et en devenant métalliques, les silicates pourraient contribuer de manière importante à la génération du champ magnétique ou encore jouer un rôle majeur dans les effets de dissipation dans les exoplanètes de type tellurique.

Nous avons commencé par nous intéresser à un pôle pur important des silicates, à savoir la silice, de formule SiO_2, produit de la dissociation du $MgSiO_3$ sous haute pression et que l'on suppose retrouver dans les manteaux des super-Terres et les coeurs de géantes gazeuses comme Saturne ou Jupiter, et ce comme première étape d'une validation complète du domaine du diagramme de phase des silicates pertinent pour les modèles planétaires. Bien sûr, il n'est pas possible aujourd'hui d'explorer expérimentalement l'intégralité du diagramme de phase intéressant pour la planétologie : les chocs chauffent notamment trop les matériaux d'étude et les compressions quasi-isentropiques, qui évitent ces chauffages dus à l'irréversibilité thermodynamique dans les chocs, nécessitent à la fois d'être mieux maîtrisées et de disposer d'un laser de très haute énergie pour atteindre les très hautes pressions. Ces installations ont bien permis d'atteindre récemment environ 8 Mbar dans la silice avec une température proche de 7000 K sur la ligne d'intégration laser (LIL) mais aucune installation de ce genre ne permet aujourd'hui le couplage avec une source X courte en temps permettant d'étudier la structure de ces matériaux. Le but final ici est de tester la validité des modèles théoriques, comme les calculs de premier principe, sur une partie relativement large du diagramme de phase de ces matériaux, et notamment ici du SiO_2, afin de savoir s'il est possible de les appliquer à des conditions hydrodynamiques plus étendues et ainsi de certifier ou de corriger les modèles de planètes basés actuellement principalement sur ces calculs [14, 3, 144, 135].

Que savons-nous de la silice aujourd'hui ? Comme ce matériau a depuis longtemps été pris comme matériau de référence dans de nombreuses expériences laser, son équation d'état a déjà été particulièrement étudiée [96]. Néanmoins, sa structure, notamment dans le domaine de la WDM, est mal connue. De plus, sous des conditions dites standard, ce matériau est bien connu pour être un excellent isolant électrique à grand gap (8,9 eV) [49]. Il est particulièrement utilisé

de manière courante dans des circuits électriques de silicium, simplement en oxydant les couches désirées. Cependant, des expériences utilisant des chocs créés par laser ont montré que ce matériau devenait métallique le long de l'Hugoniot, donc par une augmentation simultanée de sa densité et de sa température [83, 96]. Ces expériences suggèrent notamment un lien étroit entre la perte de corrélation des liaisons Si-O, la fermeture du gap de l'isolant et l'augmentation de réflectivité. Elles ont permis de séparer le diagramme de phase du SiO_2 en deux phases distinctes au-delà de la fusion, à savoir un liquide corrélé dans lequel les liaisons chimiques dominent, nommé *bonded liquid*, et un fluide atomique (figure 3.1) sans aucune corrélation.

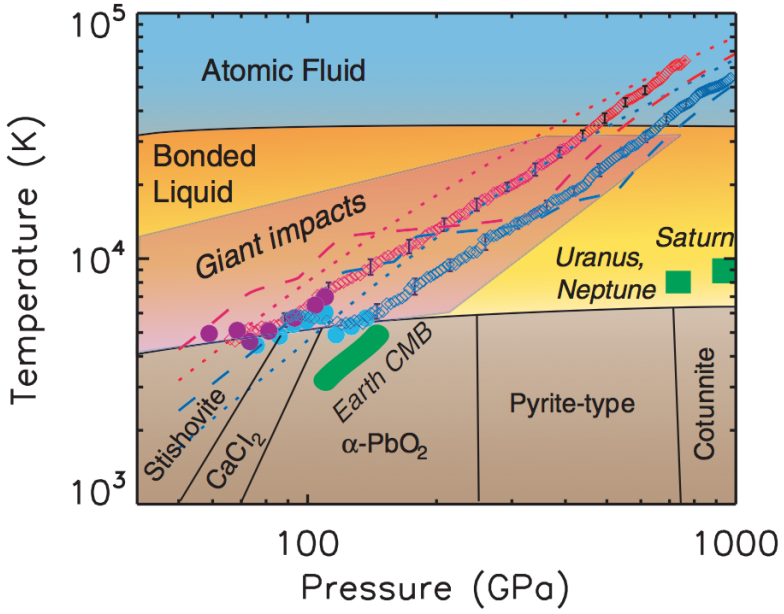


FIGURE 3.1: *Diagramme de phase proposé par Hicks et al., qui fait apparaître deux phases distinctes au-delà de la fusion : un liquide corrélé et un fluide atomique.*

Ces suppositions sur la structure restent toutefois qualitatives et les diagnostics utilisés, à savoir SOP et VISARs, n'ont permis d'avoir accès qu'à des mesures de réflectivité, de vitesse de choc et de température. C'est notamment l'analyse de la capacité calorifique à volume constant c_v déduite des mesures de température de choc qui a permis de déduire les corrélations inter-atomiques et de distinguer les différentes régions du diagramme de phase. Cependant, dans cette étude, aucun diagnostic de structure n'a été utilisé. Comment la silice devient-elle métallique à haute pression ? Quels processus sont alors mis en jeu ? Comment évolue cette métallicité en densité et en température ? Quid de l'évolution de sa structure électronique, mais également de sa structure ionique dans ce diagramme de phase et notamment dans la région du *bonded liquid* ? Et quid de la validité des calculs de DFT dans ce domaine et par extension dans un domaine étendu ? Pour avoir accès à de telles données quantitatives de manière directe, il est nécessaire d'ajouter aux techniques de compression laser des diagnostics X, comme ceux exposés dans le chapitre 1. C'est pourquoi nous avons sondé la silice sur un vaste domaine de conditions hydrodynamiques,

et notamment dans le *bonded liquid*, par spectroscopie XANES tout en contrôlant ces conditions atteintes avec un choc laser à l'aide également de diagnostics optiques VISARs et SOP.

3.2 Présentation de nos expériences

Trois expériences d'investigation de la silice par spectroscopie XANES ont été réalisées au cours de cette thèse. La première, en mai 2012, en tant que test préliminaire, a été effectuée sur le laser TITAN de l'installation JLF (Jupiter Laser Facility) du laboratoire LLNL de Livermore. Les suivantes (octobre 2012 et novembre 2013), ont toutes deux été réalisées sur l'installation laser LULI2000 / PICO2000. Par soucis de concision, seules ces deux dernières expériences, qui ont permis d'obtenir des résultats plus précis et en plus grand nombre, seront présentées dans ce chapitre et exploitées dans le suivant. Il est à noter que, mis à part la géométrie et l'énergie des chaînes lasers, tout le dispositif expérimental utilisé (porte-cibles, spectromètres, VISARs et SOP) était sensiblement identique.

3.2.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est reproduit sur la figure 3.2. L'installation LULI2000 / PICO2000 dispose de deux chaînes laser de puissance à verre néodyme mono-impulsionnelles.

La première de ces chaînes, doublée en fréquence à 527 nm, est utilisée afin de générer un choc dans les cibles multicouches et ainsi amener le SiO_2 dans les conditions hydrodynamiques voulues. Des impulsions de profil temporel carré sont choisies relativement courtes (0,5ns) pour deux raisons. Premièrement, il est important que la couronne chaude ne soit pas trop longue temporellement afin d'éviter que le rayonnement X qu'elle produit et qui traverse la cible ne se superpose pas au spectre d'absorption de la source X principale [58]. Deuxièmement, il faut également éviter que ce plasma de couronne en extension en face avant ne vienne perturber la cible secondaire nécessaire à la génération de cette source X principale. Selon les conditions hydrodynamiques désirées, ces impulsions nanoseconde peuvent être modulées finement en énergie en jouant à la fois sur l'énergie injectée dans la chaîne amplificatrice à l'aide d'une lame quart d'onde et sur le nombre d'amplificateurs utilisés, et atteindre jusqu'à 300 J. De plus, du fait de la grande cohérence de la lumière laser, des effets d'interférences peuvent entrainer la production d'inhomogénéités et de surintensités dans son profil spatial, risquant alors d'engendrer un front de choc non uniforme ainsi que des électrons suprathermiques. Pour éviter ces problèmes, des lames de phase hybrides [151] légèrement défocalisées afin d'éviter tout point chaud sont utilisées et permettent de rompre la cohérence et ainsi d'obtenir une tache focale de profil spatial plat et par conséquent un choc plan d'un diamètre de 400 ou 600 µm avec des conditions hydrodynamiques transverses homogènes. Avec ces caractéristiques laser, il est alors possible de faire varier l'intensité sur cible de 0,2 à 8.10^{13} W/cm^2.

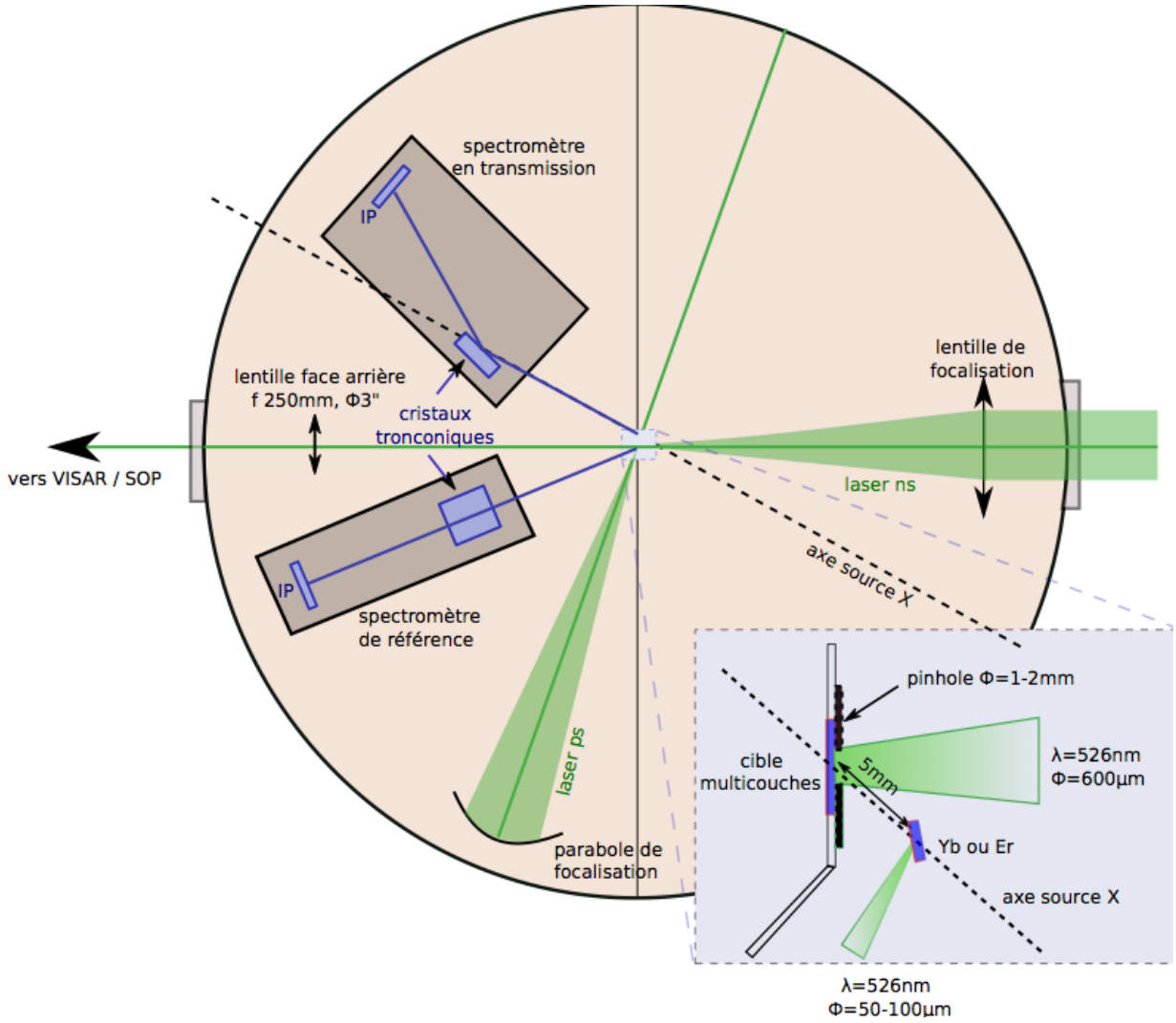


FIGURE 3.2: *Disposition des diagnostics dans l'enceinte d'expérience LULI2000 pour les expériences de spectroscopie XANES.*

La seconde chaîne, sur laquelle est implantée la technique d'amplification à dérive de fréquence (CPA) [179], permet de générer des impulsions courtes de quelques picosecondes. Ces impulsions, en interagissant avec une cible solide, créent un plasma chaud et dense en face avant de la cible dans lequel de nombreux processus atomiques radiatifs entrent en jeu pour créer de l'émission X : émission K_α induite par les électrons supra-thermique, émission Bremsstralhung ou encore raies d'émission des couches K, L, M.... correspondant à des transitions liées-liées (cf. chapitre 1). Dans notre cas précis, il nous est nécessaire de créer une source X intense large bande, d'une centaine d'électron-volts, se situant spectralement au niveau du flanc K du silicium, soit aux alentours de 1840 eV. Pour cela, l'émission K_α ou les raies d'émission thermique des couches K sont trop étroites spectralement et il devient intéressant d'utiliser les raies d'émission thermique provenant des couches L, M, ... de matériaux plus lourds qui s'avèrent être plus nombreuses et

plus resserrées (cf. figure 1.17)[77, 61]. De plus, la position spectrale des structures d'émission dépendant directement du numéro atomique de l'élément mis en jeu, il convenait alors de choisir le bon élément afin de pouvoir balayer le flanc K du silicium. Notre choix s'est porté sur les éléments Erbium (Z=68) et Ytterbium (Z=70), dont le spectre d'émission thermique de la couche M correspond à nos besoins.

La chaîne picoseconde est alors focalisée sur un drapeau d'Ytterbium ou d'Erbium à l'aide d'un miroir parabolique hors axe et est également doublée en fréquence à 527 nm dans le but d'éviter un bruit de fond trop important dû à la génération d'électrons chauds. La durée d'impulsion (5ps) ainsi que le diamètre de la tache focale (Φ = 50 à 100µm) sont déterminés expérimentalement afin d'optimiser le rapport signal sur bruit des spectres d'absorption. Dans ces conditions, l'énergie délivrée par la chaîne peut atteindre 20J, soit une intensité allant de 0,5 à 2.10^{17} W/cm^2.

L'obtention d'un spectre d'absorption absolu nécessite de connaître à la fois le spectre d'absorption de la source X par le matériau d'étude (spectre en transmission) ainsi que le spectre de la source X lui-même (spectre de référence). C'est pourquoi nous avons utilisé deux spectromètres à cristaux tronconiques que nous détaillerons dans les sections suivantes.

Enfin, en vue d'avoir une caractérisation du plasma indépendante de la mesure XANES, deux diagnostics de mesure optique imageant la face arrière de la cible principale ont été mis en place. Le premier est une mesure pyrométrique par émission propre résolue en temps (SOP, *Streaked Optical Pyrometer*). Le second est une mesure de vélocimétrie réalisée à l'aide d'interféromètres VISAR *(Velocity Interferometer System for Any Reflector)* qui permet de mesurer des vitesses moyennes et instantanées du choc dans la cible principale et qui a été détaillé dans le chapitre 1. L'ouverture du système optique (F/3,3) de ces deux diagnostics est imposée par la première lentille, de diamètre 3" et de focale 250 mm et qui travaille avec un grandissement proche de 12. Nous reviendrons également sur l'exploitation de ces diagnostics dans les sections suivantes.

3.2.2 Géométrie des cibles

La géométrie des cibles multicouches utilisées dans ces expériences a été déterminée selon plusieurs critères. Premièrement, l'épaisseur et la nature des matériaux a été choisie afin que leur transmission au rayonnement X à 1840 eV permettent de mesurer des spectres XANES avec un bon contraste. Deuxièmement, ces mêmes paramètres ont été choisis de manière à ce que les conditions hydrodynamiques désirées pour la silice puissent être facilement atteignables et reproductibles tir à tir et qu'elles soient uniformes dans la direction du choc. Troisièmement, il a été nécessaire de faire en sorte que ces conditions hydrodynamiques puissent être mesurées précisément par les diagnostics face arrière. Pour satisfaire aux deux premiers points, de nombreuses simulations hydrodynamiques radiatives ont été réalisées à l'aide du code MULTI (1D) en modifiant à la fois les matériaux, leurs épaisseurs et leur ordre, tout en étant conscient des possibilités que peuvent offrir les technologies de dépôt de couches minces. Quant au troisième point, notre choix s'est porté sur l'utilisation de fenêtres transparentes en face arrière afin de pouvoir suivre aisément le

temps de transit du choc dans cette dernière couche, bien caractérisée en épaisseur. Nous visions deux objectifs différents lors des expériences réalisées sur l'installation LULI2000, représentés sur la figure 3.3 et deux géométries de cibles ont été étudiées, fabriquées et utilisées selon que l'on souhaite sonder la silice à droite ou à gauche de son Hugoniot principal.

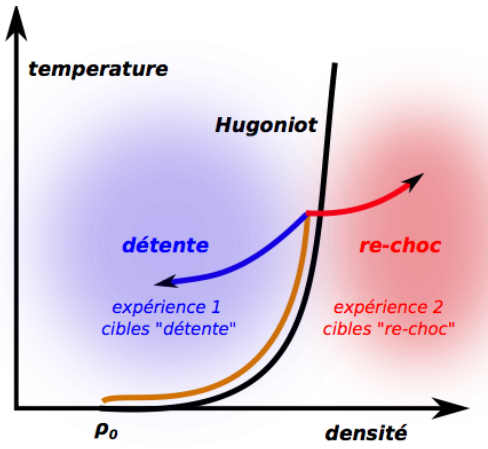


FIGURE 3.3: *Représentation des zones du diagramme de phase de la silice sondées lors des deux expériences réalisées au LULI.*

Cibles pour étudier les états faiblement comprimés et en détente partielle

Lors de la première expérience, nous souhaitions sonder le SiO_2 choqué le long de son Hugoniot, ainsi qu'en détente partielle à partir du choc afin d'explorer un grand nombre de températures, pressions et densités pouvant aller jusqu'en dessous de la densité solide. Pour que la silice se détende immédiatement après avoir été choquée sans être recomprimée par une onde réfléchie, il suffit qu'elle repose sur un matériau de plus faible impédance. Facile à déposer et fréquemment utilisé dans de telles expériences, notre choix s'est porté sur le plastique. Comme présenté sur la simulation hydrodynamique de la figure 3.4 a), dans ces cibles « détente », la silice se détend rapidement dans le plastique après le passage du choc (encadré rouge).

Cibles pour étudier les états hautement comprimés

A l'inverse, lors de la seconde expérience, nous souhaitions sonder la silice hautement comprimée et aller au-delà de son Hugoniot principale afin d'atteindre des pressions et des densités élevées à des températures relativement basses. Ces conditions sont notamment plus intéressantes pour la planétologie. Ainsi, en contraignant la silice dans un matériau de plus forte impédance, le choc se réfléchit à plusieurs reprises aux interfaces et recomprime ce dernier, qui reste sous haute pression et haute densité pendant un temps relativement long, comme le montre la figure 3.4 b) (encadré bleu). Pour ces cibles « re-choc », nous avons choisi d'utiliser du diamant, qui a pour

avantage, en plus de posséder une plus forte impédance que le SiO_2, d'être transparent dans le visible pour les diagnostics face arrière et d'être relativement transparent au rayonnement X dans la gamme spectrale qui nous intéresse (51% de transmission à 1840 eV pour 5 µm de diamant).

De telles expériences reposent essentiellement sur la qualité des cibles, puisque ces dernières sont très fines, de l'ordre du micron, et qu'un petit manque de précision sur la connaissance de leur épaisseur peut alors rapidement entrainer de grosses incertitudes sur les mesures de vitesses de choc et par conséquent sur les conditions hydrodynamiques atteintes. C'est pourquoi nous avons porté une attention toute particulière à leur fabrication. Plus spécifiquement, les diamants auto-supportés de 5 µm d'épaisseur ont été créés par dépôt chimique en phase vapeur (ou technique CVD pour *chemical vapor deposition*), polis et caractérisés un par un par interférométrie, avec une précision meilleure que 0,05 µm. 2 µm de quartz ont ensuite été déposés sur une partie de ces diamants par procédé PECVD et caractérisés par ellipsométrie avec une précision supérieure à 0,03 µm. Il est à noter qu'il ne s'agit pas d'alpha-quartz mais de silice amorphe, sans structure cristalline et dont la densité est de 2,2 g/cm^3. Les 5 µm de plastique des cibles a) ont également été déposés par une technique CVD, de manière symétrique et caractérisés par interférométrie (précision 0,05 µm). Les seconds diamants des cibles b) ont été collés manuellement au premier ensemble diamant / quartz à l'aide d'une colle UV. L'épaisseur de colle a été estimée mécaniquement à 1,0 +/- 0,5 µm. Enfin, 1 à 2 µm de carbone graphite a été déposé en face avant de chacune de ces cibles afin d'éviter toute lumière incidente directe provenant du laser nanoseconde et risquant de détériorer les optiques et les caméras en face arrière. De plus, la densité de chacun des dépôts a été mesurée supérieure à 97% de la densité nominale de ces matériaux.

Ainsi, les deux configurations de cibles, associées à un retard judicieusement choisi entre les deux chaînes laser et par conséquent entre le choc et la source X, permettent de balayer le diagramme de phase du SiO_2 sur un large domaine de densités, pressions et températures. Notons que l'épaisseur de quartz choisie (2 µm) résulte d'un compromis, afin d'optimiser le contraste, entre le nombre de photons absorbés nécessaires à l'obtention d'un spectre (attention aux épaisseurs trop petites) et la saturation de l'absorption pour des énergies se trouvant au-delà de l'énergie du flanc K (si épaisseur trop grande). La transmission totale de chacune de ces cibles dans l'intervalle d'énergie qui nous intéresse est notamment présentée sur la figure 3.5. De plus, graphite mis à part, l'intégralité de la cible est entièrement transparente à la lumière visible. Ce qui est un choix avantageux pour les diagnostics optiques qui peuvent alors suivre temporellement la traversée du choc dans l'intégralité des couches.

3.3 Un diagramme de phase bien exploré

3.3.1 Stratégie expérimentale

Afin d'obtenir des spectres XANES du SiO_2 sur une large plage de conditions de densités, températures et pressions, et ainsi balayer une grande partie de son diagramme de phase tout

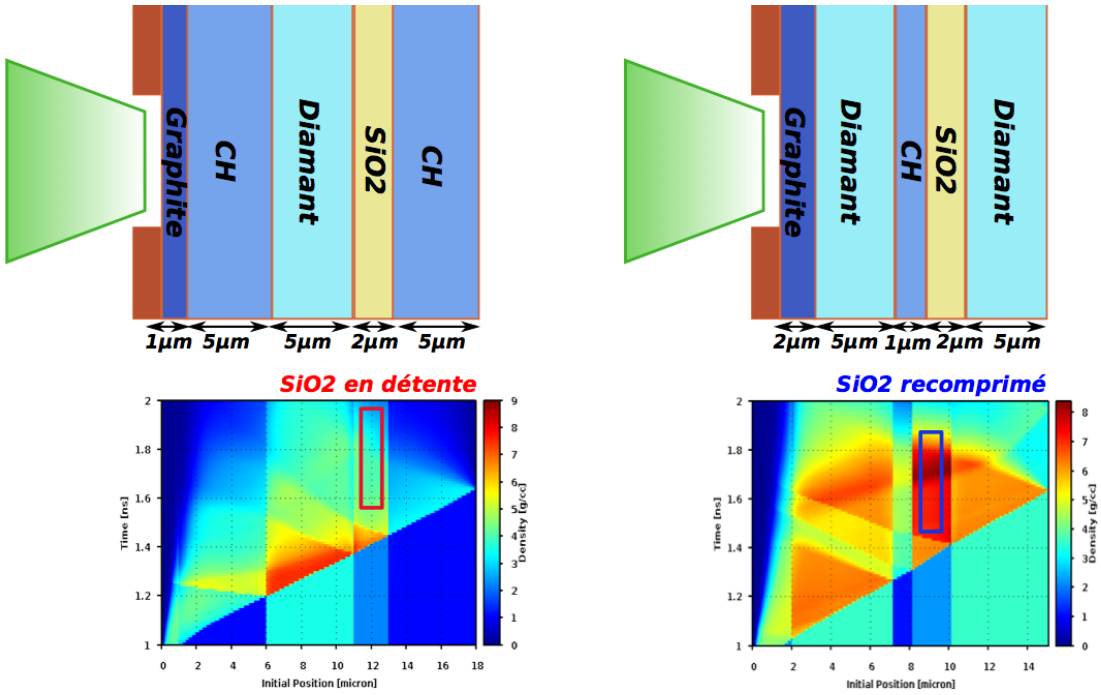


FIGURE 3.4: *Géométrie des cibles utilisées. Les simulations hydrodynamiques ont toutes deux été réalisées avec le code 1D MULTI avec une intensité numérique de 4.10^{13} W/cm^2. a) Géométrie permettant de sonder le SiO_2 en détente dans le plastique. b) Géométrie permettant de sonder la silice dans un état re-comprimé par la réflexion du choc sur les diamants.*

en étudiant séparément les effets de température et de densité, nous avons adopté une stratégie expérimentale illustrée sur la figure 3.6. A savoir que, pour une intensité du laser pompe donnée I, le choc correspondant amenant alors l'échantillon jusqu'à un certain état thermodynamique situé sur l'Hugoniot, nous avons fait varier le retard t entre la sonde X et la pompe. Cela a ainsi permis de sonder différents états du SiO_2, proches de l'Hugoniot (t_1), très détendus (t_3) et détendus ou recomprimés (t_2) selon la géométrie de la cible utilisée. Des simulations hydrodynamiques réalisées en amont nous ont guidés afin de déterminer les délais adéquats à appliquer lors de l'expérience, moyennant de connaître l'intensité laser, elle-même contrôlée tir à tir. Nous avons ensuite effectué cette même opération avec différentes intensités laser, en modifiant à la fois le diamètre de la tache focale du laser et son énergie, dont les plages disponibles ont été exposées dans la section précédente. Avant chacune de ces séries, des cibles « tests », multicouches contenant une dernière couche transparente de plastique ou de SiO_2 et dont l'épaisseur a été bien caractérisée en amont, ont servi à calibrer l'intensité sur cible par la mesure du temps de transit du choc corrélé à des simulations hydrodynamiques MULTI, comme expliqué dans la section suivante. Cela a notamment permis de vérifier que le rapport entre l'intensité numérique, qui correspond à l'intensité sur cible, et l'intensité calculée à partir de la mesure d'énergie reste constant tout au long des expériences.

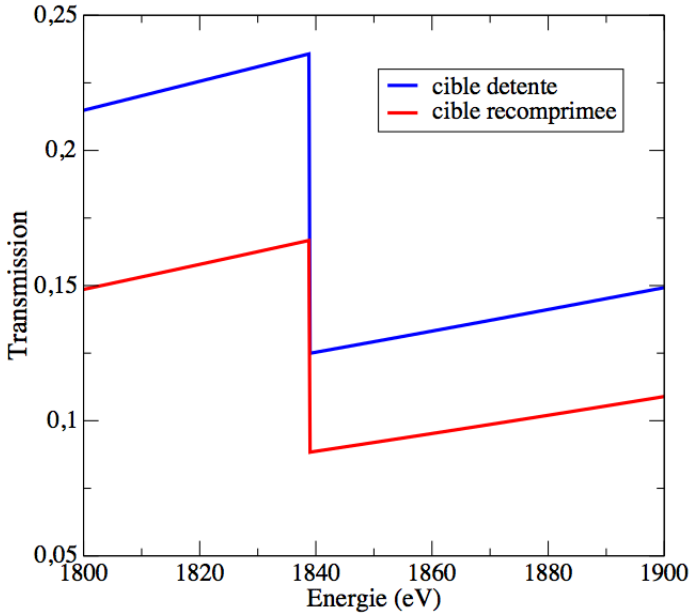


FIGURE 3.5: *Transmission des 2 types de cibles dans la zone énergétique entourant le flanc K du silicium.*

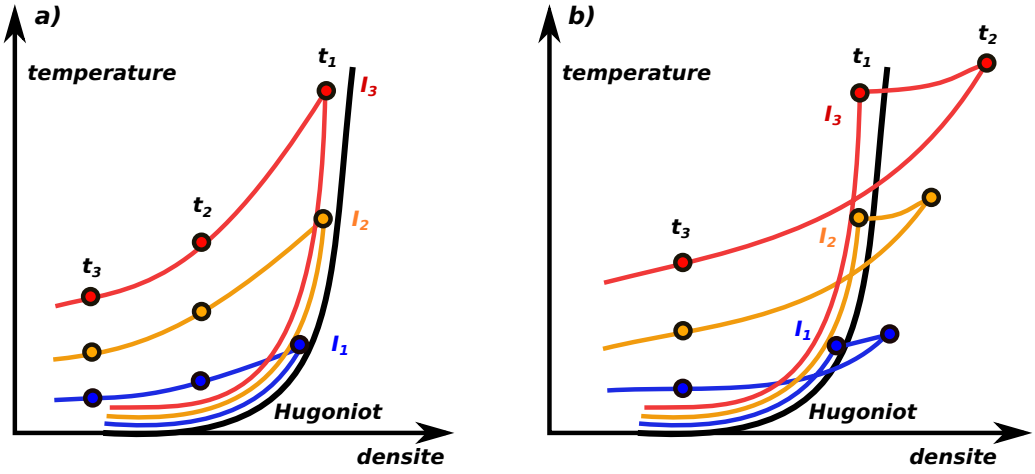


FIGURE 3.6: *Stratégie expérimentale : en faisant varier à la fois l'intensité sur cible I et le délai entre le choc et la sonde t, il est possible de sonder différents états du SiO2, à la fois en détente (a) et re-choqué (b).*

De plus, afin de contrôler le plus précisément possible le délai imposé lors de chaque tir entre les deux chaînes laser, de s'affranchir de toute gigue électronique et également d'éviter tout décalage temporel pouvant survenir inopinément dans ce type d'expérience, nous avons installé des photodiodes rapides à la fin de chacune des deux chaînes, juste avant leur entrée dans l'enceinte à vide. Ces photodiodes, synchronisées dans un premier temps à l'aide des caméras à balayage de fente, permettent alors de mesurer en temps réel le décalage temporel entre la sonde et la pompe avec une précision supérieure à la cinquantaine de picosecondes. Cette précision, comme on le

verra juste après, permet en outre de limiter les incertitudes sur les conditions thermodynamiques mesurées sur chaque tir.

3.3.2 Détermination des conditions sondées

Dans de telles expériences, le contrôle des conditions hydrodynamiques sondées lors de chaque tir est primordial afin d'associer à chaque spectre un trio de conditions pression, densité, température. Une telle mesure, complètement indépendante de l'exploitation des spectres, est effectuée à l'aide des deux diagnostics optiques, VISARs et SOP, situés en face arrière de la cible principale et dont le fonctionnement respectif a été présenté dans le chapitre 1. Ces mesures peuvent ensuite être associées à des simulations hydrodynamiques radiatives afin de remonter aux conditions hydrodynamiques sondées.

3.3.2.1 L'exploitation des mesures optiques

Le système VISAR peut permettre dans un premier temps de remonter à la vitesse du choc instantanée dans l'échantillon de silice ainsi que dans la dernière couche de plastique (pour les cibles « détente »). Cette mesure est rendue possible lorsque la pression induite par le passage du choc dans ces matériaux, initialement transparents, devient supérieure à leur pression de métallisation, à savoir environ 1 Mbar dans le SiO2 [83] ainsi que dans le plastique [100, 194]. Le système VISAR a en effet, comme on l'a vu dans le premier chapitre, nécessité de suivre une surface réfléchissante en mouvement afin d'exploiter l'effet Doppler. Un décalage progressif des franges de l'interféromètre peut alors être observé et exploité. Notons que le diamant reste quant à lui bien transparent sur une large plage de pression (< 3 Mbar) avant de devenir opaque puis réfléchissant au delà de la dizaine de Mbar [32], pressions non atteintes dans ces expériences.

Pour les pressions inférieures au Mbar, la vitesse moyenne du choc peut être déduite à la fois par le système VISAR (contraste des franges modifié temporellement) et par le diagnostic d'émission propre SOP. Ce diagnostic permet de collecter l'émission propre des matériaux choqués et donc chauffés instantanément par le passage de l'onde de choc, et ce dans le domaine du visible et proche infrarouge. Cette collection étant résolue temporellement (résolution de l'ordre de 5 ps pour une fenêtre temporelle de 5 ns), il est alors possible de mesurer la vitesse moyenne du choc dans un matériau transparent si les matériaux en aval sont et restent transparents. La figure 3.7 montre qu'il est possible, dans notre expérience, de mesurer la vitesse du choc dans différentes couches transparentes de la cible lors de chaque tir, ce qui fournit alors une contrainte supplémentaire à notre analyse.

Remarquons que toutes les intensités déduites par les mesures VISAR et SOP, c'est-à-dire les intensités numériques permettant de retrouver les bonnes vitesses de choc dans les différentes couches, sont complètement cohérentes avec l'intensité sur cible estimée à l'aide des tirs sur les cibles tests évoqués précédemment et effectués avant chaque série de même énergie. Là encore,

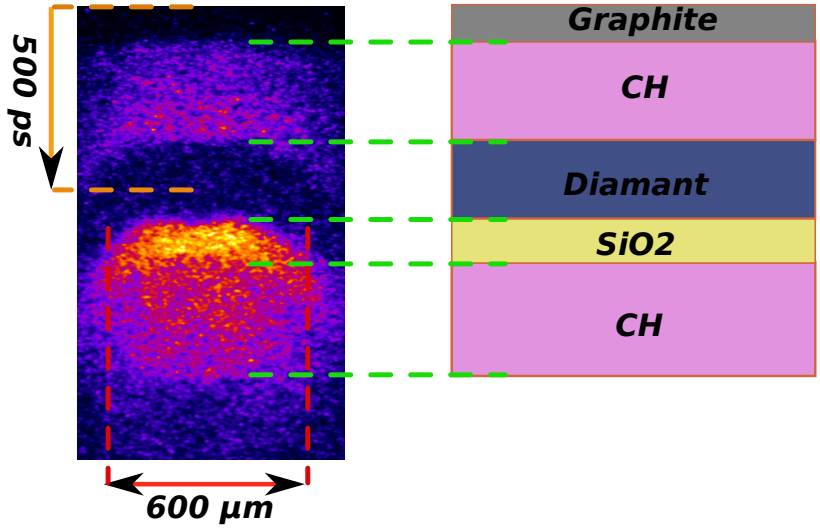


FIGURE 3.7: *Image typique du diagnostic d'émission propre utilisé pour suivre temporellement l'émission en face arrière de la cible choquée, ici de type « détente ». Exception faite de la première couche de graphite choisie opaque pour permettre de protéger les systèmes optiques de l'émission directe du laser de puissance, il est possible de suivre précisément l'émission des quatre autres couches transparentes et ainsi d'en déduire la vitesse moyenne du choc dans chacune de ces couches.*

le rapport entre l'intensité numérique et l'intensité calculée à partir de la mesure d'énergie reste constant tout au long des expériences.

3.3.2.2 Choix de l'équation d'état

Pour remonter aux conditions atteintes à partir des mesures de vitesse de choc, il est alors nécessaire d'effectuer des simulations numériques, dites d'hydrodynamiques radiatives. Ces simulations permettent, moyennant la connaissance de la géométrie de la cible, de l'équation d'état et des tables d'opacité de chacun de ses composants, ainsi que le profil laser expérimental, de décrire la propagation du choc dans toute la cible. On peut alors en déduire les différentes variables thermodynamiques telles que la pression, la densité, la température, la vitesse fluide ou encore la vitesse du choc dans les différents matériaux au cours du temps. Pour cela, nous avons utilisé le code 1D MULTI. Notons que, dans notre configuration où sont utilisées des cibles multi-couches fines (< 20 µm d'épaisseur) et une tache focale relativement grande (> 400 µm de diamètre), un code 1D est largement suffisant puisque les effets 2D peuvent être négligés.

Pour chaque tir, l'intensité numérique est alors déterminée de manière à retrouver dans la simulation la vitesse de choc mesurée dans le ou les différents matériaux à l'aide des diagnostics optiques. Chaque simulation nous fournit alors les conditions hydrodynamiques de chacun des matériaux à tout moment, et par conséquent celles du SiO_2 au moment où celui-ci a été sondé. Notons par ailleurs que la vitesse de choc est très peu sensible aux différentes équations d'état pouvant être utilisées dans la simulation, entrainant par conséquent très peu d'erreur de chronométrie du choc. Cela ne s'applique pas bien entendu à la densité, à la pression et surtout à

la température, qui sont fortement dépendant des équations d'état. Bien que l'on manque d'information sur le SiO_2, notamment structurelle, et c'est tout l'intérêt de cette étude, il est alors nécessaire de choisir l'équation d'état la plus appropriée pour ce matériau afin d'approcher au maximum de ses véritables conditions : c'est le principe même d'une méthode auto-cohérente.

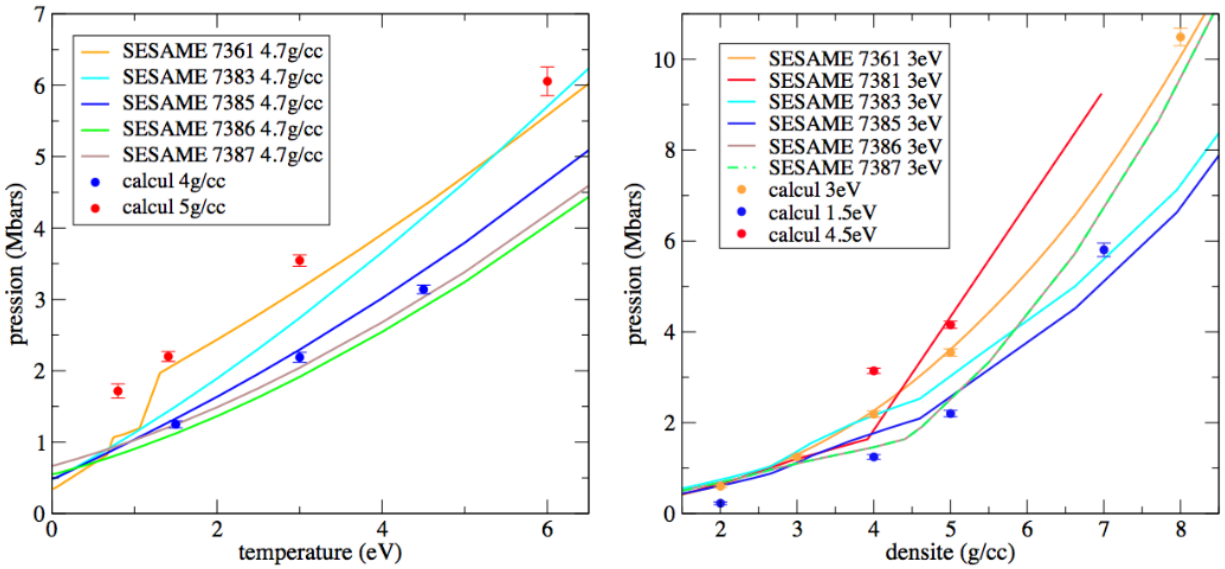


FIGURE 3.8: *Un choix était à faire parmi de nombreuses EOS du* SiO_2 *: seule l'EOS 7361 semble être en accord avec les résultats de nos calculs ab initio, à la fois le long de l'isochore 4,7 g/cm3 (à gauche) et le long de l'isotherme 3 eV (à droite).*

Comme évoqué dans l'introduction de ce chapitre, l'équation d'état du SiO_2 a été étudiée d'une façon spécifiquement approfondie puisque ce matériau est aujourd'hui à la fois le matériau de référence pour les expériences d'équations d'état ainsi que de calibration pour les mesures de températures de choc. Dernièrement, les équations d'état SESAME 7360 et 7361 de G. I. Kerley [95], respectivement pour l'alpha-quartz et la silice fondue, ont été validées expérimentalement et théoriquement sur une grande partie du domaine de densité ($\rho < 6$ g/cm^3) et de température (0,5 eV $<$ T $<$ 5 eV) qui nous intéresse [96, 83]. Pour nous en assurer, cette équation d'état a été comparée à d'autres équations d'état à notre disposition ainsi qu'aux pressions résultantes de nos calculs de dynamiques moléculaires qui seront présentés dans le prochain chapitre, ceci à la fois sur une isotherme et sur une isochore intéressante. Le résultat de cette étude, présenté sur la figure 3.8, semble confirmer nettement les dernières études menées sur le quartz : l'équations SESAME 7361 est la seule en accord avec les résultats de nos calculs *ab initio*. A partir de cette constatation, nous pouvons aller plus loin, à savoir comparer cette table avec nos calculs sur différentes isothermes et isochores inclues dans le domaine de densités et de températures intéressantes pour notre analyse (voir ci-après). C'est ce que présente la figure 3.9 : jusqu'à au moins 9 g/cm^3 et 8 eV, la table SESAME 7361 est en très bon accord avec les résultats de la dynamique moléculaire. C'est donc cette table d'équation d'état qui sera utilisée dans toutes nos simulations hydrodynamiques.

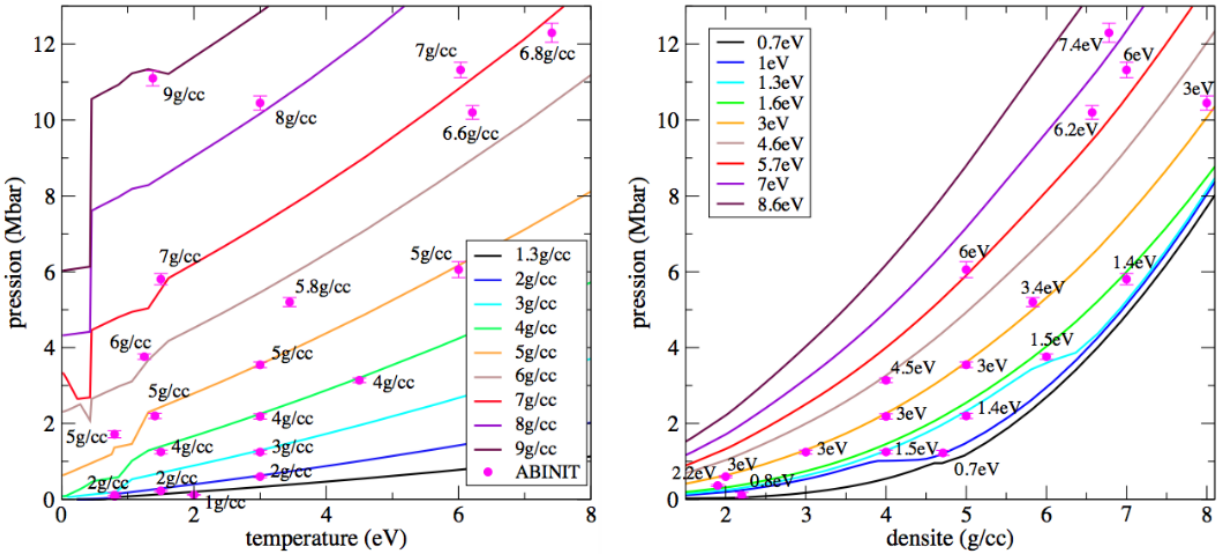


FIGURE 3.9: *La comparaison plus fine de l'équation d'état 7361 avec les calculs de dynamique moléculaire confirme l'étude précédente : cette EOS est en très bon accord avec les calculs jusqu'à au moins 9 g/cm^{3}et 8 eV.*

3.3.3 Conditions hydrodynamiques sondées

Les conditions hydrodynamiques atteintes et mesurées à l'aide de la méthode décrite précédemment lors des deux campagnes réalisées sur le laser LULI2000 sont présentées sur la figure 3.10 : en bleu, les conditions atteintes en utilisant les cibles « détente » et en rouge celles atteintes grâce à la géométrie des cibles « re-choc ». La stratégie utilisée, le grand nombre de tirs effectués, ainsi que la bonne reproductibilité des spectres obtenus sur chaque tir (cf. prochaine section) nous ont permis de sonder le diagramme de phase du SiO_2 sur un large domaine de pression (0 à 14 Mbar), densité (1 à 9 g/cm^3) et température (0,5 à 5 eV). Cette méthode nous donne la possibilité de comparer des spectres XANES du SiO_2 sur différentes isothermes (1 et 3 eV par exemple) ainsi que sur différentes isochores (2 et 5 g/cm^3 par exemple), incluses notamment dans la zone du liquide corrélé (ou bonded liquid) définie par *Hicks et al.* [83].

Les barres d'erreur décrites sur la figure 3.10 prennent en compte plusieurs sources :

- l'intensité numérique laser utilisée pour reproduire les différentes vitesses de choc mesurée (+/- 15%), représentant l'incertitude de mesure des différents temps de débouché du choc dans les différentes couches de la cible due majoritairement à la qualité des images obtenues
- la précision sur la mesure du retard pompe / sonde (+/- 50 ps), limitée par la précision de mesure de la photodiode rapide et de l'oscilloscope
- la précision sur l'épaisseur de colle utilisée sur les cibles type « re-choc » (+/- 0,5 µm), contrôlée lors de nombreux tests avec un palpeur mécanique et pouvant entrainer une erreur de retard supplémentaire

Notons que les conditions sondées proches de l'Hugoniot principale ou de l'Hugoniot secondaire suivant le second choc possèdent une barre d'erreur plus importante que les conditions déjà bien détendues car les cibles sont souvent proches temporellement d'entamer la détente, la cible restant dans un état comprimé pendant un laps de temps relativement court, notamment aux plus hautes intensités (entre 100 et 150 ps dans le re-choc). Ceci explique également l'asymétrie de ces barres d'erreurs : un échantillon choqué atteint par exemple une certaine densité selon l'intensité du choc, mais ne peut pas la dépasser fortement, même si l'intensité est 15% plus importante (barre d'erreur supérieure) ; à l'inverse, sa densité peut décroître rapidement dans le temps, s'il est sondé 50 ps trop tard (barre d'erreur inférieure).

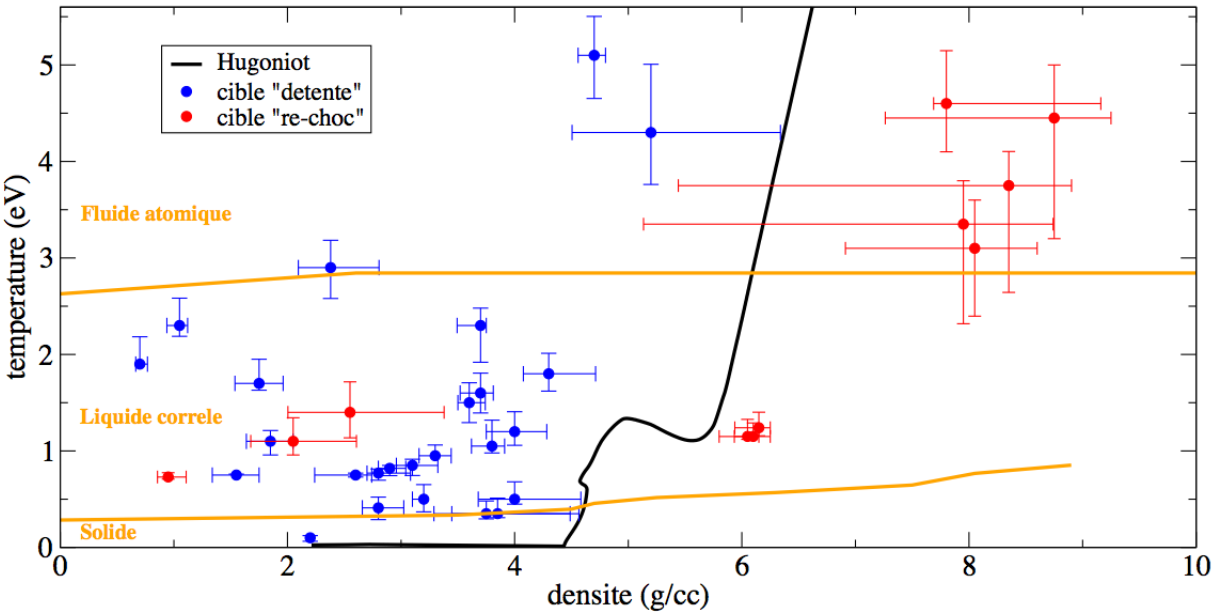


FIGURE 3.10: *Diagramme de phase du SiO_2 sondé : en bleu, les conditions atteintes avec les cibles « détente » ; en rouge, celles atteintes à l'aide de la géométrie des cibles « re-choc ». Les incertitudes prennent en compte à la fois les imprécisions sur la mesure de l'intensité numérique, sur le délai entre pompe et la sonde et sur la géométrie de la cible.*

Tout comme il était important de contrôler l'homogénéité de la tâche focale et de lisser le profil spatial de cette dernière à l'aide d'une lame de phase HPP (*hybrid phase plate*) afin d'assurer des conditions hydrodynamiques identiques transversalement au choc, il est également important de vérifier l'homogénéité de ces conditions dans la direction longitudinale. Ceci ne peut être contrôlé que par la simulation. La figure 3.11 représente deux profils typiques de densité et de température le long des 2 µm de quartz, pour chacune des configurations de cible, et permet de s'assurer numériquement que les conditions de température et de densité sont uniformes dans toute l'épaisseur de la silice. Ceci témoigne ainsi de l'uniformité du choc dans sa direction de propagation, et donc des conditions sondées par spectroscopie XANES..

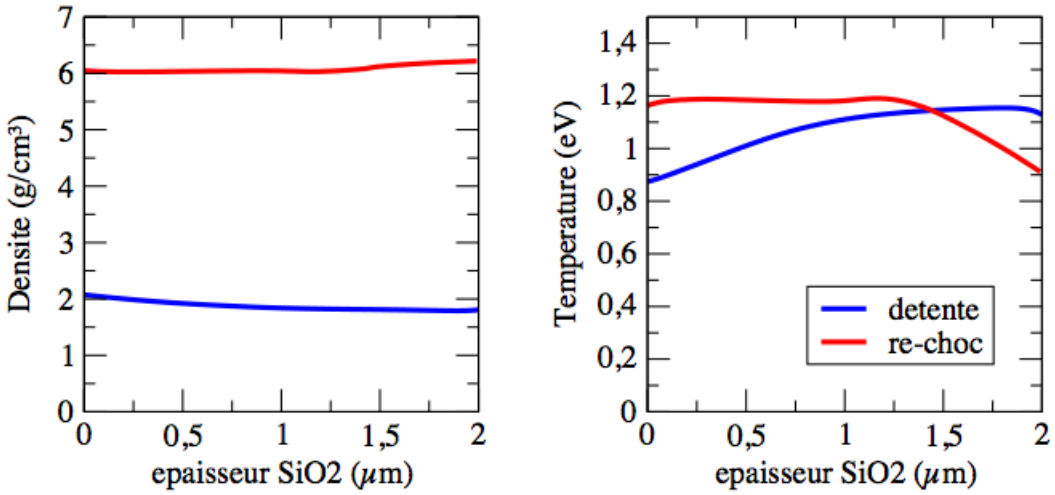


FIGURE 3.11: *Des conditions sondées homogènes dans la direction du choc, aussi bien dans la géométrie « détente » (bleu) que dans la géométrie « re-choc » (rouge).*

3.4 Les spectres XANES associés aux conditions (ρ, T) sondées

A chaque couple de paramètres hydrodynamiques (ρ,T) présenté sur la figure 3.10, on peut associer un spectre d'absorption X du SiO_2, proche du flanc d'absorption du silicium. Intéressons-nous tout d'abord à la méthode d'obtention de tels spectres, et notamment aux caractéristiques et au fonctionnement des spectromètres utilisés avant de donner un large aperçu des spectres obtenus et de discuter de leur évolution.

3.4.1 Obtenir un spectre d'absorption X

3.4.1.1 Les spectromètres tronconiques

Pour obtenir un spectre d'absorption, il est nécessaire de connaître, en plus du spectre d'absorption de la source X par le matériau étudié, le spectre de la source X elle-même. Or, bien que le pointage de la chaîne picoseconde soit vérifié avant chaque tir, plusieurs facteurs peuvent facilement faire fluctuer la source X tir à tir : énergie laser inconstante, angle de la cible secondaire légèrement différent, pointage légèrement fluctuant à pleine énergie entrainant un déplacement de la source et/ou un diamètre de la tache focale différent et par conséquent une intensité sur cible différente, etc. C'est pourquoi nous utilisons dans ces expériences, comme ce fut le cas dans de précédentes expériences [58, 25], deux spectromètres indépendants afin de s'affranchir des fluctuations tir à tir de la source X. Le premier, que nous appellerons spectromètre de référence, collecte du signal directement de la source X et mesure le spectre de cette dernière à chaque tir. Le second, spectromètre en transmission, regarde la source X à travers la cible principale contenant la silice et collecte ainsi le signal X transmis.

Ces deux spectromètres sont rigoureusement identiques et constitués d'un cristal tronconique KAP (potassium acide phtalate), d'un blindage en plomb de 3 mm avec fente et d'une IP (*Image Plate*). Seule leur disposition dans l'enceinte diffère. L'un est tourné de 90° par rapport à l'autre, comme il peut être remarqué sur la figure 3.2. Intéressons nous plus en détail à leur géométrie.

Celle-ci est présentée sur la figure 3.12. Tout d'abord, la géométrie tronconique permet de focaliser le spectre le long d'un axe vertical, perpendiculaire à l'axe de détection. Pour cela, le cristal est taillé sur un cône dont le sommet se situe sur le plan focal du cristal. Cette géométrie permet notamment de focaliser tous les angles dans ce plan focal afin d'optimiser la détection du signal collecté. Cependant, notre montage possède une particularité : afin d'obtenir une résolution spatiale de la cible principale, le détecteur n'est pas placé dans ce plan focal mais légèrement en aval. La cible de quartz se retrouve alors projetée sur le détecteur, avec un grandissement $\gamma = \frac{D}{d}$, ce qui sera particulièrement appréciable lorsqu'il s'agira de distinguer la zone choquée de l'échantillon de la zone froide. Dans notre cas, le grandissement est de : $\gamma = \frac{D}{d} = \frac{30mm}{5mm} = 6$.

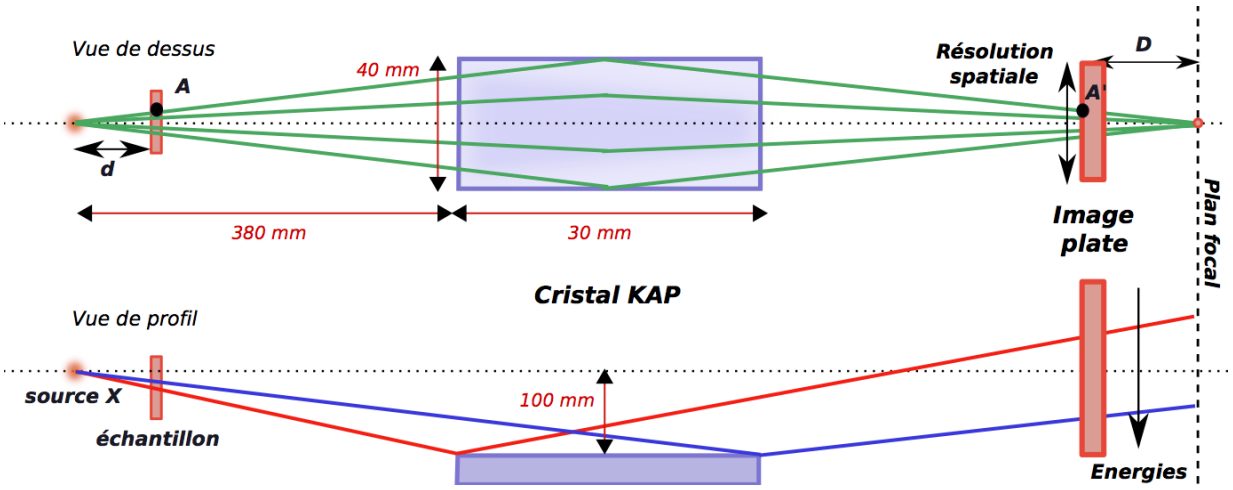


FIGURE 3.12: *Schéma de principe du spectromètre tronconique. Dans notre géométrie, le détecteur est placé hors foyer afin de garantir une résolution spatiale de la cible principale de silice.*

Avec une telle configuration, la zone sondée par le rayonnement X est limitée par la taille du cristal, la distance entre les cibles primaires et secondaires ainsi que par la gamme d'énergie considérée. Elle a été estimée dans le plan de la cible principale au centre chambre à 490 µm dans la dimension spatiale et à 75 µm dans la dimension spectrale, permettant alors de couvrir la plage spectrale [1,8 - 1,9 keV]. Remarquons que pour une tache focale de 400 µm de diamètre, il est alors possible de mesurer aussi bien un spectre du SiO_2 choqué au centre de l'image que du SiO_2 non ou peu perturbé sur les bords, comme nous le verrons dans la section suivante sur l'image 3.14. D'où l'importance du pointage de la chaîne nanoseconde afin de bien connaître l'emplacement de la zone choquée. De plus, la dimension de la zone sondée spectralement, bien inférieure au diamètre de la tache focale, permet de s'assurer que le spectre entier intègre une zone choqué. Quant à la

calibration spectrale, elle a été effectuée à partir des raies connues et tabulées du silicium et de l'aluminium chauffés par interaction avec le laser picoseconde et positionnés au niveau de la cible secondaire.

La résolution spatiale est limitée par la taille finie de la source X et a été estimée à 25 - 30 µm dans le plan de la cible principale à l'aide d'un fil d'or de 100 µm de diamètre. Pour cela, l'ombre de ce fil d'or placé en centre chambre a été collectée par le spectromètre sur une largeur estimée entre 10 et 12 pixels avec une netteté de 2,5 pixels. Les spectres mesurés sont, quant à eux, le résultat de la convolution de spectres d'absorption par une réponse instrumentale d'environ 3 eV FWHM. L'origine physique de cette résolution provient largement ici encore de la taille de la source X. Cette résolution spectrale a été estimée en mesurant la réponse du spectromètre à un pic d'absorption spectral silicium sous condition standard, significativement plus fin que notre mesure. La précision que l'on a sur un décalage spectral n'est cependant limitée en rien par cette résolution mais par la stabilité tir à tir du détecteur. En effet, le détecteur étant replacé à chaque tir, on a vérifié que cette opération était stable dans la limite d'un pixel sur l'IP, ce qui correspond spectralement à 0,4 eV.

Enfin, quelques éléments importants non représentés sur le schéma viennent s'ajouter aux deux systèmes :

- un filtre de 8 µm de polypropylène installé devant la fenêtre d'entrée de chacun des deux spectromètres afin de protéger les cristaux d'éventuels débris provenant de la cible choquée. Sa transmission est estimée à 80% dans la gamme d'énergie qui nous intéresse, ce qui ne modifie pas sensiblement le signal collecté.
- un filtre de 23 µm de béryllium placé devant chaque détecteur afin de limiter le bruit parasite reçu par ces derniers à cause du rayonnement de plus basse énergie, optique et UV (66% de transmission @ 1,84 keV).
- un fil d'or de 100 µm de diamètre placé devant chacun des filtres de béryllium, le long de la dimension correspondant à la résolution spatiale des spectromètres et servant de référence spectrale tout au long de l'expérience.

3.4.1.2 Procédure d'extraction des spectres

L'analyse des données collectées par les spectromètres lors des différentes expériences a été réalisée par Fabien Dorchies et Jérôme Gaudin de l'équipe PETRUX du CELIA. La méthode d'extraction des spectres est relativement similaire à celle décrite par Levy *et al.* pour étudier le flanc K de l'aluminium [112] et a été adaptée à notre situation. Elle est explicitée sur la figure 3.13 et peut être résumée comme suit :

- Lors de chaque tir laser, deux images sont enregistrées, une par cristal, soit une image de la source X en transmission de la cible principale et une image directe de la source X.
- Deux images sont également enregistrées lors d'un tir de référence sans cible principale au centre chambre. La division du signal obtenu lors de chaque tir laser par cette image de référence permet alors de s'affranchir des défauts de réflectivité des cristaux de chaque

spectromètre. Les courbures bien visibles sur les images du spectromètre de référence illustrent clairement ce problème.

- Afin de s'affranchir des possibles fluctuations de la source X, l'image obtenue par le spectromètre en transmission est divisée par celle obtenue par le spectromètre de référence. Cette division nous donne la transmission de l'échantillon. Le logarithme de la transmission nous fournit alors l'absorbance de la cible.
- Des corrections supplémentaires peuvent être nécessaires dans certains cas, notamment lorsque l'intensité du laser de pompe devient importante. Elles seront détaillées dans la prochaine section.

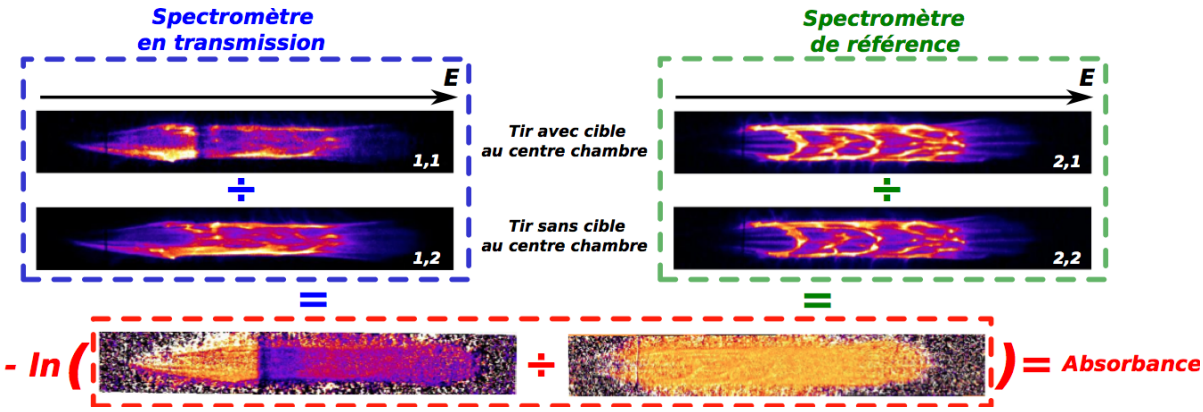


FIGURE 3.13: *Procédure d'extraction d'un spectre d'absorption. Le flanc K du silicium est clairement visible sur les images obtenues par le spectromètre en transmission, tandis que l'opération effectuée sur les images du spectromètre de référence montre un signal relativement homogène, synonyme de fluctuations relativement faibles de la source X.*

De manière plus précise, en notant le nombre de photons $N_{i,j}(E)$ collecté par le cristal i et enregistré sur l'image j, qui peut être indifféremment résolu ou intégré spatialement, on peut écrire :

$$N_{i,j}(E) = N_{S,j}(E) R_i(E) T_{i,j}(E) \tag{3.1}$$

avec $N_{S,j}(E)$ le nombre de photons X émis par la source, indépendamment du cristal i, R_i la réflectivité du cristal i ainsi que l'angle solide de détection et $T_{i,j}(E)$ le signal transmis de la cible par le cristal i. Avec la convention adoptée sur la figure 3.13, soit $i = 1$ pour le cristal utilisé en transmission, $i = 2$ pour celui utilisé en réflexion, $j = 1$ avec cible à TCC (*target chamber center*) et $j = 2$ sans cible à TCC, $T_{i,j}(E)$ est égal à la transmission de la cible $T(E)$ de l'échantillon si $i = 1$ et $j = 1$ et égale à 1 dans les autres cas :

$$T_{cible}(E) = T_{1,1}(E) = \frac{N_{1,1}/N_{1,2}}{N_{2,1}/N_{2,2}} \tag{3.2}$$

On retrouve ainsi au numérateur le spectre en transmission corrigé des défauts du cristal 1 et au dénominateur la correction des fluctuations de la source X. La transmission de la cible correspond alors au produit des transmissions de chacune de ses couches constitutrices. On peut séparer la contribution du matériau qui nous intéresse, à savoir la silice, des matériaux annexes (diamant, plastique et carbone graphite). En effet, le spectre de ces matériaux annexes est très plat sur la plage énergétique étudiée, à savoir [1,8 - 1,9 keV] et on peut donc écrire :

$$T_{cible}(E) = T_{silice}(E)T_{autre}(E) = T_{silice}(E)T_{autre} \tag{3.3}$$

L'absorption linéique massique du SiO_2 qui nous intéresse à partir de la transmission de la cible dépend de l'épaisseur effective d et de l'échantillon étudié ainsi que de sa densité ρ :

$$\mu_{silice} = -\frac{1}{\rho d_{silice}} ln\left(T_{silice}(E)\right) = -\frac{1}{\rho d_{silice}} ln\left(T_{cible}(E)\right) + \frac{1}{\rho d_{silice}} ln\left(T_{autre}\right) \tag{3.4}$$

La contribution des matériaux annexes se limite donc à un offset de l'ensemble du spectre d'absorption, la transmission T_{autre} étant tabulée et le rapport ρd_{quartz} connu. Dans toute la suite, les spectres d'absorption seront calés en hauteur à 0 avant le flanc et normalisés à 0,5 loin au delà du flanc, dans la bande spectrale [1,88 - 1,90 keV]. Quant à l'intégration spatiale, elle sera choisie suffisamment petite pour être sûr de n'inclure que du signal provenant de la partie homogène de la zone choquée, mais aussi suffisamment grande afin de maximiser le rapport signal sur bruit. Typiquement, pour une tache focale de 400 µm, le signal sera intégré sur une zone correspondant au minimum à 250 µm dans le plan de la cible principale. Grace à la résolution spatiale des spectromètres, le risque d'intégrer des photons sondant une zone sur laquelle les conditions hydrodynamiques se trouvent non homogènes est limité, même lorsque le choc est décentré, comme l'illustre la figure 3.14. En pratique, la zone sondée est contrôlée par les diagnostics optiques, calée sur les spectromètres et ne varie pas tir à tir.

3.4.1.3 Des difficultés survenant à haute intensité

En plus du risque évoqué précédemment, qui est d'intégrer du signal d'une zone non homogène et qui peut survenir lorsque le choc est décentré, certaines difficultés peuvent apparaître lors de ces expériences qui ne peuvent être négligées dans l'analyse des spectres XANES obtenus. Ces problèmes surviennent notamment lorsque l'énergie, et par conséquent l'intensité du laser de pompe, devient relativement importante, typiquement au-delà de 5.10^{13} W/cm^2. Ils sont illustrés sur la figure 3.15.

Le premier de ces problèmes apparait lorsque le plasma pilotant le choc devient assez chaud pour que son émission X propre vienne s'ajouter au signal X de la source X principale. Cette émission parasite, qui ne peut être séparée de l'émission principale par le cristal transmission du fait de l'angle commun sous lequel elle est vue par ce dernier, peut en revanche l'être par le spectromètre de référence (cf. coin inférieur droit). Et son importance peut ainsi être rapidement

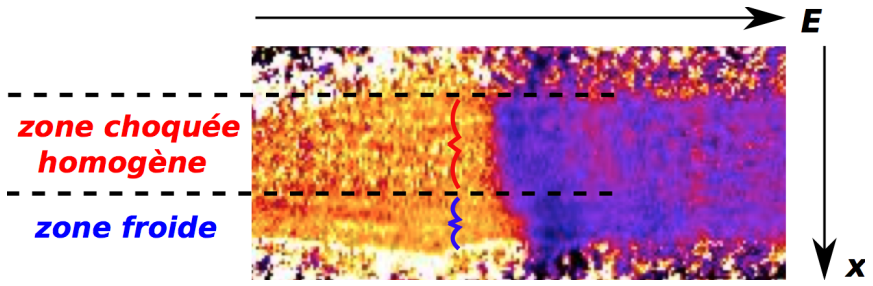


FIGURE 3.14: *Zoom sur une image d'un choc décentré : la partie haute de l'image présente un flanc raide et homogène, tandis que la partie basse de cette image voit un flanc se translater en énergie, synonyme de zone périphérique du choc, plus froide. Ceci illustre l'importance de la résolution spatiale des spectromètres, qui permet donc de séparer les différentes composantes, choquées et froides dans le spectre mesuré et d'être sûr d'intégrer sur une zone qui nous intéresse et sur laquelle les conditions hydrodynamiques sont homogènes, contrôlés et mesurés par les diagnostics optiques face arrière.*

évaluée. Afin de soustraire sa contribution aux spectres transmis, un tir a été effectué pour chaque série réalisée à même énergie avec le laser nanoseconde seul, donc sans la source X principale.

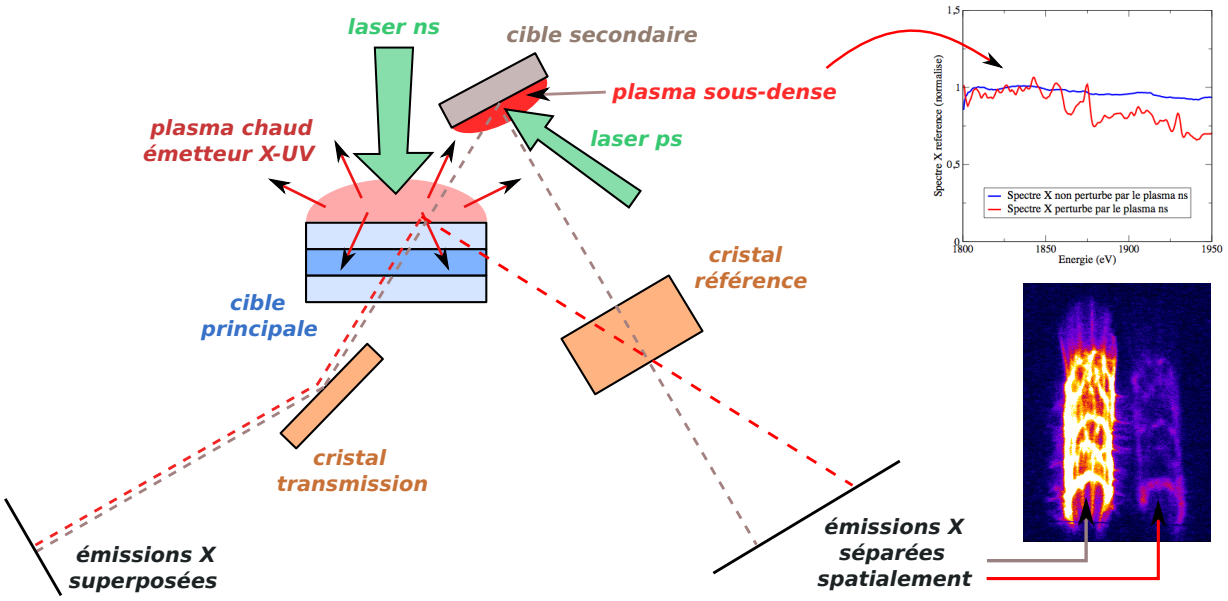


FIGURE 3.15: *Illustration de deux problèmes survenant à haute énergie : le plasma chaud de la couronne émet du rayonnement X s'ajoutant au rayonnement X principal et perturbe la cible secondaire, entrainant une émission X structurée spectralement et anisotrope.*

Le deuxième problème survient principalement lorsque le retard entre la pompe et la sonde devient relativement long, typiquement au delà de la nanoseconde. Alors que le spectre de la source X est habituellement plat sur la zone spectrale qui nous intéresse (cf. courbe bleu), apparaissent alors dans ce cas particulier des raies typiques d'un plasma sous-dense de Z élevé (cf. courbe rouge)

qui peuvent provoquer des artefacts dans le spectre d'absorption. L'apparition de ces raies peut s'expliquer par la perturbation de la cible secondaire par l'émission X-UV du plasma de couronne de la cible principale. En effet, si le retard entre les deux faisceaux est suffisamment long, cette émission a le temps d'ablater une partie de la surface de la cible d'Ytterbium (ou d'Erbium) avant que le faisceau picoseconde ne vienne l'irradier et interagir alors avec un milieu partiellement détendu. En principe, tant que l'émission X reste isotrope, la procédure d'extraction des spectres décrite précédemment devrait permettre de s'affranchir de ces raies. En pratique, il reste cependant plus difficile de diviser proprement deux spectres très structurés que deux spectres plats. En plus de cela, le rayonnement inclus dans ces raies de plasma sous-dense n'est pas parfaitement isotrope puisqu'il est plus ou moins ré-absorbé selon l'angle sous lequel il est vu et la quantité de plasma qu'il traverse. Lorsque ces raies deviennent trop importantes et se retrouvent proches spectralement du flanc K du silicium, les spectres deviennent difficilement analysables et ne sont pas pris en compte dans l'analyse finale.

Enfin, le troisième problème apparait aux intensités les plus extrêmes, atteintes notamment avec les cibles re-comprimées, et est bien connu des chocs forts. Il s'agit du problème de préchauffage, visible à la fois sur les diagnostics optiques et sur les spectres XANES : l'échantillon est préchauffé avant le passage du choc et les conditions hydrodynamiques atteintes sont alors différentes de celles attendues. Pour estimer son importance, des tirs ont été effectués en sondant le SiO_2 avant le passage du choc. Ces tests permettent de constater qu'à très haute intensité ($> 1.10^{14}$ W/cm^2), le spectre du quartz analysé diffère du spectre du quartz dans son état standard, révélant ainsi la perturbation du matériau par le préchauffage. Ce spectre n'est toutefois pas décalé en énergie, et, comme le verrons au prochain chapitre, ceci nous a permis a posteriori d'estimer que la température des cibles préchauffées aux très hautes intensités n'est jamais supérieure à la température de fusion, soit 0,4 eV. Le préchauffage reste donc modeste, mais suffisamment important pour empêcher d'obtenir des mesures hydrodynamiques propres avec les diagnostics optiques face arrière. Par acquis de conscience, nous avons donc décidé de ne considérer aucun tir dont la cible est préchauffée dans l'analyse finale.

3.4.2 Exploitabilité des spectres mesurés

3.4.2.1 Validité de la procédure

Afin de vérifier la validité de la procédure décrite dans la sous-section précédente, cette dernière a été appliquée à des tirs effectués sans cible principale au centre chambre, autre que le tir de référence présenté précédemment. La valeur moyenne de l'absorption pour ces tirs a été logiquement mesurée à 0 sur la plage [1,82 - 1,95 keV], avec un écart type RMS à la moyenne de 0,023 sur l'absorbance. Ces fluctuations sont limitées par le bruit de comptage de photons X et sont toutefois très faibles comparées aux valeurs d'absorption attendues proches de l'unité. Elles permettent ainsi d'envisager l'obtention de spectres de très bonne qualité.

3.4.2.2 Spectres froids

La qualité et la précision des spectres XANES mesurés peut également se vérifier en comparant en premier lieu les spectres du SiO_2 obtenus dans des conditions standard de densité et de température, à des spectres obtenus lors d'expériences menées sur synchrotron [81]. Cette comparaison est mise en évidence sur la figure 3.16. Précisons que la comparaison expérimentale est bien faite entre deux mêmes phases solides du quartz, à savoir celle de la silice fondue. Et que le spectre obtenu par synchrotron, mieux résolu spectralement, a été convolué par une gaussienne de largeur 1,8 eV FWHM afin de retrouver notre résolution expérimentale. En réalité, le spectre de l'α-quartz, également bien connu grâce à ce même type d'expérience, ne diffère que très légèrement de celui de la silice fondue puisque ces deux matériaux possède la même structure locale tétraédrique, avec quatre atomes d'oxygène entourant chaque atome de silicium. Il ne possède qu'un léger pic d'absorption supplémentaire à 1853 eV, sensible à la structure cristalline de la phase solide et pas résoluble avec notre niveau de bruit.

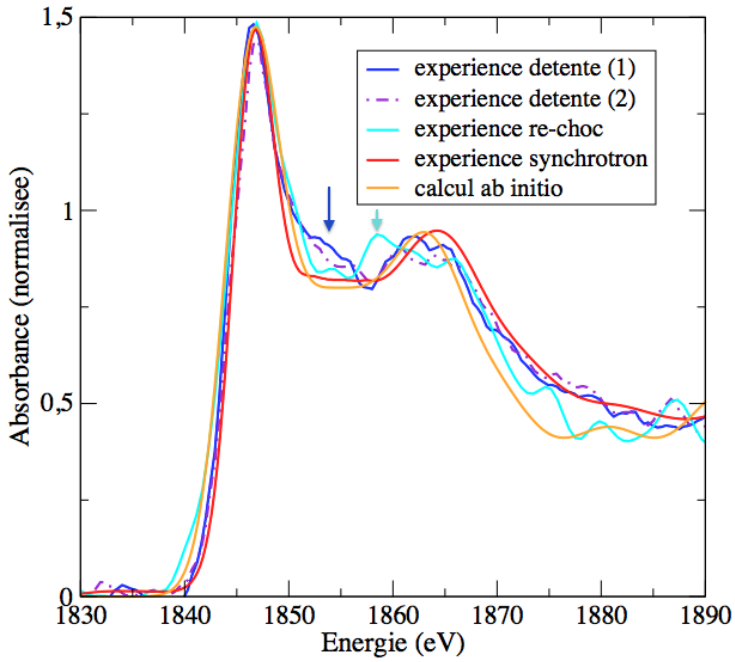


FIGURE 3.16: *Spectres de la silice fondue dans des conditions standard. La comparaison de nos spectres expérimentaux et de notre spectre calculé avec un spectre mesuré sur synchrotron* [81] *valide la qualité de nos mesures et de nos calculs : le maximum, la pente du flanc K ainsi que le contraste entre les deux maxima sont bien reproduits.*

Mise à part une légère sur-absorption visible vers 1850 eV sur les spectres froids obtenus lors de l'expérience « détente » (flèche bleue) ainsi qu'une structure d'absorption légèrement plus large visible vers 1860 eV sur les spectres froids obtenus lors de l'expérience « re-choc » (flèche cyan), sans doute toutes deux liées à la structure du SiO_2 déposé pour la série de cibles correspondante,

nous constatons un bon accord entre nos spectres expérimentaux et le spectre du SiO_2 standard obtenu sur synchrotron. Notons notamment la bonne reproductibilité du spectre XANES froid du SiO_2 lors de l'utilisation de cibles censées être identiques (détente 1 et 2). Le premier maximum, ou ligne blanche qui traduit les liens de l'atome de silicium avec les atomes d'oxygène électronégatifs, en particulier ici dans une structure tétraédrique, la pente du flanc K ainsi que le contraste entre les deux maxima sont très bien reproduits. Nous pouvons d'ores et déjà constater l'excellent accord avec nos calculs *ab initio* sur les 25 premiers eV après le flanc, eux aussi convolués par une gaussienne de 2,5 eV FWHM cohérente avec la mesure de notre résolution spectrale, et qui seront présentés dans le prochain chapitre. Ils ont été réalisés ici en utilisant une structure d'α-quartz et confirment par la même occasion la validité du modèle d'impureté, qui sera utilisé dans toute la suite de nos calculs.

La comparaison de ces premiers résultats avec le spectre du SiO_2 standard valide les approches tant expérimentales que théoriques utilisées dans ces travaux afin d'étudier l'évolution des spectres XANES du SiO_2 avec la densité et la température.

Notons également qu'une légère convolution par une gaussienne de largeur 0,4 eV a été appliquée au spectre d'absorption du SiO_2 froid obtenu lors de l'expérience « re-choc », à cause d'une petite différence de résolution spectrale entre nos deux expériences. Cet écart est possiblement lié à une différence de taille de la tache focale du laser picoseconde et par conséquent de la source X car la résolution spectrale y est intimement sensible. Afin de renormaliser les deux expériences et pouvoir comparer le plus proprement possible leurs résultats, cette convolution a alors été appliquée à tous les spectres du SiO_2 choqué obtenus lors de la même expérience « re-choc ». Cependant, comme nous le verrons plus bas, aucun pic ne semble assez fin pour être sensible à cette correction.

3.4.2.3 Reproductibilité des spectres

En plus de la qualité et de la précision des spectres, il est également important de vérifier la reproductibilité de l'expérience. C'est-à-dire de contrôler la pertinence des résultats lorsque les conditions hydrodynamiques sous lesquelles se trouve le SiO_2 sondé sont relativement proches. Elle est illustrée sur la figure 3.17. Les spectres mesurés, en accord à la fois lors d'une même expérience (en « détente » présentée ici à gauche) et lors des deux expériences différentes (à droite), sont ainsi la preuve de la bonne cohérence des résultats et de la confiance que l'on peut avoir en nos mesures. Maxima, pente du flanc et même certaines structures plus sujettes au bruit sont bien reproduites lors de deux tirs réalisés dans des conditions quasi-semblables. Plus que la simple extraction des spectres XANES, c'est aussi la méthode d'extraction des conditions hydrodynamiques qui est validée ici.

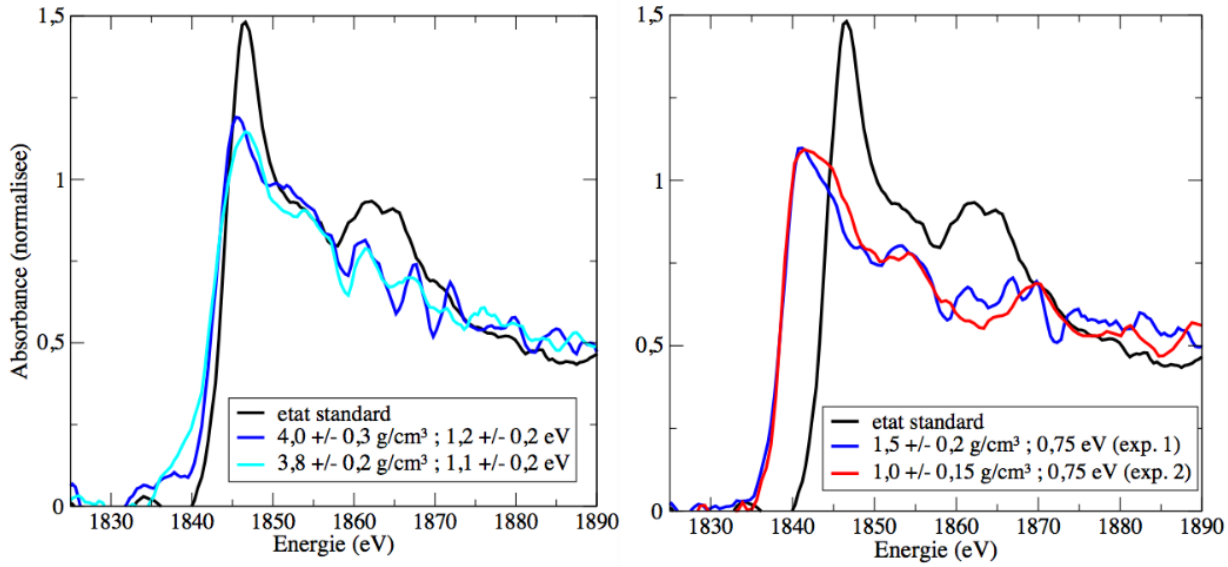


FIGURE 3.17: *Illustration de la reproductibilité des spectres mesurés dans des conditions hydrodynamiques relativement similaires lors d'une même campagne expérimentale (à gauche) ainsi qu'entre deux campagnes expérimentales différentes (à droite).*

3.4.3 Des spectres sensibles aux conditions hydrodynamiques

3.4.3.1 Influence de la densité

Après avoir vérifié la pertinence des mesures effectuées, intéressons-nous à l'influence que peuvent avoir les différents paramètres thermodynamiques sur les spectres XANES expérimentaux, en commençant par exemple par la densité. La figure 3.18 illustre bien l'influence de ce paramètre le long de deux isothermes, à savoir environ 1 eV (à gauche) et 3 eV (à droite). Sur ces deux isothermes, les spectres diffèrent largement lors du changement de densité du SiO_2 et une tendance nette est observée. Avec l'augmentation de la densité, le maximum de ces spectres se déplace vers les hautes énergie (phénomène dit de *blue shift*, illustré par la flèche bleue), tout comme la pente, qui de plus s'affaisse. Notons un détail important : le basculement de cette pente se fait à partir de son pied, qui semble relativement stable. Des structures situées sur ces spectres à plus haute énergie, au-delà d'une dizaine d'eV à la droite du flanc, semblent également plus prononcées (flèche rouge).

Le comportement à haute densité de ces spectres du SiO_2 liquide n'est pas sans rappeler celui des spectres du quartz solide, étudiés notamment sur synchrotron par Li *et al.* et qui sont présentés sur la figure 3.19. Un décalage vers les hautes énergies est également observé entre les spectres de l'α-quartz et de la cottunite, et celui de la stishovite. Des structures également à plus haute densité apparaissent sur le spectre de la stishovite. Ces différences, et notamment le *blue shift*, ont été identifiées dans les phases solides comme signatures d'une augmentation de la coordinence Si-O, qui se trouve être de 4 dans les phases α-quartz et cottunite et de 6 dans la

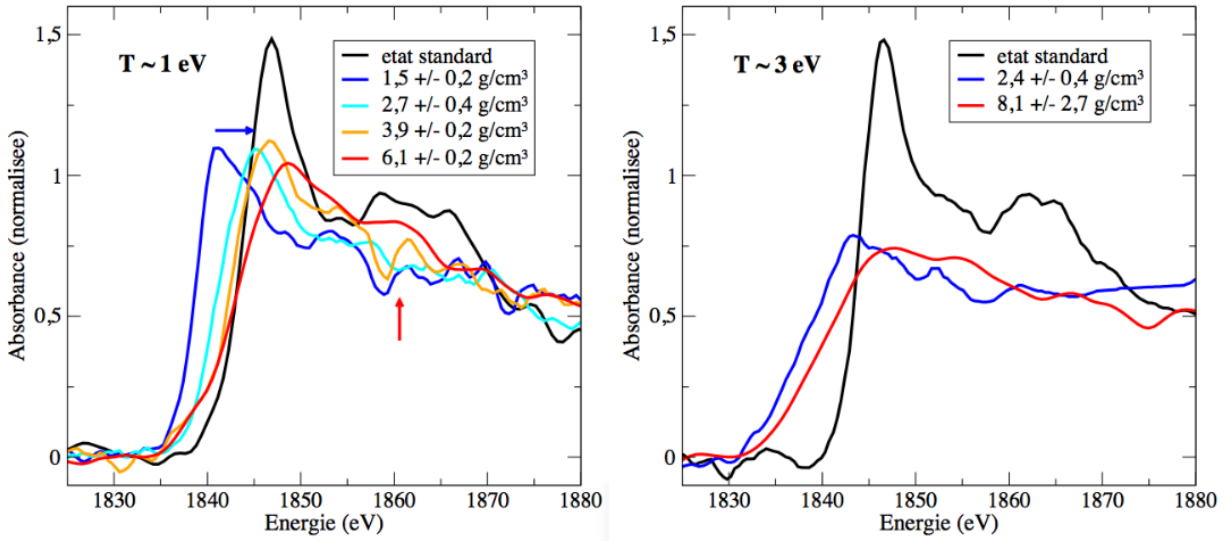


FIGURE 3.18: *Illustration de l'influence de la densité sur le flanc K de la silice le long de deux isothermes, respectivement 1 eV (à gauche) et 3 eV (à droite).*

phase stishovite. En est-il de même dans le *bonded liquid* ? Ceci ne peut être confirmé que par des simulations adéquates, reprenant nos conditions expérimentales, et qui seront présentées et discutées dans le prochain chapitre. En premier lieu, de part la sensibilité du flanc K du silicium aux changements de densité du SiO_2, on peut alors comprendre tout l'intérêt d'utiliser la spectroscopie XANES comme diagnostic structurel, et notamment ici de la structure ionique.

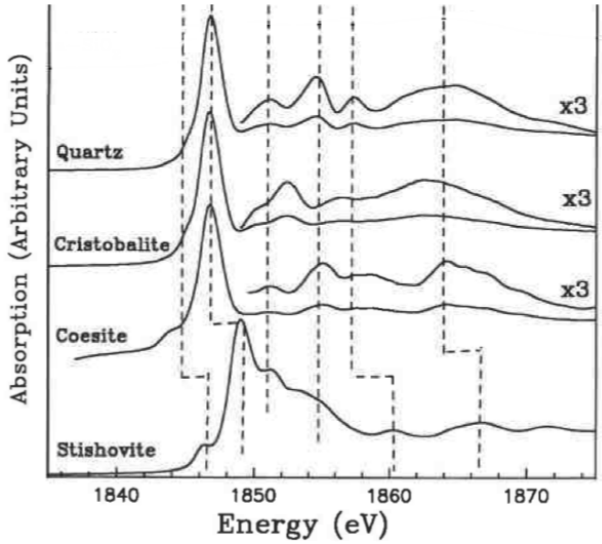


FIGURE 3.19: *Spectres XANES de différentes phases solide du SiO2, obtenus lors de mesures réalisées sur synchrotron et tirés de l'article de Li et al. [113]. Un décalage vers les hautes énergies est observé entre les phases d'α-quartz et de cotunnite, de coordinence 4 et celle de la stishovite, de coordinence 6.*

3.4.3.2 Influence de la température

Un premier constat peut être fait sur l'influence de la température : le flanc K du silicium y est également très sensible. Déjà sur la même figure 3.18, à densité proche de la densité solide, on peut constater que la température (ici à 1 eV environ) induit un fort déplacement vers les basses énergies, ou *red shift*, de l'ensemble du spectre XANES par rapport au spectre XANES de la silice à 300 K. A densité solide et dès 0,75 eV, comme l'illustre la figure 3.20 de gauche et comme nous l'approfondirons dans le prochain chapitre, ce déplacement a été mesuré expérimentalement à 6 eV. De plus, en augmentant davantage la température, cette dernière a pour effet d'affaisser la pente du flanc K et d'élargir ce dernier. Ce phénomène est notamment illustré sur la figure 3.20 le long de l'isochore 4,5 g/cm^3. Remarquons que, contrairement à l'effet de densité présenté précédemment, le basculement de la pente ne se fait pas à partir du pied du flanc mais bien à partir de son centre de gravité. Ce comportement est semblable à ce qui a déjà été observé pour un métal simple comme l'aluminium [25, 58].

Mais pourquoi la silice fondue semble-elle se comporter comme un métal lorsque sa température augmente fortement ? Se métallise-t-elle réellement ? Et si oui, quels sont les processus qui entrent en jeu ? Et à quoi peut être dû le *red shift* soudain ? Là encore, il est nécessaire d'utiliser des simulations numériques *ab initio* pour obtenir des réponses à ces différentes questions. Mais déjà, tout comme pour la densité, de par la sensibilité du flanc K du silicium aux changements de température du SiO_2, on peut appréhender l'intérêt de l'utilisation de la spectroscopie XANES pour sonder la structure électronique du SiO_2.

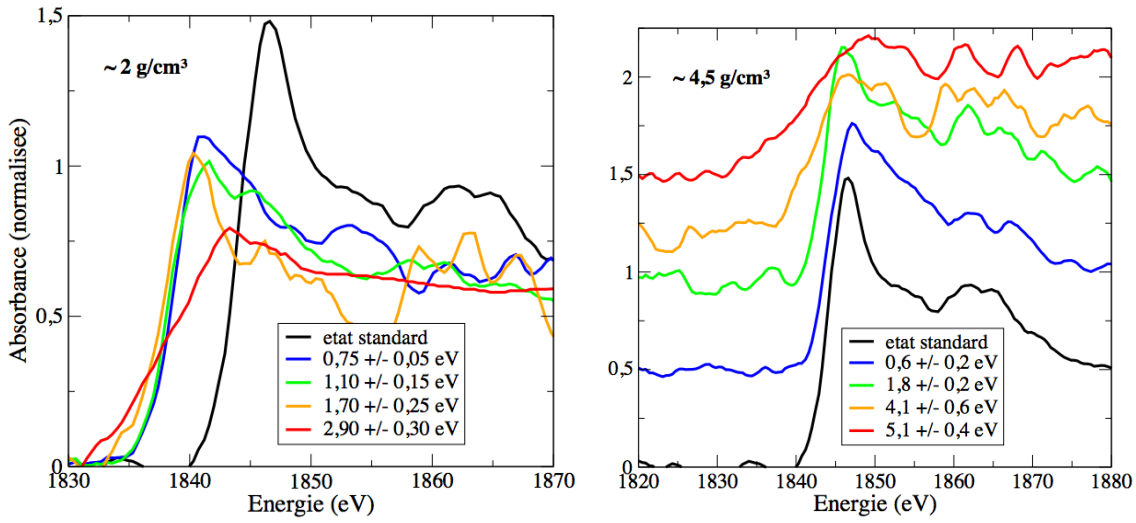


FIGURE 3.20: *Illustration de l'influence de la température sur le flanc K de la silice le long des isochores 2 g/cm^3(à gauche) et 4,5 g/cm^3(à droite). Les spectres à 4,5 g/cm^{3}ont été décalés verticalement par soucis de lisibilité.*

3.5 Conclusion

Grâce à un choc créé par laser et à deux géométries de cibles judicieusement choisies, la silice fondue a pu être portée dans des conditions extrêmes sur un large domaine de densités (de 0,5 à 4 fois la densité du solide), de pressions (jusqu'à 14 Mbar) et de températures (6 eV). Ces conditions ont été déduites à partir de diagnostics optiques et se situent majoritairement dans le *bonded liquid* décrit par Hicks *et al.*. Dans le même temps, les échantillons choqués ont été sondés par une source X possédant une large bande spectrale, produite par l'interaction d'un laser picoseconde avec une cible de numéro atomique élevée. Cela a permis d'obtenir un grand nombre de spectres d'absorption XANES du flanc K du silicium de bonne qualité sur une partie importante du diagramme de phase du SiO_2, et de manière reproductible. Ces spectres sont très sensibles à la fois aux variations de densité et de température, illustrant tout l'intérêt d'utiliser un tel diagnostic pour étudier microscopiquement la structure électronique et ionique du SiO_2. Afin de comprendre la raison de ces variations, des simulations *ab initio* sont nécessaires et font l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 4

Interpréter les résultats expérimentaux avec les calculs *ab initio*

La lave, poreuse en de certains endroits, présentait de petites ampoules arrondies : des cristaux de quartz opaque, ornés de limpides gouttes de verre et suspendus à la voûte comme des lustres, semblaient s'allumer à notre passage. On eût dit que les génies du gouffre illuminaient leur palais pour recevoir les hôtes de la terre.

Voyage au centre de la Terre, Jules Verne

Sommaire

4.1 Détails sur les calculs **122**
4.1.1 Choix des paramètres de simulation 122
4.1.2 Opérations sur les spectres calculés 125
4.2 Interprétation des résultats obtenus le long d'isochores : la métallisation du SiO_2 **126**
4.2.1 Résultats à $\rho \sim \mathbf{2g/cm^3}$: interprétation du *red shift* 127
4.2.2 Résultats à $\rho \sim \mathbf{5g/cm^3}$ et jusqu'à 6 eV : le SiO_2 chaud, un semi-métal . 130
4.3 Interprétation des résultats obtenus le long d'isothermes : le changement de structure du SiO_2 liquide **134**
4.3.1 Interprétation du *blue shift* 134
4.3.2 Le changement de structure ionique de la silice en densité 139
4.3.3 Amélioration du calcul des spectres XANES 143
4.4 Conclusion et perspectives **147**

Parallèlement aux expériences présentées dans le chapitre 3, des calculs de dynamique moléculaire *ab initio* basés sur la théorie de la DFT ont été réalisés dans des conditions similaires à celles atteintes expérimentalement afin d'en extraire les processus physiques intéressants et d'appréhender les limites de la modélisation mise en œuvre. Nous verrons dans ce chapitre que l'ensemble de ces travaux a notamment permis de mettre en lumière les processus de métallisation de la silice ainsi que les changements de structure du SiO_2 liquide.

Ainsi, comme présenté sur la figure 4.1, les calculs ont été effectués sur une grille régulière de températures et de densités, en particulier le long des isochores 2, 4 et 5 g/cm^3 et des isothermes 1,5 et 3 eV, proches des états sondés par l'expérience. Cette procédure a été choisie non seulement pour reproduire les spectres expérimentaux mais également afin de bien discriminer entre les effets de température et les effets de densité sur les spectres XANES.

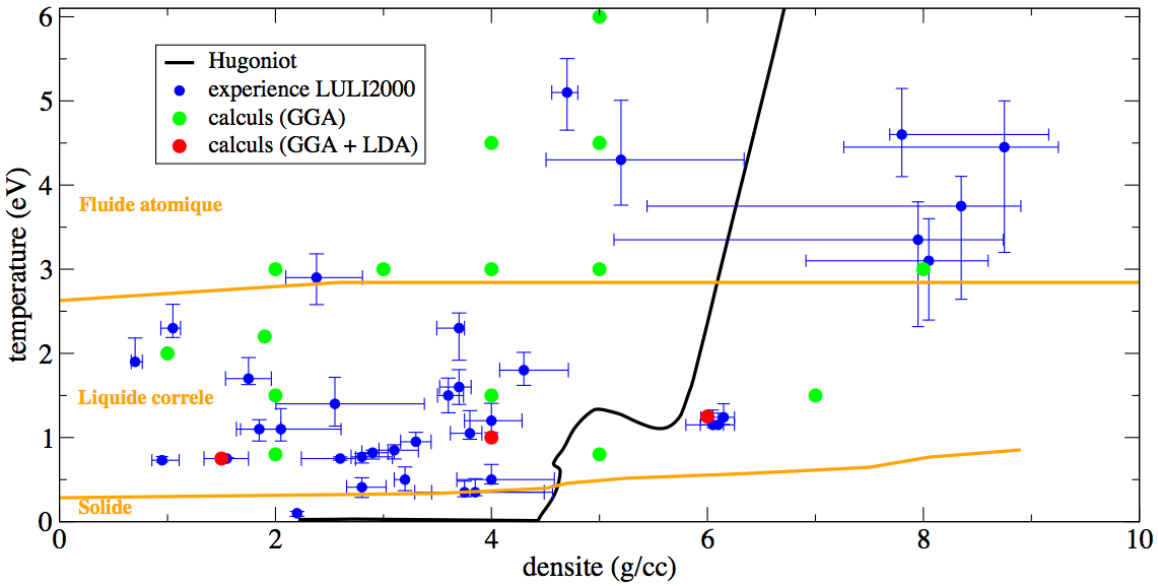


Figure 4.1: *Ensemble des conditions sondées expérimentalement (en bleu) et des calculs ab initio effectués en utilisant uniquement l'approximation GGA (en vert) ou cette approximation ainsi que l'approximation LDA (en rouge). L'ensemble des conditions simulées permet de sonder le SiO_2 sur une grille régulière de températures et de densités.*

4.1 Détails sur les calculs

4.1.1 Choix des paramètres de simulation

4.1.1.1 Boîte de simulation et tests de convergence

Comme présenté dans le chapitre 2, les calculs *ab initio* réalisés ici sont des calculs de dynamique moléculaire quantique basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et utilisant soit l'approximation du gradient généralisé (GGA), soit l'approximation de la densité locale

(LDA), comme fonctionnelle d'échange et corrélation. L'ensemble de ces calculs a été réalisé sur le super-calculateur JADE du Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur (CINES) basé à Montpellier. Nous avons utilisé le code de structure électronique ABINIT [69], implémenté sur la machine, et les pseudo-potentiels PAW [28] générés par le logiciel Atompaw [85], comme présenté au chapitre 2.

Lors du calcul de dynamique moléculaire, les pseudo-potentiels créés, testés et utilisés ont inclus quatre électrons dans la valence de l'atome de silicium ($3s^2 3p^2$) et six dans celle de l'atome d'oxygène ($2s^2 2p^4$). Les rayons de coupure ont de plus été choisis respectivement à 1,9 a_B et 1,1 a_B. Nous avons vu que les électrons de coeur ne participent pas au calcul et que la fonction d'onde des électrons de valence est lissée dans la sphère dont le rayon correspond au rayon de coupure. Par conséquent, un rayon de coupure trop élevé ou un nombre d'électrons de valence trop faible néglige l'influence du système sur les électrons de coeur et influe nécessairement sur la précision du calcul. Notamment, l'augmentation de la densité est à même de modifier les fonctions d'onde de coeur, et peut donc nécessiter l'utilisation d'un pseudopotentiel au rayon de coupure plus petit. Il est donc très important de vérifier la convergence de ces paramètres dans nos calculs. Nous avons par conséquent vérifié que l'augmentation du nombre d'électrons de valence, tout comme la diminution de ces rayons de coupure, ne modifiaient en rien les résultats de la dynamique moléculaire, et ceci, même aux plus hautes pressions simulées. Ce test de convergence est illustré sur la figure 4.2. Réalisé ici pour une densité de 5 g/cm^3 et une température de 3 eV, ce test démontre que ni la diminution du rayon de coupure, ici de l'atome de silicium (de 1,9 à 1,1 a_B), ni l'augmentation du nombre d'électrons de valence (de 4 à 12) ne modifie la pression atteinte ainsi que les fonctions de corrélation de paire g(r) Si-Si et Si-O. Elles modifient cependant sensiblement le temps de calcul, d'où le choix de nos paramètres.

Tous les calculs ont été effectués dans des boîtes de simulation comprenant au total soit 162 atomes (à haute densité), soit 108 atomes (à basse densité). Ces deux tailles de boîte ont également été choisies pour des raisons de temps de calcul. De la même manière que pour le rayon de coupure, nous avons vérifié la convergence en terme de nombre de particules en comparant les résultats de deux simulations réalisées aux mêmes densité et température avec deux boîtes de simulation de tailles différentes.

Pour chaque condition simulée, la configuration initiale a été propagée pendant plus de 0,5 ps en utilisant des pas de temps de 1 fs dans l'ensemble isocinétique, dans lequel les vitesses sont normalisées à chaque pas de temps afin de conserver constante la température des particules de la boîte. Rappelons que cet ensemble produit des résultats identiques à ceux calculés dans l'ensemble canonique pour les quantités thermodynamiques calculées ici, et est utilisé dans ces travaux par commodité, puisque qu'il est plus performant en terme de temps de calcul [5, 62]. En revanche, la température étant fixée, cet ensemble ne permettrait pas de calculer des quantités dérivant de cette dernière, comme par exemple la chaleur spécifique ou la diffusion thermique.

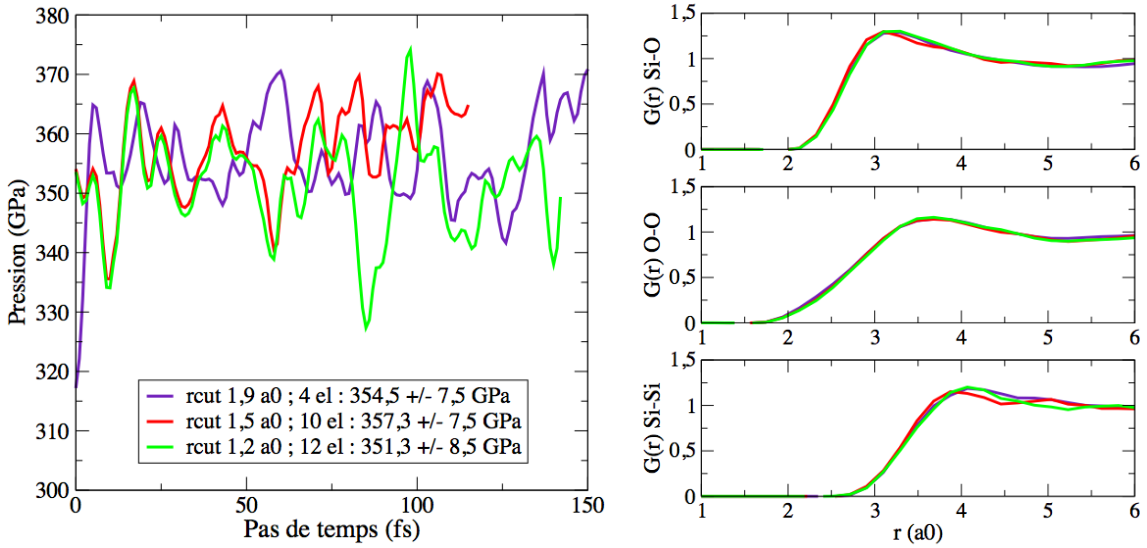


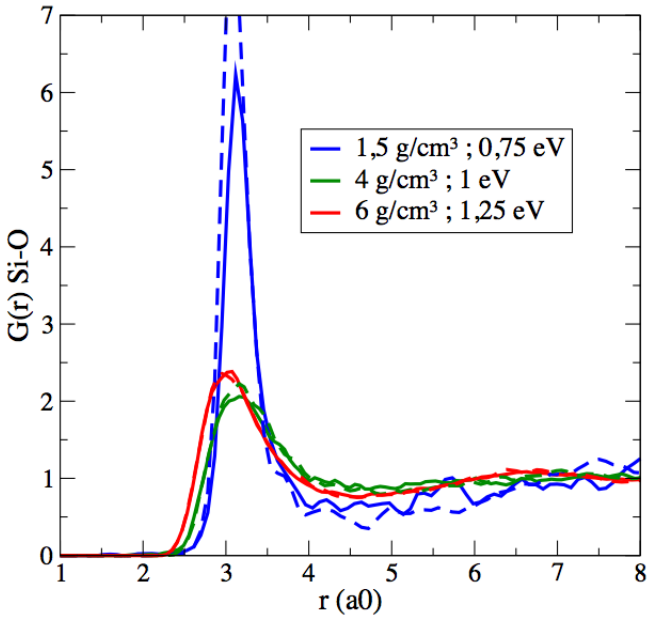
Figure 4.2: *Test du problème de recouvrement des coeurs gelés des pseudo-potentiels : des pseudo-potentiels de silicium ont été créés avec différents rayons de coupure, soit 1,1 a_B, 1,5 a_B et 1,9 a_B et un nombre différent d'électrons de valence, respectivement 12, 10 et 4, et testés lors d'un calcul de dynamique moléculaire à haute densité (5 g/cm^3) et température (3 eV). Les résultats de ces calculs sont identiques tant en pression (à gauche) qu'en recouvrement. Ceci est illustré par les fonctions de corrélation de paire g(r) (à droite).*

4.1.1.2 Choix de la fonctionnelle d'échange et corrélation

Pour tous ces calculs, il a également fallu faire le choix de la fonctionnelle d'échange et corrélation. Les temps de calcul mis en jeu étant en effet longs, le test de toutes les fonctionnelles pour toutes les conditions thermodynamiques simulées n'est pas possible. Un calcul de dynamique peut en effet souvent atteindre les 48 heures sur 400 processeurs parallélisés. Or, comme évoqué dans le chapitre 2, il n'existe pas de règle stricte concernant ce choix. Il va dépendre principalement des propriétés du matériau étudié et se justifier a posteriori, de manière empirique, compte tenu de son adéquation avec les résultats expérimentaux. Comme le présente la figure 4.1, nous avons alors fait le choix de réaliser l'intégralité de nos calculs avec la fonctionnelle GGA, censée être plus perfectionnée que la fonctionnelle LDA, puisqu'elle tient compte du gradient de la densité et par conséquent de la non-homogénéité de la densité électronique (cf. chapitre 2). Cependant, les travaux de Knudson et Desjarlais font remarquer que l'approximation LDA permet de retrouver le module d'élasticité isostatique correct de l'α-quartz, contrairement à l'approximation GGA [96]. Nous avons alors également fait quelques calculs avec la fonctionnelle LDA, pour des conditions déjà simulées avec la fonctionnelle GGA. Ainsi, des calculs GGA et LDA ont été réalisés pour trois conditions proches de l'isotherme 1 eV, soit dans un état sous-dense, à 1,5 g/cm^3 - 0,75 eV, dans un état comprimé, à 4 g/cm^3 - 1 eV et dans un état re-choqué, à 6 g/cm^3 - 1,25 eV. Ces calculs permettent de comparer directement les spectres expérimentaux correspondants à ces conditions hydrodynamiques avec les spectres donnés par ces deux fonctionnelles et ainsi d'appréhender l'effet

de ces fonctionnelles sur les spectres XANES.

La stratégie utilisée ici s'avère d'autant plus pertinente que les résultats de la dynamique moléculaire obtenus pour ces deux fonctionnelles semblent quasiment identiques, comme cela est présenté sur la figure 4.3. Cela avait déjà été remarqué dans les travaux cités précédemment qui comparait fonctionnelles LDA et AM05 [10, 126]. Les fonctions de corrélation de paire Si-O pour trois conditions de densité bien distinctes sont en effet sensiblement identiques, tout comme les pressions déduites de ces simulations et moyennées sur près de 500 pas de temps. Les plus hautes pressions ne diffèrent que de 4%, sans compter l'incertitude déduite de l'écart type des 500 pressions calculées pour les 500 configurations ioniques différentes.



	Pression GGA (GPa)	*Pression LDA (GPa)*
1,5 g/cm³ ; 0,75 eV	1,2 + 4,7	1,25 + 2,0
4 g/cm³ ; 1 eV	99,1 ± 22,3	86,7 ± 4,3
6 g/cm³ ; 1,25 eV	376,1 ± 7,0	361,1 ± 6,6

FIGURE 4.3: *Comparaison des fonctions de corrélation de paire Si-O et des pressions calculés avec deux fonctionnelles d'échange et corrélation différentes, GGA et LDA, le long de l'isotherme 1 eV. Aucune différence importante n'est à remarquer sur ces résultats provenant des calculs de dynamique moléculaire quantique.*

4.1.2 Opérations sur les spectres calculés

Rappelons que les spectres XANES finaux ont été calculés en utilisant le modèle d'impureté (cf. chapitre 2) et en moyennant les spectres d'absorption sur autant de configurations ioniques nécessaires à ce que la moyenne des spectres d'absorption converge (chapitre 2, figure 2.8). Pour y parvenir, un pseudo-potentiel excité a été créé et utilisé pour simuler l'atome absorbant de silicium,

les autres atomes de la boîte de simulation restant dans leur état fondamental. En pratique, entre 8 et 12 configurations ont été nécessaires afin de satisfaire cette convergence.

Le modèle d'impureté ne permettant pas d'obtenir la position absolue du flanc K du silicium dans la description des particules indépendantes utilisée ici, tous les spectres obtenus ont dû être décalés en énergie. En effet, le calcul de la position exacte du flanc-K nécessiterait un calcul plus sophistiqué utilisant la méthode GW et l'approche de Bethe-Salpether, trop coûteuse en temps de calcul pour être appliquée dans notre cas [146]. De plus, dans la mesure où l'on s'intéresse à des déplacements relatifs du flanc-K, cet écart n'est pas problématique. En pratique, le spectre XANES du quartz calculé à 300 K a été décalé de l'énergie nécessaire à ce que ce dernier se superpose au spectre du quartz froid obtenu expérimentalement. Tous les spectres calculés ont ensuite été décalés de cette même énergie. Dans l'approximation GGA, l'énergie de correction à appliquer à chacun des spectres d'absorption est de -95,7 eV.

De plus, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, nous avons besoin d'aller au-delà de l'approximation du coeur gelé afin d'obtenir la variation énergétique de l'orbitale 1s en densité et en température, et par conséquent celle du flanc K. Pour cela, un pseudo-potentiel de silicium dont tous les électrons ont été placés dans la valence a été créé pour l'atome absorbant et utilisé dans un calcul de dynamique moléculaire, ceci pour chaque condition hydrodynamique, à la fois dans l'approximation GGA et l'approximation LDA. La correction de l'effet de l'environnement ΔE_{1s} , incluant la densité, la température et la phase, a alors été appliquée à chaque spectre afin d'ajuster la position du flanc K par rapport à celle du spectre XANES du SiO_2 froid.

Enfin, tous ces spectres calculés ont été convolués par une gaussienne de largeur 2,5 eV à mi-hauteur afin de simuler la résolution expérimentale des spectromètres et pouvoir par conséquent être comparés aux données expérimentales. Là encore, la gaussienne à appliquer a été calculée en comparant les spectres XANES théoriques et expérimentaux du quartz froid.

4.2 Interprétation des résultats obtenus le long d'isochores : la métallisation du SiO_2

Intéressons-nous désormais aux résultats obtenus par ces calculs et comparons-les avec les données expérimentales afin d'extraire les processus physiques intéressants et d'appréhender les limites de la modélisation mise en œuvre. Grâce au grand nombre de tirs effectués, nous avons pu analyser séparément les effets de densité et les effets de température. Dans cette partie, nous considérerons les données collectées le long de deux isochores, à 2 et 5 g/cm^3. Nous verrons alors que la spectroscopie XANES permet d'étudier de manière précise la structure électronique de la silice et notamment de mettre en évidence et de comprendre le processus de métallisation de ce matériau. Cette partie est également détaillée dans la publication [46].

4.2.1 Résultats à $\rho \sim 2 g/cm^3$: interprétation du *red shift*

4.2.1.1 Comparaison des spectres calculés et mesurés expérimentalement

Nous nous sommes dans un premier temps intéressés au *red shift* de près de 6 eV observé expérimentalement sur les spectres XANES à densité proche de la densité solide et à des températures supérieures à 0,75 eV (cf. chapitre 3). Pour cela, des calculs ont été réalisés le long de l'isochore 2 g/cm^3, et ce pour des températures comprises entre 0,75 et 3 eV. Les spectres XANES obtenus par ces calculs sont présentés à gauche de la figure 4.4 et comparés directement avec les spectres expérimentaux obtenus à ces densités et à des températures proches, présentés à droite de cette même figure.

Tous ces spectres chauds sont comparés à leur spectre froid respectif. Notons déjà le très bon accord entre les spectres théoriques et expérimentaux du SiO_2 soumis à des conditions standard de densité et de température (courbes noires), mise à part la légère sur-absorption dans le spectre mesuré vers 1850 eV déjà expliquée dans la partie 3.4.2 et liée à la structure du SiO_2 déposé pour les différentes séries de cibles. En effet, à la fois la pente du flanc K, sa forme, les maxima et leur contraste, associés aux liaisons Si-O dans une structure tétraédrique, sont bien reproduits en utilisant le modèle d'impureté [113]. Notons également qu'il est essentiel d'utiliser ce modèle pour obtenir la hauteur correcte du premier maximum. Cependant, le point le plus important à remarquer ici est que, tout comme dans l'expérience, à densité proche de la densité solide, tous les spectres du SiO_2 chaud sont déplacés vers les basses énergies par rapport au spectre du quartz froid, de 4,5 eV environ. Le *red shift* observé sur les spectres expérimentaux se retrouve donc dans les calculs et semble être sous-estimé de 1,5 eV. De plus, l'effet de la température sur la pente et sur le premier maximum, visible notamment entre 0,8 et 3 eV, se retrouve également dans le calcul : la pente avant le flanc diminue, tout comme l'intensité du premier maximum. De légères disparités sur cette pente et sur ce maximum sont cependant à noter aux alentours de 1,5 eV. Le spectre expérimental semble en effet plus structuré que le spectre calculé. Il a été vérifié que ces différences ne proviennent ni de la petite différence de densité, ni du modèle d'impureté utilisé.

Pour comprendre ce déplacement énergétique, ainsi que le comportement du flanc en température, nous avons alors besoin de recourir aux densités d'état (DOS) correspondant à ces conditions, qu'il est possible de récupérer a posteriori des calculs de conductivité.

4.2.1.2 Explications par la DOS

Les densités d'états totales correspondant aux spectres de la figure précédente sont présentées sur la figure 4.5, à gauche. Elles sont calculées à partir des valeurs propres de l'hamiltonien du système défini par les électrons de valence, et de l'occupation de ses états propres. Ces états propres sont ensuite convolués par une gaussienne. L'origine de l'axe des abscisses correspond, pour chacune de ces densités d'état, au niveau de Fermi. Cette figure illustre le fait que, dès les plus basses températures simulées, soit ici 0,8 eV, température supérieure à la température de

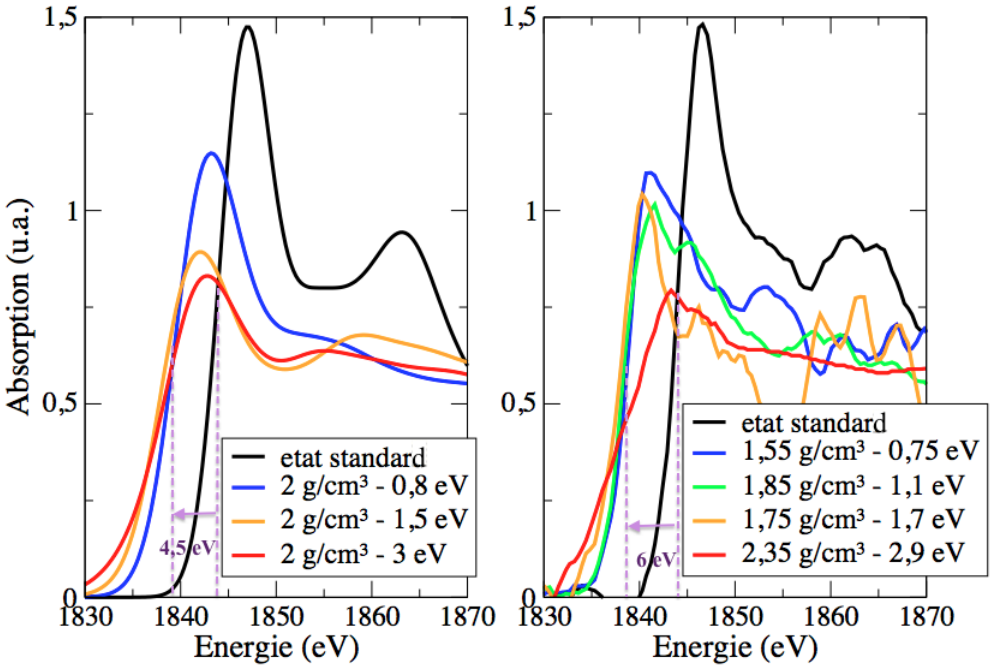


Figure 4.4: *Spectres XANES du flanc K du silicium calculés (à gauche) et mesurés expérimentalement (à droite) à différentes températures et à des densités proches de la densité solide de la silice. Le décalage vers le rouge, ou red shift, observé dans l'expérience se retrouve dans les calculs, sous-estimé de 1,5 eV.*

fusion, le gap du quartz isolant froid (en noir) est remplacé par un pseudo-gap. Ce pseudo-gap est caractérisé par la présence d'un creux dans la densité d'état, mais qui comprend une composante métallique significative. Dans le cas d'un isolant classique, ce gap est au contraire vide d'état. Les calculs indiquent que l'apparition progressive de ce pseudo-gap, proche de la température de fusion, suit la perte graduelle de corrélation entre les atomes de silicium et d'oxygène [107]. La rupture des liaisons Si-O, qui permettrait de libérer des états remplissant le gap, pourrait par conséquent être à l'origine de ce phénomène.

Première implication de cette constatation, la métallisation du SiO_2, observée dans les précédentes études réalisées sous choc et déjà citées dans le chapitre précédent [83, 96], est donc due à la formation de ce pseudo-gap en température. Ce mécanisme contraste avec les mécanismes classiques de fermeture de gap en pression et température, comme présenté sur le schéma 4.6. Il est en effet bien connu que pour des systèmes atomiques tel que l'hélium, la largeur du gap se réduit de manière graduelle lorsque la pression et la température augmentent [103, 176], mais ce gap reste présent jusqu'à la métallisation. Dans ce cas classique, d'après la classification des matériaux dans la théorie des bandes, le matériau passe alors d'un état isolant à un état métallique en passant par un état semi-conducteur dans ce domaine de pression/température. A l'inverse, dans notre cas, la silice conserve un large pseudo-gap lorsque la température, et par conséquent la pression, augmente. Dans les conditions thermodynamiques étudiées ici, la silice peut donc être considérée

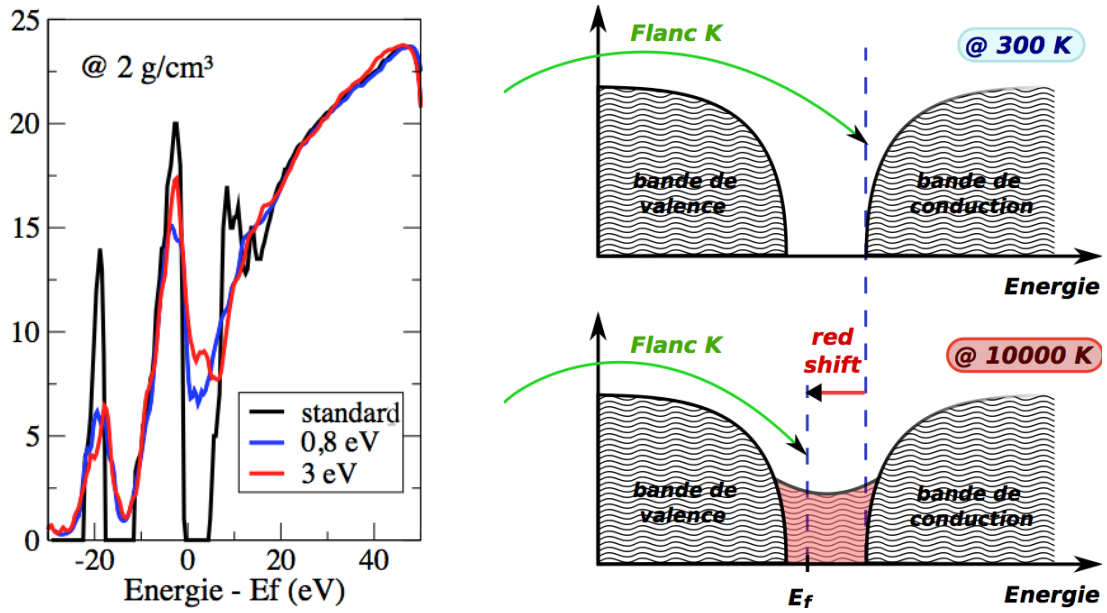


FIGURE 4.5: *A gauche, les densités d'état totales le long de l'isochore à 2 g/cm³ : le gap de l'isolant à 0K disparait et devient un pseudo-gap à plus haute température, ici dès 0,8 eV. A droite, schéma explicatif du red shift observé à la fois expérimentalement et théoriquement : les états sondés diffèrent selon que le matériau est un isolant ou un semi-métal.*

comme un semi-métal plutôt qu'un semi-conducteur, puisque le pseudo-gap reste présent et large jusqu'aux plus hautes températures. De plus, comme nous le verrons dans la prochaine section, il est important de remarquer qu'il se maintient aux plus hautes densités atteintes dans cette étude. Notons que la théorie des bandes classe un matériau comme semi-métal lorsqu'il existe un léger chevauchement entre le bas de sa bande de conduction et le haut de sa bande de valence et par conséquent une faible densité d'état au niveau de Fermi : sa structure électronique est alors caractérisée par un pseudo-gap, comme c'est le cas ici. Notons toutefois que dans la physique du solide, la définition de semi-métal est très spécifique et implique une variation de la DOS en k, ce qui n'est pas le cas ici. Néanmoins, par simplification du discours, nous garderons par la suite cette terminologie dans le cas du SiO_2 liquide, que l'on associe à la présence du pseudo-gap.

Grâce au calcul des densités d'état et au pseudo-gap identifié, il est alors possible d'interpréter le comportement des spectres lorsque la température augmente, et notamment d'expliquer le *red shift* observé. Ce phénomène est illustré par la figure 4.5 de droite. Pour cela, rappelons que la section efficace de photoionisation, et donc le spectre XANES près du flanc K, sont proportionnels à la partie inoccupée de la densité d'états partielle projetée sur les états p (p-DOS). Sonder le flanc K du silicium revient à sonder la densité d'états p vides ou partiellement occupés au voisinage du niveau de Fermi. Nous avons bien vérifié que, dans ce régime, la p-DOS partielle constitue la contribution dominante aux alentours et au-delà du niveau de Fermi ainsi que dans le pseudo-gap. Par conséquent, aux températures explorées dans cette étude, l'énergie du flanc K

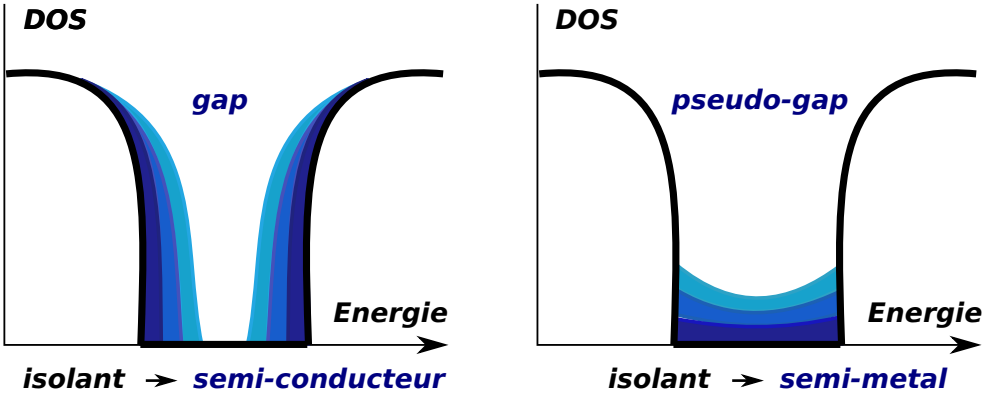


Figure 4.6: *Deux mécanismes de fermeture de gap différents : lorsque la largeur du gap se réduit graduellement avec la pression, la matériau passe d'un état isolant à un état semi-conducteur, comme c'est le cas de l'hélium* [103, 176] *; dans notre cas, le gap devient un pseudo-gap et le SiO_2 passe d'un état isolant à un état semi-métallique.*

correspond à l'énergie de transition de l'orbitale 1s de l'atome de silicium vers le niveau de Fermi se situant dans le pseudo-gap. Alors que pour un isolant, soit dans les conditions standard, l'énergie du flanc K correspond à l'énergie de transition de l'orbitale 1s de l'atome de silicium vers le bas de la bande de conduction. Le *red shift* observé correspond alors directement à la différence d'énergie entre le bas de la bande de conduction de l'isolant et le niveau de Fermi du semi-métal. Sa valeur expérimentale, proche de 6 eV, est nécessairement plus petite que la largeur du gap du quartz froid, soit 8,9 eV, puisqu'à haute température, l'énergie de Fermi se situe dans le pseudo-gap et ne correspond pas au haut de la bande de valence de l'isolant. De plus, la différence de 1,5 eV entre le *red shift* expérimental et celui calculé peut être reliée à la sous-estimation du gap, bien connue dans l'approche DFT utilisée dans cette étude [55]. En effet, comme cela peut être observé sur la figure précédente, le calcul ab initio GGA prévoit un gap de largeur 5,3 eV pour le quartz dans des conditions standard et le sous-estime donc de 3,6 eV. Ce problème de sous-estimation du gap par la DFT survient cependant uniquement à basse température, puisque nous venons d'observer l'apparition d'une composante métallique remplissant le gap déjà à 0,8 eV. Il ne survient pas dans le cas du semi-métal.

4.2.2 Résultats à $\rho \sim$5g/cm^3 et jusqu'à 6 eV : le SiO_2 chaud, un semi-métal

4.2.2.1 Comparaison des spectres calculés et mesurés expérimentalement

Pour illustrer l'effet de la température sur le flanc-K au delà de l'apparition du pseudo-gap, il est instructif de regarder l'évolution de la densité des états occupés en fonction de la température pour une densité donnée. Or, les plus hautes températures atteintes dans nos expériences avec nos configurations de cible sont obtenues aux plus hautes densités, au delà de 4-5 g/cm^3. Conformément à l'expérience, des densités d'état occupées le long de l'isochore 5 g/cm^3 à des températures allant jusqu'à 6 eV ont alors été calculées et sont représentées sur la figure 4.7.

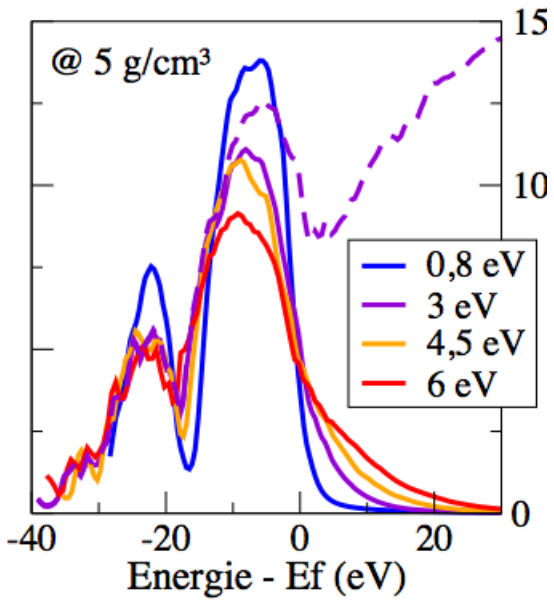


FIGURE 4.7: *Densités d'états occupés (en trait plein) obtenues pour différentes températures le long de l'isochore 5 g/cm³ : les états occupés au-delà du niveau de Fermi augmentent avec la température tandis que les états situés en dessous de ce même niveau se dépeuplent. Dans ces conditions de densité et de température, le pseudo-gap (illustré par la densité d'états totale en pointillé) permet au SiO_2 d'adopter un caractère métallique.*

Remarquons tout d'abord qu'à ces densités et températures, la densité d'état totale de la silice fondue (en pointillé) présente, comme à plus basse densité, un pseudo-gap avec une composante métallique significative. Le SiO_2 se présente donc toujours dans ce domaine comme un semi-métal. Notons ensuite que les densités d'états occupés (en trait plein), qui correspondent au produit de la fonction d'occupation par la densité d'état totale, sont nettement modifiées par la température. Ainsi, comme le montre cette figure, pour la plus faible température, soit ici 0,8 eV, les états occupés sont relativement localisés jusqu'à 3 eV environ au delà du niveau de Fermi. En revanche, aux plus hautes températures, soit ici à 6 eV, on constate que l'intervalle d'énergie des états occupés est plus grand et peut aller au-delà de 25 eV après le niveau de Fermi. Des états situés en-dessous de l'énergie de Fermi se sont dépeuplés au profit d'états plus haut en énergie. L'effet principal de la température correspond donc au dépeuplement des niveaux d'énergie situés en-dessous du niveau de Fermi et au peuplement des niveaux au-dessus, comme c'est le cas pour un métal simple. C'est notamment ce que prévoit le modèle 1.35 présenté dans le chapitre 1, lorsque la DOS est relativement plate, ce qui peut être considéré à l'intérieur du pseudo-gap : l'effet de la température sur la section efficace globale de photoionisation est régi par la distribution de Fermi-Dirac $(1 - f(E))$. Ce phénomène a déjà été bien étudié à la fois expérimentalement [25, 58] et théoriquement sur l'aluminium [164] dans les années précédentes.

Conséquence directe sur les spectres XANES, la pente du flanc K va donc s'affaisser lorsque la température augmente. C'est ce comportement que l'on observe à la fois expérimentalement

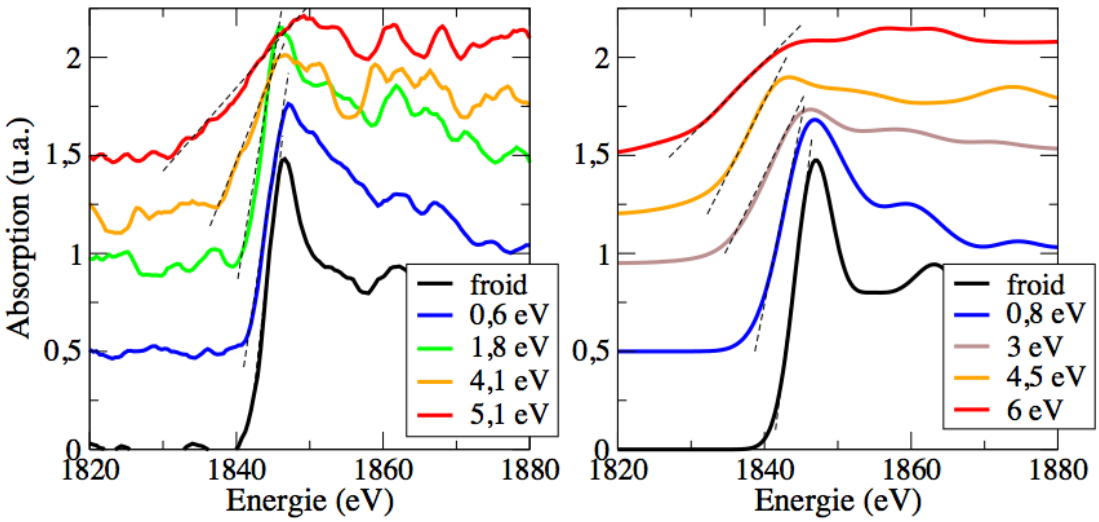


Figure 4.8: *Variation du flanc K du silicium en température le long de l'isochore proche de 5 g/cm^3 déduite des calculs ab initio (à droite) et mesurée expérimentalement (à gauche) jusqu'à presque 6 eV. Les spectres ont été décalés verticalement par souci de lisibilité.*

et théoriquement le long de l'isochore proche de 5 g/cm^3 et qui est présenté sur la figure 4.8. Bien que les températures simulées et mesurées soient légèrement différentes, les calculs sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux, comme l'illustre la comparaison des pentes expérimentales et théoriques présentée sur la figure 4.9. Ces pentes ont été obtenues par la mesure de la dérivée prise au milieu du flanc et leur incertitude a été estimée à 15%. De plus, comme la composante métallique et le pseudo-gap associé sont à l'origine des propriétés de transport, ce bon accord permet notamment d'apporter de la confiance en ces propriétés calculées avec les approches ab initio introduites dans ce travail.

4.2.2.2 Implication pour les calculs DFT

Nous avons vu en introduction que les propriétés physiques des matériaux, sur lesquels reposent presque exclusivement les modèles planétaires, sont obtenues grâce à des calculs de premier principe basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité [15, 135, 144, 4]. L'approche de la DFT possède cependant certaines limites qui peuvent affecter les prédictions faites à des conditions extrêmes. Cette théorie peut par exemple, comme nous l'avons aperçu précédemment, sous-évaluer la valeur du gap d'un isolant ou d'un semi-conducteur [55]. Elle peut également sous-évaluer ou au contraire sur-évaluer les énergies de liaisons moléculaires ainsi que leurs modules élastiques [191]. Il est donc primordial de valider les mécanismes de base sous-jacents ayant lieu lorsque pression et température augmentent afin d'apporter de la confiance en ces calculs. Les mécanismes de métallisation et de dissociation des silicates font partie des problèmes à maîtriser si l'on souhaite modéliser avec précision les planètes telluriques et les coeurs de planètes géantes [190, 177, 188, 130]. Ces deux effets influencent en effet fortement les équations d'état et l'évolution

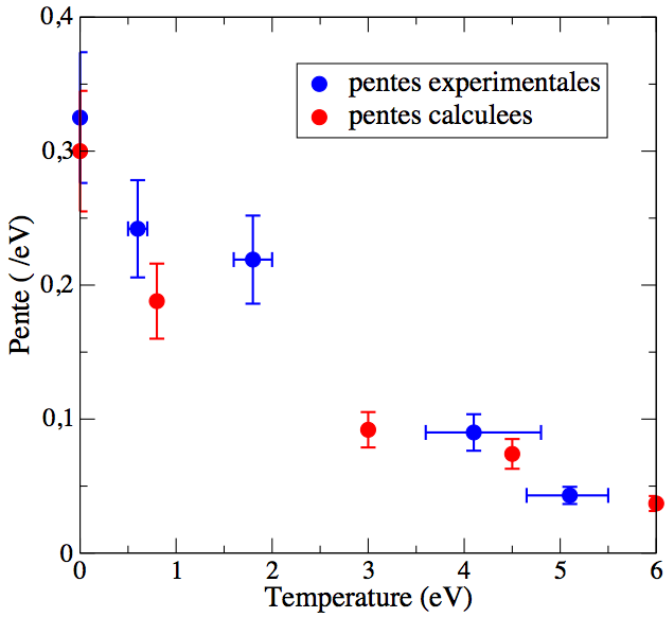


FIGURE 4.9: *Comparaison des pentes expérimentales et théoriques du flanc K du silicium mesurées sur les spectres présentés à la figure 4.8.*

des propriétés de transport associées à ces matériaux.

Ici, la comparaison et l'accord global des spectres XANES calculés avec les spectres XANES mesurés expérimentalement a permis de mettre en évidence la présence d'un pseudo-gap dans la densité d'état de la silice. Ce résultat permet d'affirmer que, dans le régime de températures et densités exploré, le SiO_2 ne se comporte pas comme un semi-conducteur à gap ouvert dont la largeur se réduit en pression mais comme un semi-métal. Première implication de ce résultat : les défauts que présentent les méthodes de DFT standard et qui ont été énoncés précédemment, comme la sous-estimation de la largeur du gap et par conséquent la mauvaise estimation de la pression de métallisation, n'ont aucun effet sur la silice dense et tiède. Contrairement à ce qui a été spéculé jusqu'à présent, les méthodes GW [11, 146] ou TDDFT [124], habituellement utilisées pour corriger les calculs des propriétés optiques des semi-conducteurs par les approches DFT classiques, ne seront d'aucune utilité ici, puisque le gap a déjà disparu aux plus faibles températures étudiées. Ceci explique probablement le bon accord qui avait été observé entre des réflectivités mesurées du SiO2 choqué et des réflectivités calculées à l'aide des approches de DFT standard dans une précédente étude [107]. De plus, des mécanismes similaires à celui observé ici dans la silice se retrouvent probablement dans d'autres systèmes moléculaires dans la matière dense et tiède et pourraient être systématiquement explorés. Nous pouvons penser par exemple à des systèmes type dihydrogène ou diazote.

4.3 Interprétation des résultats obtenus le long d'isothermes : le changement de structure du SiO_2 liquide

De la même manière que dans la section précédente, intéressons-nous aux résultats obtenus par les calculs *ab initio*, ici le long de différentes isothermes. Nous les comparons avec les données expérimentales afin de mettre en lumière les modifications de la structure ionique du SiO_2 dans le domaine de la WDM exploré.

4.3.1 Interprétation du *blue shift*

4.3.1.1 Comparaison des spectres calculés et mesurés expérimentalement

Nous nous sommes dans un premier temps intéressés au *blue shift* du flanc K du silicium observé expérimentalement le long de différentes isothermes lorsque la densité de la silice augmente. Pour cela, des calculs ont été réalisés le long des isothermes 1 eV et 3 eV notamment, et ce pour des densités comprises entre 1,5 et 8 g/cm^3 environ, soit entre $2\rho_0/3$ et $4\rho_0$. Les spectres XANES obtenus par ces calculs à environ 1 eV sont présentés à gauche de la figure 4.10 et comparés directement avec les spectres expérimentaux obtenus à ces mêmes températures et à des densités très proches, présentés à droite de cette même figure. Il en va de même pour les spectres XANES calculés et mesurés à 3 eV, qui sont présentés sur la figure 4.11.

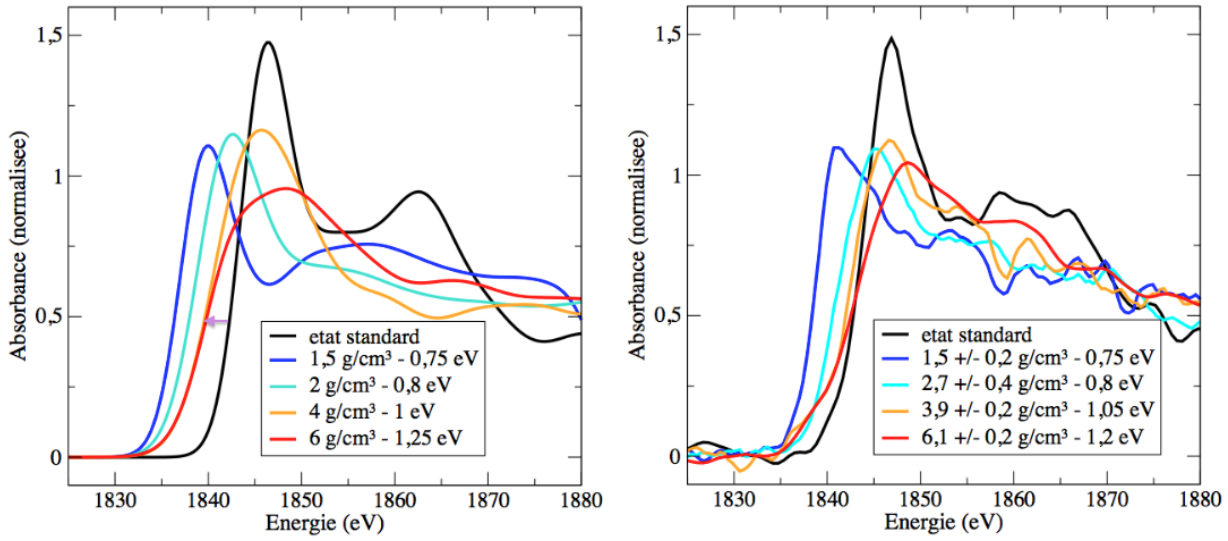


Figure 4.10: *Spectres XANES du flanc K du silicium calculés (à gauche) et mesurés expérimentalement (à droite) à différentes densités et à des températures proches de 1 eV. Le blue shift observé dans l'expérience se retrouve de manière similaire dans les calculs, tout comme le comportement global des spectres.*

Analysons tout d'abord les spectres dont la température avoisine l'électron-volt. Première constatation : le décalage du flanc K avec la densité, vers les hautes énergies, observé dans les

expériences se retrouve dans les calculs. La forme générale des spectres XANES est également similaire. Plus précisément, lorsque la densité augmente, la pente du flanc K diminue à partir de son pied, qui représente un point d'inflexion entre tous les spectres, et le maximum de ces derniers s'affaisse et s'élargit. En outre, pour les mêmes densités, les maxima se trouvent quasiment aux mêmes énergies, à moins de 0,5 eV près. Rappelons notamment que le premier maximum, bien contrasté dans les conditions standard, peut être relié aux liaisons Si-O dans une structure tétraédrique et qu'à la fois calculs et expériences tendent à imaginer un changement structurel lorsque la densité augmente. Il est enfin important de noter que le comportement du flanc observé ici est totalement différent de celui observé lorsque la température augmente, puisque dans ce dernier cas, la pente du flanc K s'affaisse autour du niveau de Fermi situé proche du milieu du flanc à haute température, comme présenté précédemment sur la figure 4.8, et non autour du pied du flanc comme c'est le cas ici.

Cependant, et malgré toutes ces similitudes, quelques différences apparaissent entre les spectres calculés et les spectres mesurés à 1 eV, que l'on peut observer notamment au milieu du flanc. En effet, aux plus hautes densités, le spectre calculé est plus large aux basses énergies que le spectre mesuré, décalant le milieu du flanc vers le rouge de près de 2 eV (flèche violet). Nous tenterons d'expliquer ces différences dans la dernière section de ce chapitre, en testant notamment la fonctionnelle ainsi que le modèle d'impureté utilisé.

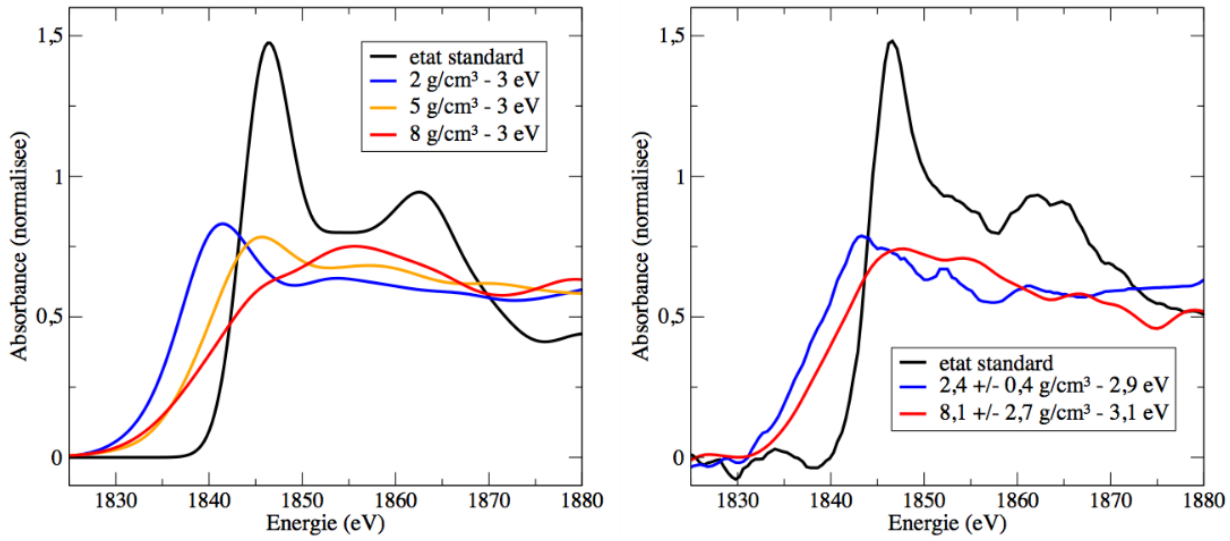


FIGURE 4.11: *Spectres XANES du flanc K du silicium calculés (à gauche) et mesurés expérimentalement (à droite) à différentes densités et à des températures proches de 3 eV. Le blue shift observé dans l'expérience se retrouve dans les calculs, mais de manière plus importante.*

De la même manière, nous pouvons analyser les résultats le long de l'isotherme 3 eV. Comme précédemment, les calculs prédisent un décalage du flanc K vers les hautes énergies avec la densité, un affaissement de sa pente à partir de sa base ainsi qu'une diminution et un élargissement du premier maximum. La différence principale avec les prédictions à 1 eV réside dans la

valeur de la pente, logiquement plus faible du fait de la plus haute température. Compte tenu de la difficulté expérimentale à atteindre ces conditions, seulement deux spectres expérimentaux peuvent être comparés à 3 eV. Le blue shift ainsi que le comportement global des spectres est retrouvé. Cependant, le décalage vers les hautes énergies mesuré est bien plus faible que le décalage prédit à 8 g/cm^3. Le maximum et la pente du spectre mesuré, dont la densité a été estimée à 8 g/cm^3, sont plus en accord avec le spectre calculé à 5 g/cm^3 qu'avec le spectre calculé à 8 g/cm^3, comme l'illustre la figure 4.12. Seulement, étant donné l'incertitude très importante sur la mesure de la densité correspondant à ce spectre (-2,7 g/cm^3, cf. section 3.3.3), il est possible que la mesure ait été effectuée a une densité proche de 5 g/cm^3. Compte tenu de cela, il est par conséquent difficile de tirer davantage de conclusions de ces résultats.

Tout comme dans la section précédente, afin de comprendre le déplacement énergétique de ces spectres, ainsi que leur comportement en densité, nous avons alors besoin de recourir aux densités d'état correspondant à ces conditions.

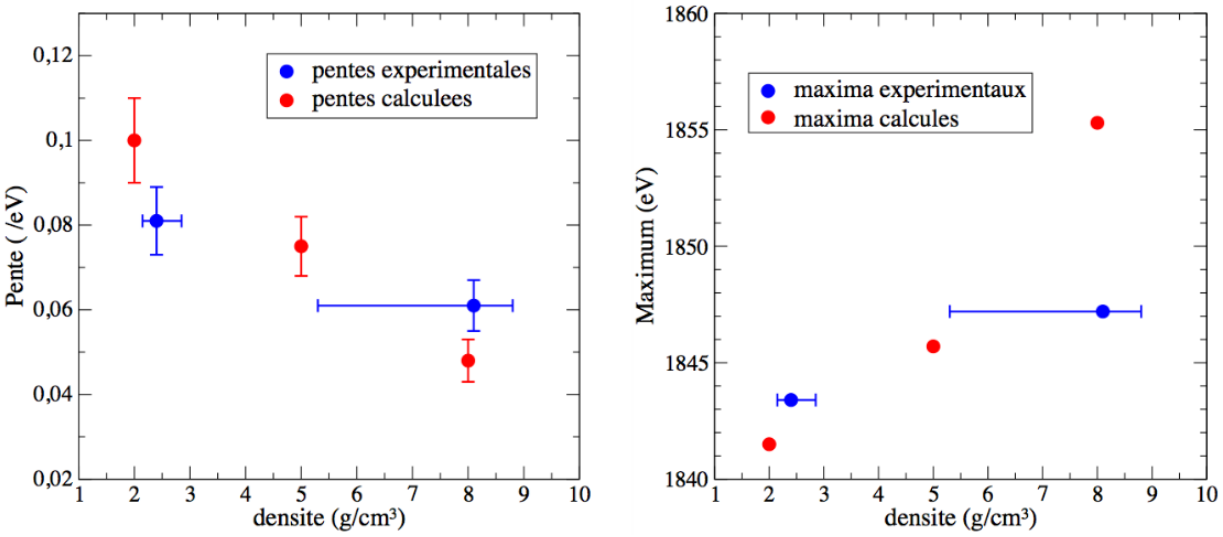


Figure 4.12: *Comparaison des pentes expérimentales et théoriques (à gauche) et des maxima (à droite) du flanc K du silicium mesurés sur les spectres présentés à la figure 4.11.*

4.3.1.2 Explication par la DOS : la relocalisation des électrons

Les densités d'états totales correspondant aux spectres présentés précédemment à environ 1 eV (à gauche) et 3 eV (à droite) sont exposées sur la figure 4.13, en haut. En bas de cette même figure, sont présentées les densités d'état occupées.

Tout d'abord, remarquons que, pour ces deux températures, le pseudo-gap explicité dans la section 4.2 à environ 2 g/cm^3 reste présent dans la DOS totale autour du niveau de Fermi pour toutes les densités explorées dans cette étude. Ceci confirme le fait que la silice peut être considérée comme un semi-métal plutôt qu'un semi-conducteur dans le domaine de températures et pressions

étudié. De plus, que ce soit à 1 ou 3 eV, le comportement en densité des DOS totales et occupées est similaire. La seule différence réside dans la profondeur du pseudo-gap, et par conséquent dans le nombre d'états peuplant ce pseudo-gap. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, en augmentant la température, la répartition des états peuplés diffère autour du niveau de Fermi, ce qui a pour effet d'augmenter la conductivité de la silice.

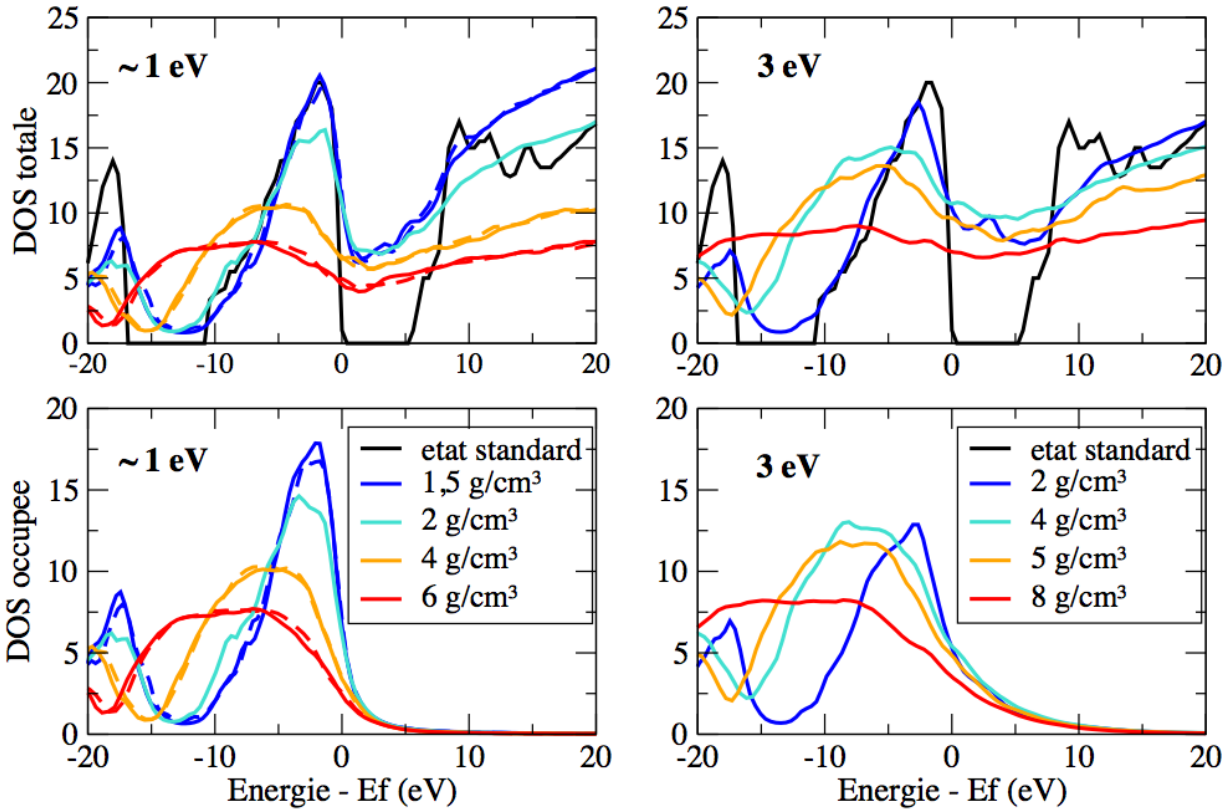


FIGURE 4.13: *Densités d'états totales (en haut) et occupées (en bas) obtenues pour les différentes densités présentés précédemment le long des isothermes 1 eV (à gauche) et 3 eV (à droite) : l'évolution de la DOS au niveau de Fermi permet d'expliquer l'évolution des spectres lorsque la densité augmente. La DOS occupée permet également de mettre en évidence la baisse de conductivité en densité.*

Analysons donc le comportement en densité des différentes DOS et notamment l'évolution du pseudo-gap associé lorsque la densité augmente. Le long des deux isothermes, nous remarquons que l'augmentation de la densité a pour effet d'élargir et d'abaisser la DOS ainsi que de diminuer le contraste du pseudo-gap, et par conséquent de diminuer la densité d'état autour du niveau de Fermi. La modification du pseudo-gap en densité entraine alors une augmentation du nombre d'états situés en dessous du niveau de Fermi. Par conséquent, la conductivité, qui varie comme n_e et donc comme l'aire sous la DOS occupée au-delà du niveau de Fermi, diminue avec la densité (voir les DOS occupées). La densité a donc un effet opposé à la température sur la conductivité de la silice. Ce comportement suggère notamment que la densité tend à augmenter la localisation des

électrons entre les complexes Si-O. C'est également ce que montrent les calculs de conductivité réalisés en parallèle, à des températures plus basses (5000 K et 10000 K) et à des densités plus hautes (jusqu'à 11 g/cm^3), hors du domaine exploré ici [128]. Dans de telles conditions extrêmes de température et de pression que l'on retrouve dans les manteaux profonds des super-Terres, la conductivité électrique de la silice s'apparenterait alors à celle d'un métal pauvre, de l'ordre 200 à 300 Ohm^{-1}cm^{-1}, soit un ordre de grandeur en dessous de ce qui avait été prévu dans de précédents modèles [190]. Implication directe de ce comportement et contrairement à ce qui a été précédemment supposé, la silice ne contribuerait pas de manière significative à la génération du champ magnétique et aux propriétés de transport de ces super-Terres dont le poids peut atteindre plusieurs fois la masse de notre planète.

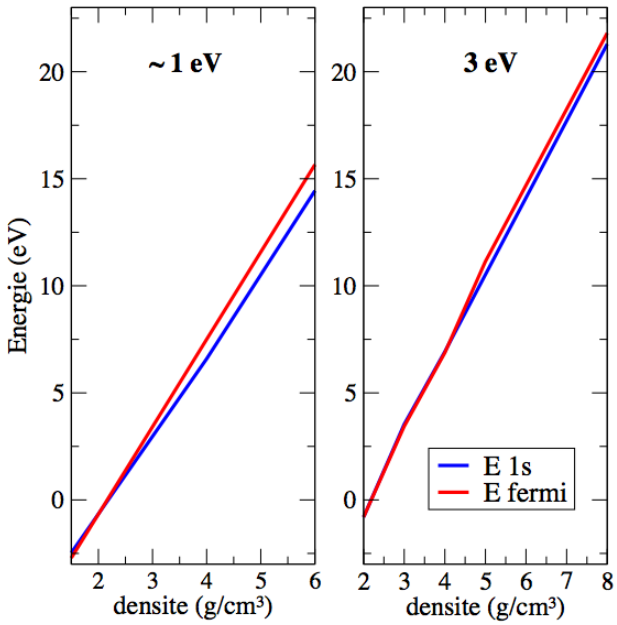


Figure 4.14: *Comparaison de l'évolution de l'énergie de l'orbitale de coeur 1s et de l'énergie de Fermi lorsque la densité augmente, à 1 eV (à gauche) et à 3 eV (à droite) : ces deux énergies évoluent de manière similaire et ne permettent donc pas d'expliquer l'intégralité du blue shift.*

A partir du comportement de la DOS en densité, nous pouvons donc comprendre l'évolution des spectres XANES calculés et, de manière équivalente, l'évolution des spectres XANES mesurés. L'affaissement du premier maximum, son élargissement et par conséquent la diminution de la pente sont intrinsèquement liés à l'évolution du pseudo-gap, dont le contraste diminue avec la densité. Il est en effet possible, lorsque le gap s'élargit, de peupler plus d'états bien avant le niveau de Fermi, ce qui entraîne l'affaissement de la pente du flanc K et avec lui le *blue shift*. Ce *blue shift* pourrait également être dû à la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et l'énergie de l'orbitale de coeur 1s, qui peut évoluer avec la densité. Pour approfondir ce point, nous avons alors calculé cette différence d'énergie, qui est présentée sur la figure 4.14. Or, l'évolution de l'énergie de Fermi et de l'énergie de l'orbitale de coeur 1s avec la densité est quasiment similaire, puisqu'elle n'entraine

qu'un *blue shift* de 1,2 eV entre 1,5 g/cm^3 et 6 g/cm^3 le long de l'isotherme 1 eV. Ceci signifie par conséquent que ce déplacement en énergie est avant tout lié à l'évolution de la densité d'état de la silice avec la densité du matériau.

Contrairement à ce qui se passe lorsque la température augmente, la conductivité électrique de la silice diminue donc lorsque la densité augmente, ce qui suggère notamment que cette dernière tend à augmenter la localisation des électrons entre les complexes Si-O. Voyons désormais comment se traduit ce comportement sur la structure ionique du SiO_2 liquide, en inspectant en particulier les fonctions de corrélation de paire des calculs de dynamique moléculaire.

4.3.2 Le changement de structure ionique de la silice en densité

4.3.2.1 Fonction de corrélation de paire et coordinence

L'évolution avec la densité du premier maximum des spectres XANES calculés et mesurés ainsi que la relocalisation des électrons tendent à montrer un changement structurel de la silice liquide le long des isochores à 1 eV et à 3 eV. Afin d'évaluer l'évolution de la structure ionique du SiO_2 liquide en densité, nous pouvons dans un premier temps nous intéresser à l'évolution des fonctions de corrélation de paire, ou *g(r)*, lorsque la densité augmente. Ces fonctions permettent en effet de se représenter le nombre moyen de voisins d'une particule qui se trouvent dans une couronne sphérique comprise entre deux sphères de rayons r et r+dr centrées autour de la dite particule. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la fonction de paire Si-O qui permet d'évaluer le nombre d'atomes d'oxygène moyen entourant chaque atome de silicium, et par conséquent de caractériser les liens Si-O dans le liquide étudié. Les $g(r)_{Si-O}$, que l'on a pu extraire une fois les calculs de dynamique moléculaire effectués et les différentes configurations ioniques connues, sont tracés pour différentes densités allant de 2 à 8 g/cm^3 le long de l'isotherme 3 eV sur la figure 4.15 (à gauche).

L'évolution de cette fonction de corrélation de paire est graduelle et représentée par la flèche rouge. Lorsque la densité augmente, son premier maximum se décale vers les plus bas rayons tandis que son intensité augmente et que sa largeur diminue. En parallèle, le rayon de son premier minimum diminue de la même manière. L'allure générale des g(r) permet déjà d'affirmer que l'augmentation de densité engendre logiquement un rapprochement entre les différentes espèces atomiques dans le liquide mais également une plus grande localisation des atomes d'oxygène autour des atomes de silicium. Notons que, là encore, la température a un effet différent. En effet, comme présenté sur la figure 4.15 (à droite) qui montre les *g(r)* le long de l'isochore à 5 g/cm^3, l'agitation thermique tend à diminuer l'intensité du premier maximum et à élargir ce dernier. En revanche, elle ne change en aucune manière la distance moyenne entre atomes d'oxygène et atomes de silicium. Reste à connaître désormais le nombre moyen d'atomes d'oxygène qui entoure chaque atome de silicium.

Dans le quartz solide, il est bien connu que le nombre d'atomes d'oxygène entourant un atome de silicium et que l'on appelle communément coordinence Si-O, augmente avec la densité.

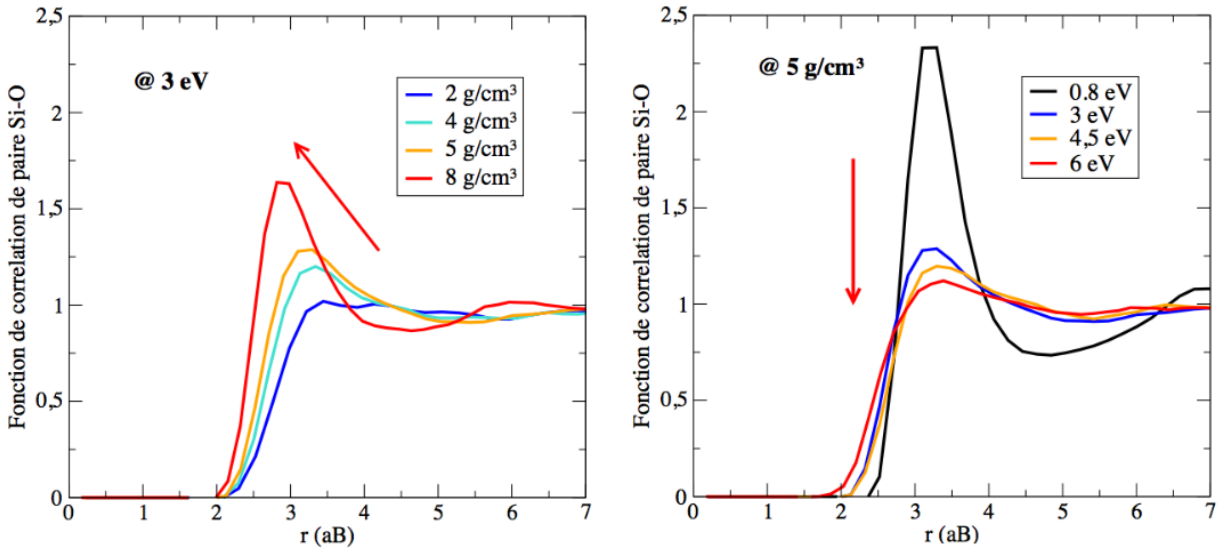


Figure 4.15: *Evolution de la fonction de corrélation de paire Si-O avec la densité (à gauche) et la température (à droite). Lorsque la densité augmente, l'intensité du premier maximum augmente, ce dernier s'affine et le rayon du premier minimum diminue. A l'inverse, lorsque la température augmente, l'intensité du premier maximum diminue et ce dernier s'élargit.*

La coordinence est en effet de 4 dans la silice fondue ($\rho = 2,20 g/cm^3$), l'α-quartz ($\rho = 2,65 g/cm^3$) ou la coesite ($\rho = 2,92\, g/cm^3$), qui possèdent une structure Si-O tétraédrique, 6 dans la stishovite ($\rho = 4,29\ g/cm^3$) et peut atteindre la valeur de 9 dans les phases type-cotunnite et Fe2P à très haute pression [188, 113]. Nous pouvons alors, à partir des fonctions de corrélation de paire présentées ci-avant, estimer également la coordinence Si-O dans le SiO_2 liquide comprimé. Nous rappelons pour cela que la coordinence n est reliée à l'aire sous la courbe *g(r)* jusqu'au premier minimum, que l'on nommera r_{min}, de la manière suivante :

$$n = 4\pi \int_0^{r_{min}} r^2 g(r) \rho dr \tag{4.1}$$

Les premiers minima ont été déterminés par l'analyse des différents g(r) obtenus, typiquement à des valeurs proches de 4,5 a_B pour les très hautes densités simulées et de l'ordre de 5 a_B pour toutes les autres densités. Dans les cas rares où la détermination d'un minimum était impossible, typiquement aux plus basses densités et aux hautes températures (à 2 g/cm^3 et 3 eV dans l'exemple précédent), la valeur de r_{min} a été imposée identique à celle correspondant aux conditions thermodynamiques les plus proches.

Le résultat de l'intégration des fonctions de corrélation Si-O jusqu'à ces valeurs r_{min} a été reporté sur la figure 4.16, ceci pour toutes les conditions simulées dans cette étude, à la fois en fonction de la densité (à gauche) et de la pression (à droite). De plus, chaque couleur est associée à une température. Constatons d'ores est déjà que la coordinence augmente fortement dans le liquide avec la densité et que le liquide semble devenir fortement structuré. Ce constat reste de

plus valable pour toutes le températures simulées ici. En effet, même s'il est vrai que l'effet de la température tend à diminuer la coordinence, ce qui est visible par exemple à 2, 4 et 5 g/cm^3, celui-ci reste relativement faible comparé à l'effet qu'a la densité sur la coordinence, y compris jusqu'à 6 eV. Cette dernière augmente par conséquent également avec la pression, et atteint un palier aux alentours de 9 aux plus hautes densités et pressions étudiées ici. Plus précisément, la coordinence augmente dans la silice liquide d'une manière similaire à ce qui se passe dans le solide, y compris à des températures relativement élevées, supérieures à 3 eV. La coordinence 4 de l'alpha-quartz est atteinte entre 2,6 et 3,3 g/cm^3 selon la température du liquide, la coordinence 6, qui correspond à celle de la stishovite, entre 4,2 et 4,8 g/cm^{3}et la coordinence 9 au-delà de 7-8 g/cm^3. Notons que les deux points les plus extrêmes à 0,8 eV n'ont pas été simulés dans ce travail mais proviennent de l'étude précédemment citée [128].

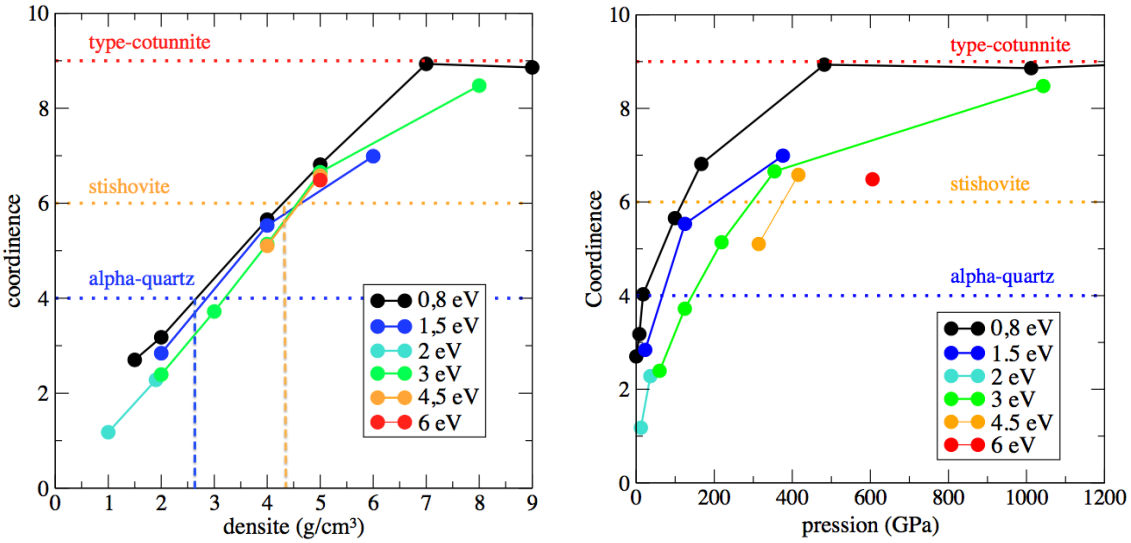


FIGURE 4.16: *Evolution de la coordinence Si-O en fonction de la densité (à gauche) et de la pression (à droite). La coordinence du SiO_2 liquide augmente fortement avec la densité et la pression jusqu'à atteindre un nombre proche de 9. Elle diminue de plus légèrement avec la température.*

La coordinence Si-O augmente donc fortement avec la densité et la pression dans la silice liquide à la manière de ce qui se passe dans le quartz solide, y compris aux plus hautes températures explorées dans cette étude. La température tend quant à elle à diminuer ce nombre mais son effet reste relativement faible comparé à celui de la densité. Afin de confirmer cette observation, nous pouvons également nous intéresser au calcul de l'énergie de l'orbitale de coeur 1s du silicium. L'orbitale de coeur 1s du silicium est en effet sensible à l'environnement de l'atome de silicium, et donc en particulier au nombre d'atomes qui l'entourent. Ainsi, comme l'évolution de son énergie a été calculée pour corriger la position du flanc K des effets de densité, elle pourrait nous fournir des informations supplémentaires ou complémentaires sur le phénomène de structuration observé.

4.3.2.2 Energie de l'orbitale 1s et coordinence

En relaxant l'approximation du coeur gelé grâce à l'utilisation d'un pseudo-potentiel « tous-électrons », nous avons vu dans le chapitre 2 que l'énergie de l'orbitale 1s du silicium dépend légèrement de la température et fortement de la densité. Celle-ci augmente en effet de près de 30 eV en passant de la densité solide ρ_0 à $4\rho_0$. De plus, nous avons vu que, à température nulle, et contrairement à ce qui passe pour l'aluminium, l'énergie de cette orbitale dépend également de la phase du matériau. En effet, quelque soit la fonctionnelle utilisée, le déplacement en énergie de l'orbitale de coeur avec la densité est différent selon que le SiO_2 est dans le phase alpha-quartz, dans la phase stishovite, ou dans une phase cotunnite. Par conséquent, l'énergie de cette orbitale est sensible à la structure ionique environnante et donc à la coordinence Si-O. Le changement d'énergie de l'orbitale 1s en fonction de la densité selon les trois phases solides citées ci-dessus est rappelé en pointillé sur la figure 4.17 : les pentes des courbes calculées diffèrent ainsi selon la phase.

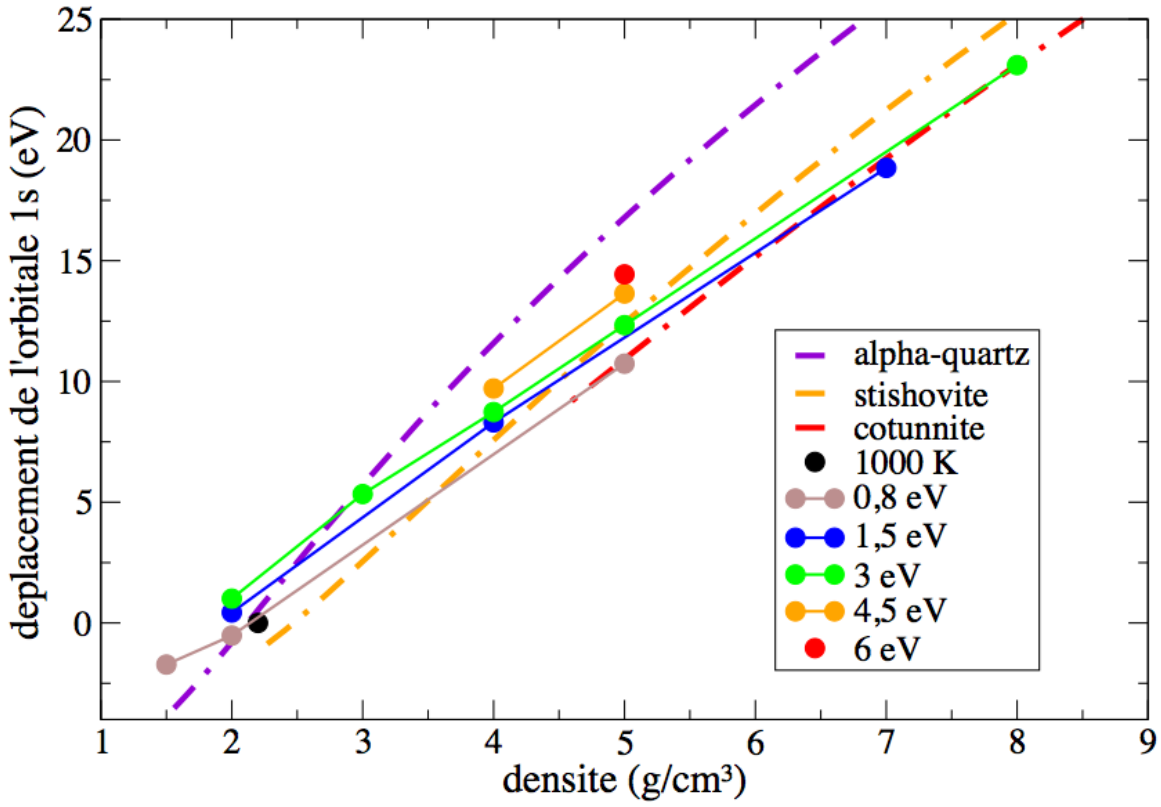


Figure 4.17: *Evolution de l'énergie de l'orbitale 1s de l'atome de silicium en fonction de la densité, pour différentes températures du SiO_2 liquide (cercles de couleur). En pointillé, sont représentées les énergies de l'orbitale de coeur des phases solides de la silice, α-quartz, stishovite et cotunnite. L'énergie de l'orbitale 1s du SiO_2 se déplace avec la densité de manière similaire dans le liquide et dans les phases solides.*

De plus, comme également présenté dans le chapitre 2, la correction à apporter à l'énergie de l'orbitale 1s ne pouvait être qu'approximative en ne considérant pour le liquide que l'influence de la densité spécifique de la phase à froid. C'est pourquoi nous avons réalisé un calcul « tous électrons » pour chaque point calculé *ab initio,* afin de corriger chacun des spectres XANES associé. Dès lors, pour chaque couple de conditions (ρ,T) simulé, l'énergie de l'orbitale 1s a été calculée en insérant un atome de silicium avec un pseudo-potentiel « tous électrons » dans la boîte de simulation. Les résultats de ces calculs, qui ont déjà été pris en compte pour corriger la position exacte du flanc K, sont également représentés sur la même figure 4.17. Comme précédemment, à chaque température du liquide est associée une couleur.

Ces résultats s'avèrent très intéressants, puisqu'il permettent de confirmer les résultats des calculs de coordinence Si-O. En effet, dans le liquide, d'après cette figure 4.17, nous constatons que la pente de chaque isotherme n'est parallèle à aucune des trois pentes caractéristiques d'une coordinence constante. Au contraire, pour chaque température de la silice liquide simulée, la courbe représentative de l'énergie de son orbitale 1s se déplace entre ces courbes, caractéristique d'une coordinence de plus en plus élevée. Ce qui signifie que lorsque la densité augmente, la coordinence du liquide ne reste pas constante, mais augmente, comme cela est le cas dans le solide. Pour illustrer plus clairement ce phénomène, reprenons l'exemple de l'isotherme 3 eV (en vert), température intermédiaire dans cette étude et avec laquelle un grand nombre de simulations a été effectué. La courbe verte croise ainsi la courbe caractéristique de l'α-quartz, et donc de la coordinence 4, vers 2,8 g/cm^3, puis celle de la stishovite et de sa coordinence 6 vers 4,9 g/cm^3. Elle tend enfin vers la courbe caractéristique de la phase type-cotunnite aux alentours de 8,0 g/cm^3. L'énergie de l'orbitale 1s du SiO_2 étant sensible à la coordinence, son déplacement semble donc parfaitement cohérent avec l'augmentation de la coordinence en densité, observée et calculée précédemment. De plus, l'effet de la température y est également retrouvé. Effectivement, l'augmentation de la température tend à déplacer l'énergie de cette orbitale vers l'énergie des phases solides qui possèdent une coordinence plus faible.

L'énergie de l'orbitale 1s semble donc se déplacer avec la densité de manière similaire dans le liquide et dans les phases solides. Ceci confirme le constat précédemment établi à l'aide des fonctions de corrélation de paire : le SiO_2 liquide se structure avec la densité de la même manière que son solide, tout du moins sur la plage de conditions thermodynamiques explorée dans cette étude. On entend par structuration une augmentation de la coordinence Si-O avec la densité. Cette coordinence diminue de plus légèrement avec la température.

4.3.3 Amélioration du calcul des spectres XANES

4.3.3.1 Une structure de flanc K différente

Malgré la cohérence de tous ces résultats et le bon accord entre les spectres XANES expérimentaux et théoriques, nous avons relevé brièvement dans la sous-partie 4.3.1.1 quelques différences subsistantes, notamment dans la forme et la largeur du premier maximum (cf. figure

4.10). Ainsi, à 1 eV, cette différence de largeur entraîne une différence dans le positionnement du flanc K, et plus particulièrement à mi-hauteur de ce dernier. Pour évaluer cette différence, la position du flanc K mesurée (en trait plein) et calculée (en trait pointillé) à différentes hauteurs de ce flanc (en pourcentage du maximum) est représentée sur la figure 4.18 le long de l'isotherme 1 eV. A l'aide de ce graphique, nous constatons alors que la mi-hauteur du flanc calculé (50%) est décalée de près de 2 eV vers le rouge par rapport à la mi-hauteur du flanc expérimental. Ceci est notamment vrai pour toutes les densités explorées ici. Cette différence est également notable à 25 et 75% de la hauteur du flanc. En revanche, comme déjà évoqué précédemment, le maximum des spectres XANES mesurés est très bien reproduit par les calculs. Le pied semble quant à lui également en accord avec l'expérience, notamment à haute densité.

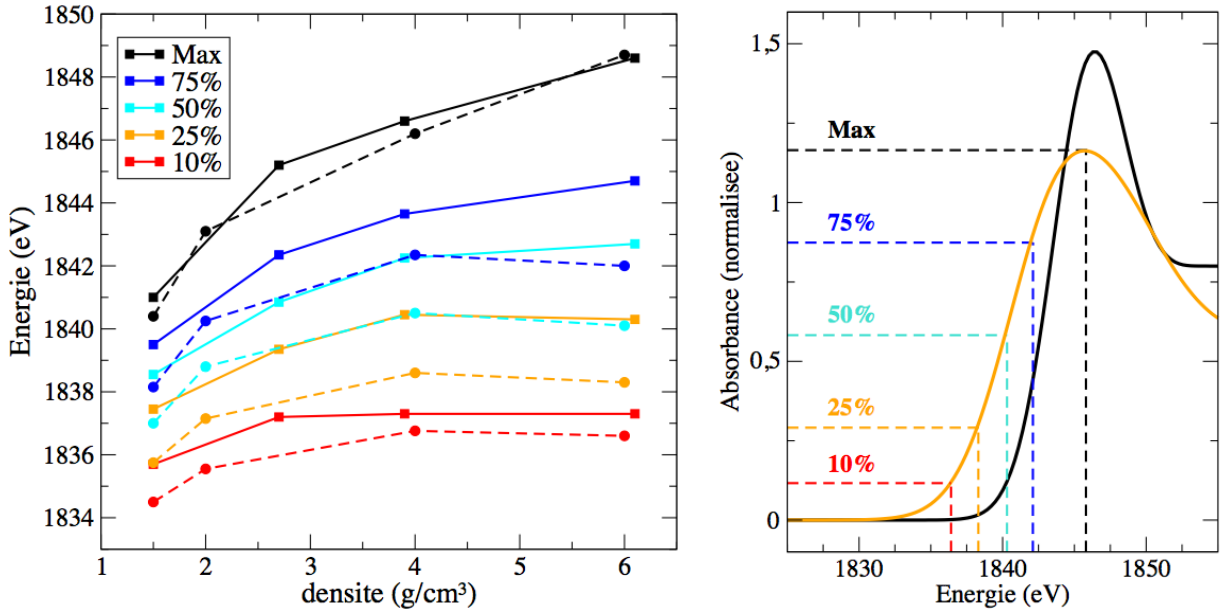


Figure 4.18: *Position du flanc K mesuré (trait plein) et calculé (trait pointillé) en fonction de la densité, le long de l'isotherme 1 eV et à différentes hauteurs (caractérisées en pourcentage du maximum du flanc). Le maximum des spectres XANES mesurés est très bien reproduit par les calculs. En revanche, la mi-hauteur du flanc est sous-estimée de près de 2 eV.*

C'est donc dans la largeur et la forme du premier maximum que résulte la différence entre calculs et expériences. Or, ce premier maximum peut être sensible à la fois évidemment au modèle utilisé pour calculer l'absorption, c'est-à-dire ici le modèle d'impureté, mais également à la fonctionnelle utilisée. En effet, bien que les densités d'états totales calculées avec les fonctionnelles GGA et LDA semblent quasiment identiques (cf. figure 4.3), on ne peut être sûr de leurs densités d'état projetées. Nous avons donc testé à la fois le modèle d'impureté et la fonctionnelle utilisée afin d'essayer d'expliquer les différences observées entre la théorie et l'expérience et de discriminer entre les différents paramètres du calcul.

4.3.3.2 Test du modèle d'impureté et de la fonctionnelle d'échange et corrélation

Dans le chapitre 2, nous avons exposé le principe du modèle d'impureté utilisé dans cette étude. Rappelons que celui-ci consiste à reproduire le processus d'excitation produit expérimentalement par le faisceau sonde qui arrache un électron de la couche interne. Ceci introduit la notion d'électron-trou dans le modèle des particules indépendantes. Pour cela, nous avons utilisé un pseudo-potentiel excité pour l'atome absorbant de silicium dans la formule de Kubo-Greenwood 2.45. Ce modèle avait déjà été utilisé avec succès pour l'étude de l'aluminium [129, 164]. Cependant, il n'en reste pas moins aujourd'hui un modèle empirique dont la validité ne peut être confortée qu'*a posteriori*, puisqu'il repose sur certaines approximations. En effet, en plus du processus de relaxation de l'orbitale de coeur qui est négligé, le calcul des éléments de matrice de la formule de l'absorption reste approximatif puisque qu'il tient compte de l'état final excité et non de l'état initial non excité.

Afin de tester la validité de ce modèle, l'absorption a également été calculée en utilisant à la place du pseudo-potentiel GGA excité un pseudo-potentiel GGA non-excité. A l'inverse du modèle d'impureté, cette méthode permet alors de privilégier l'état initial non-excité par rapport à l'état final excité dans le calcul des éléments de matrice. Nous pouvons comparer les spectres XANES obtenus par ces deux méthodes à 1 eV environ, présentés sur la figure 4.19. Notons que le spectre XANES correspondant au SiO_2 dans les conditions standard a été calculé uniquement avec le modèle d'impureté. Nous pouvons constater dans un premier temps qu'il semble ici essentiel, avec un pseudo-potentiel GGA, d'utiliser le modèle d'impureté afin d'obtenir la hauteur et le contraste corrects du premier maximum. Ceci est cohérent avec le fait que ce premier maximum corresponde à un pic excitonique, c'est-à-dire intrinsèquement lié à la paire électron-trou. Notamment, sans l'utilisation d'un pseudo-potentiel excité, le maximum du spectre à 6 g/cm^3 a complètement disparu , contrairement à ce qui est observé dans l'expérience. De plus, bien qu'à mi-hauteur la correspondance semble meilleure, le *red shift* à basse densité est faible comparativement à celui de l'expérience. Ce résultat illustre ainsi l'importance de l'utilisation du modèle d'impureté dans le cas de la silice, comme il fut important de l'utiliser dans le cas de l'aluminium.

En plus du modèle utilisé pour calculer l'absorption, la fonctionnelle d'échange et corrélation reste alors un paramètre très important pouvant influencer la qualité du calcul. Comme nous l'avons vu précédemment dans ce chapitre, un pseudo-potentiel LDA a également été construit en plus des pseudo-potentiels GGA et quelques conditions proches de l'isotherme 1 eV déjà simulées avec la fonctionnelle GGA ont été simulées avec la fonctionnelle LDA. Les résultats des calculs de dynamique moléculaire comme la pression ou les fonctions de corrélation de paire, mais également le déplacement de l'énergie de l'orbitale 1s ainsi que les densités d'état totales ont été trouvés identiques pour les deux fonctionnelles. Néanmoins, les densités d'état projetées et par conséquent les spectres XANES peuvent être quant à eux différents.

Le calcul des spectres XANES avec la fonctionnelle LDA en est encore à un stade préliminaire. Il a pour l'instant été effectué uniquement avec un pseudo-potentiel LDA non excité,

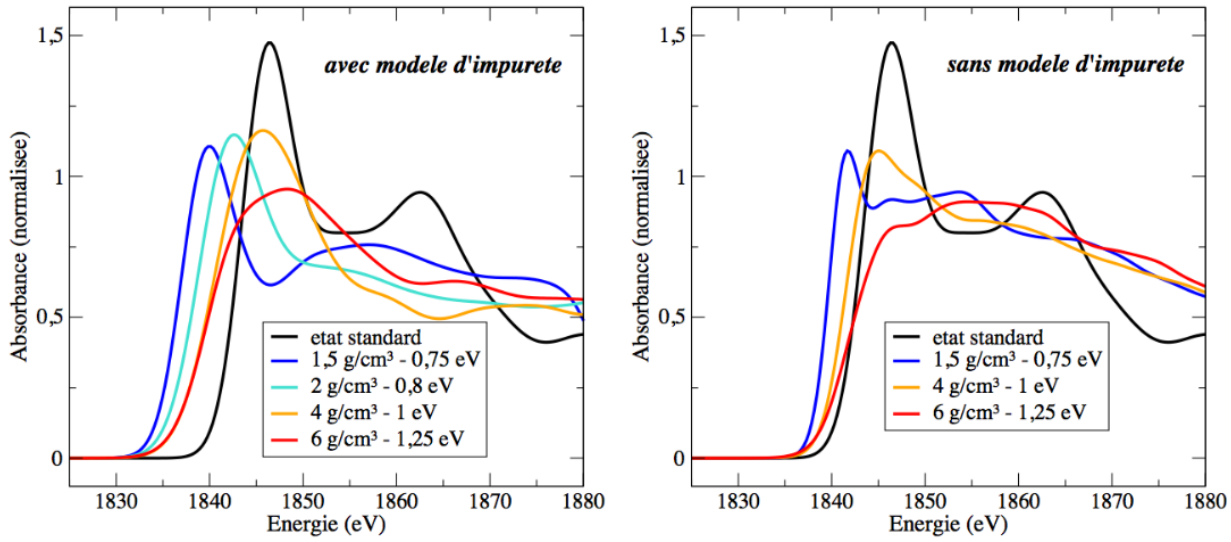


Figure 4.19: *Spectres XANES calculés le long de l'isotherme 1 eV avec la fonctionnelle GGA en utilisant le modèle d'impureté (à gauche) et sans utiliser ce modèle (à droite).*

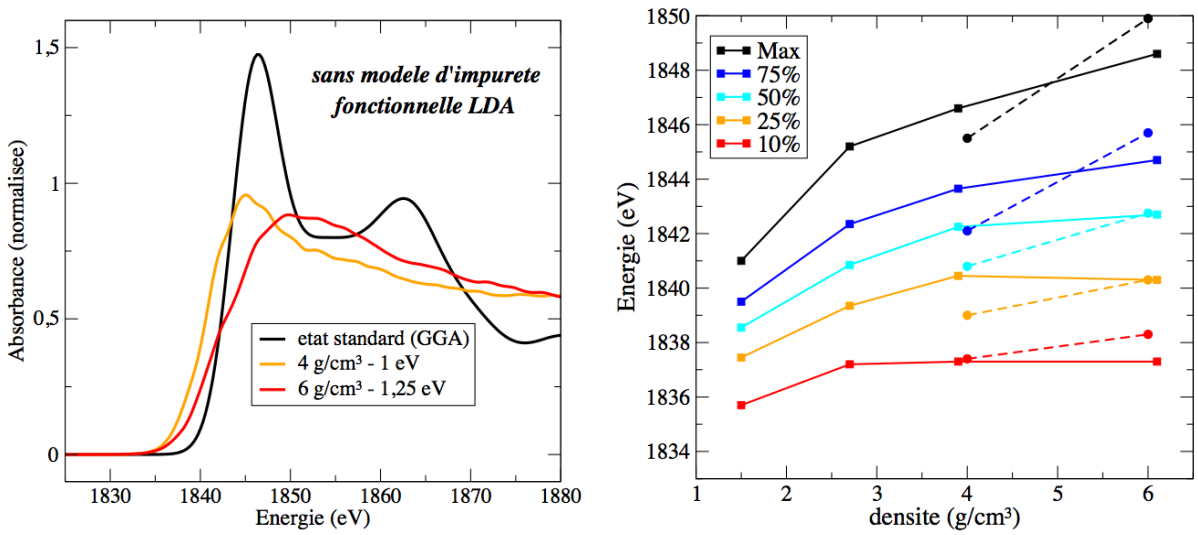


Figure 4.20: *Spectres XANES calculés le long de l'isotherme 1 eV avec la fonctionnelle LDA sans utiliser le modèle d'impureté (à gauche). La position du flanc K mesuré (trait plein) et calculé (trait pointillé) en fonction de la densité à différentes hauteurs est représenté à droite.*

c'est-à-dire sans utiliser le modèle d'impureté. Ce dernier demande en effet moins de temps de calcul. De plus, il n'a été effectué que pour deux conditions thermodynamiques. Les résultats de ces calculs sont présentés sur la figure 4.20. Notons tout d'abord que les spectres suivent la même évolution en densité que les spectres étudiés précédemment. Cependant, quelques détails restent différents. Si l'on compare les résultats obtenus sans utiliser le modèle d'impureté, ces spectres semblent se trouver en meilleur accord avec les spectres expérimentaux que ceux calculés avec l'approximation GGA. En effet, la faible différence de hauteur entre les deux maxima, ainsi que

leur largeur vers les basses énergies semblent reproduire davantage les caractéristiques des spectres mesurés. Certes, des différences subsistent encore, puisque l'écart entre les deux maxima correspondant aux spectres à 4 et 6 g/cm3 est plus important que dans l'expérience, comme l'illustre notamment la figure 4.20 de droite. Mais ce résultat laisse à penser que, utilisé avec le modèle d'impureté, la fonctionnelle LDA pourrait donner un meilleur résultat que la fonctionnelle GGA. La vérification de cette hypothèse constitue alors la suite logique de ces travaux. La discrimination par la spectroscopie XANES entre les fonctionnelles utilisées dans les calculs *ab initio* constituerait en effet un résultat supplémentaire à cette étude très intéressant. De plus, d'autres fonctionnelles pourraient également être testées, telles que la fonctionnelle AM05, qui semble donner aujourd'hui des résultats intermédiaires aux deux fonctionnelles citées et testées précédemment [10, 126].

4.4 Conclusion et perspectives

Les calculs de dynamique moléculaire *ab initio,* basés sur la théorie de la DFT et réalisés dans des conditions thermodynamiques relevant de la WDM similaires à celles atteintes dans les différentes expériences, ont donc permis de comprendre et d'interpréter les résultats obtenus par ces dernières. L'association des résultats expérimentaux avec la modélisation *ab initio* a notamment pu mettre en lumière les processus de métallisation de la silice en température et les changements de structure du liquide en densité. En cela, elle a permis d'améliorer grandement les connaissances que l'on avait du *bonded liquid* décrit par Hicks *et al.* [83] et par conséquent du diagramme de phase de la silice liquide. De plus, elle a également permis d'appréhender les limites de la modélisation mise en œuvre, comme d'estimer l'effet du choix du modèle et de la fonctionnelle utilisés sur les spectres d'absorption, ou d'évaluer l'effet des limites de la DFT sur les propriétés de transport du SiO_2 dans le domaine de la WDM [46].

La spectroscopie XANES, diagnostic déjà pertinent pour sonder l'aluminium dans le domaine de la WDM [58, 25, 129, 164], s'est donc avérée également très intéressante pour étudier à la fois la structure ionique et électronique du SiO_2 dans ce même domaine de pressions et de températures. De la même manière, et sur le même type d'installation laser, elle pourrait être désormais utilisée pour étudier les propriétés ioniques et électroniques de l'oxyde de magnésium MgO, ainsi que celles des silicates plus complexes, tels que les polymorphes de haute pression de l'enstatite. La spectroscopie XANES pourrait par exemple permettre l'étude à la fois de la fusion et de la dissociation du $MgSiO_3$-perovskite et du $MgSiO_3$-post-perovskite.

Dans la prochaine partie, nous nous sommes intéressés à sonder le fer dans la WDM, à l'aide également de ce diagnostic de spectroscopie X (chapitre 5), ainsi que par diffraction X (chapitre 6). Nous verrons notamment que la spectroscopie XANES peut également être un bon diagnostic pour étudier des transitions de phase et qu'elle nous a permis de contraindre davantage la courbe de fusion du fer aux très hautes pressions.

Troisième partie

Le Fer, composant principal du noyau terrestre

Chapitre 5

Etude du Fer par spectroscopie XANES

> Alors une invincible épouvante s'empara de mon cerveau et ne le quitta plus. J'avais le sentiment d'une catastrophe prochaine, et telle que la plus audacieuse imagination n'aurait pu la concevoir. Une idée, d'abord vague, incertaine, se changeait en certitude dans mon esprit. Je la repoussai, mais elle revint avec obstination. Je n'osais la formuler. Cependant, quelques observations involontaires déterminèrent ma conviction. A la lueur douteuse de la torche, je remarquai des mouvements désordonnés dans les couches granitiques ; un phénomène allait évidemment se produire, dans lequel l'électricité jouait un rôle ; puis cette chaleur excessive, cette eau bouillante !... Je voulus observer la boussole. Elle était affolée !
>
> *Voyage au centre de la Terre*, Jules Verne

Sommaire

5.1 XANES du fer : une information complémentaire importante **152**
5.2 Obtenir un spectre XANES sur XFEL : un premier défi technologique **153**
5.2.1 Source de rayons X durs large bande : un défi intéressant 153
5.2.2 Dispositif expérimental 156
5.2.3 Géométrie des cibles 158
5.2.4 Les spectromètres X : principe et extraction des spectres 160
5.3 Les premiers spectres XANES du fer dans ces conditions **165**
5.3.1 Les conditions hydrodynamiques sondées 165
5.3.2 Les spectres XANES mesurés 169
5.4 Analyse et interprétation des spectres **172**
5.4.1 Analyse de la forme du K-edge : contrainte de la courbe de fusion . . . 172
5.4.2 Analyse de la position du flanc K : discrimination des modèles 176
5.5 Conclusion et perspectives **177**

5.1 XANES du fer : une information complémentaire importante

Tout comme pour le SiO_2, l'étude de l'évolution du flanc K d'un matériau tel que le fer dans la WDM représente un challenge particulièrement intéressant. Bien qu'il ne soit pas évident que le XANES est un diagnostic pertinent pour détecter les changements de phase de tous matériaux, l'effet de la fusion de l'aluminium n'ayant par exemple aucun effet significatif sur son flanc K, cette étude expérimentale jamais réalisée à très haute pression sur une installation XFEL pourrait en effet nous fournir, d'après des calculs *ab initio* que nous détaillerons après, des informations sur sa structure atomique, comme sa phase (solide bcc, solide hcp, liquide, etc...). Ceci permettrait notamment de compléter, modifier et/ou confirmer le diagramme de phase présenté en introduction, dont la courbe de fusion a été étudiée en statique jusqu'à 150 GPa et dont les mesures dynamiques ont longtemps porté à controverse (se reporter à la figure 0.6).

En effet, alors que de récents calculs *ab initio* semblent affiner l'estimation de la température de fusion à la frontière ICB (pour *Inner Core Boundary*) entre la graine solide et le noyau liquide de la Terre dans un intervalle de 500 K [3, 31], la température de fusion expérimentale à haute pression du fer pur, et notamment à 330 GPa, reste cependant incertaine depuis des décennies de mesures dynamiques difficiles, critiquées et en désaccord avec les mesures statiques [47, 118, 29]. Les derniers travaux de Anzellini *et al.* [9] ont permis une avancée importante dans ce domaine en réconciliant les mesures statiques et dynamiques en couplant la compression par DAC avec la diffraction X. Ces études ont notamment permis de mesurer sans ambiguité la courbe de fusion du fer pur jusqu'à 150 GPa en pointant du doigt certaines origines de la controverse, provenant des mesures statiques, comme la contamination chimique [47], la difficulté des mesures pyrométriques [203] ou la recristallisation rapide [29]. Et une autre expérience réalisée également par compression DAC a permis de démontrer l'existence de phases solides hcp jusqu'à 370 GPa et 5500 K et par conséquent de contraindre davantage la courbe de fusion à de telles pressions, sans pour autant l'atteindre [184]. Cependant, ces expériences ne répondent pas aux critiques qui ont été formulées concernant l'exactitude des mesures dynamiques. Des doutes subsistent notamment sur la validité des mesures de températures sujettes au problème de surchauffage lors de la compression dynamique [47, 118] ou sur l'existence de nouvelles phases de transition avant la fusion [29]. Et de manière générale, les difficultés à diagnostiquer sans ambiguité la transition solide-liquide dans des laps de temps suffisamment courts afin d'inclure les processus dynamiques, c'est-à-dire au minimum sub-nanoseconde, constituent un réel problème qui alimente la controverse. En effet, toutes les mesures déjà réalisées en dynamique ont été déduites indirectement de mesures optiques au niveau du front de choc [2, 206, 87, 37, 145] et il devient nécessaire d'obtenir une confirmation structurelle, qui plus est résolue temporellement. C'est en cela que le couplage d'un diagnostic X rapide, tel que le XANES, avec une technique de compression dynamique prend alors tout son sens. Avantage certain par rapport à la diffraction X et comme nous le verrons dans le chapitre 6, la spectroscopie d'absorption X nécessite en outre un nombre moins important

de photons X et l'utilisation de cibles plus fines et par conséquent plus simples à comprimer de manière homogène.

L'étude du flanc K du fer ne s'arrête cependant pas à la détection de sa phase. Elle permettrait également de collecter, en plus d'informations cristallographiques, des informations sur sa structure électronique, comme sur l'évolution des énergies de son orbitale 1s et de son énergie de Fermi. Ces informations encore jamais obtenues dans de telles conditions extrêmes pourraient apporter des contraintes additionnelles aux calculs de DFT et ainsi augmenter la confiance dans les propriétés de transport calculées pour les modèles planétologiques, comme la conductivité thermique ou encore les propriétés magnétiques, où aucune donnée expérimentale n'est encore disponible. De plus, comme nous le verrons, ces calculs entrent en contradiction sur certains points avec des calculs d'atomes moyens et l'expérience devrait nous offrir la possibilité de discriminer entre les différents modèles.

5.2 Obtenir un spectre XANES sur XFEL : un premier défi technologique

5.2.1 Source de rayons X durs large bande : un défi intéressant

En plus des informations physiques qu'elle est susceptible d'apporter, ce type d'expérience représente en soi déjà un défi technologique très intéressant. En effet, obtenir un spectre d'absorption du flanc K du fer résolu temporellement dans la WDM à des conditions proches de celles retrouvées dans le noyau terrestre est loin d'être chose aisée et nécessite d'avoir accès parallèlement à :

- une source X à 7,1 keV suffisamment brillante et courte temporellement (< 10 ps environ)
- des rayons X sur une gamme spectrale suffisamment large (> 30 eV, le flanc K du fer étant relativement large, au-delà de la dizaine d'eV)
- une technique de compression / chauffage pouvant être couplée et synchronisée avec la source de rayons X

Bien que pratiques puisque disposant d'un laser énergétique nanoseconde à proximité, les sources X dont nous disposons aujourd'hui dans les grandes installations laser type LULI/PICO 2000, JUPITER ou GEKKO XII et que nous avons décrites dans la seconde partie du chapitre 1 ne permettent pas de répondre simultanément aux deux premiers points. Les sources X les plus intenses, de type émission Kα ou Heα, sont profondément monochromatiques et non accordables puisque les longueurs dépendent du matériau interagissant avec le laser. De plus, même si des études sont aujourd'hui engagées dans cette voie, aucune source X large bande picoseconde n'est pour l'instant suffisamment brillante à de telles énergies pour obtenir des spectres d'absorption analysables. Seule l'installation OMEGA permet aujourd'hui de créer des sources X large bande suffisamment intenses à de telles énergies à l'aide d'implosions sphériques pour pouvoir récupérer

des spectres XAFS, mais cette technique nécessite l'utilisation de plus de 50 faisceaux nanoseconde et la durée d'émission X reste supérieure à 120 ps [159, 204, 205].

Il a donc fallu se pencher vers un autre type de source X, plus brillante et accordable spectralement : le rayonnement synchrotron. Comme les synchrotrons dits classiques ne disposaient pas encore de moyens de compression et chauffage suffisants et ne pouvaient pas ainsi répondre au troisième point, nous avons utilisé le laser à électrons libres LCLS du SLAC, qui délivre des impulsions présentant plus de 10^{12} photons pendant une centaine de femtosecondes et dont le principe a été expliqué au chapitre 1 [53]. Cette installation a en effet le gros avantage de disposer depuis la fin de l'année 2012 d'une salle d'expérience (MEC pour *Matter in Extreme Conditions*) possédant son propre laser de compression qui peut être couplé au faisceau X-FEL. Notons qu'un laser relativement similaire a été amené récemment (en mai 2014) sur la ligne ID24 du synchrotron ESRF de Grenoble et qu'il est maintenant possible de réaliser ce type d'expérience sur d'autres installations. Une récente expérience a notamment eu lieu et a permis de démontrer sa faisabilité grâce à l'obtention de spectres de qualité. Néanmoins, bien que le rayonnement X délivré par ce synchrotron permette de collecter des spectres sur des largeurs spectrales très importantes avec un dispositif de dispersion polychromatique adapté ($\Delta E/E \sim 10\%$) et notamment d'étudier en plus du XANES le spectre EXAFS, il est moins intense (près de 10^{11} photons en source blanche et 10^7 photons après monochromateur) et est surtout émis pendant au minimum 100 ps. Ces deux points constituent une contrainte très importante sur le dimensionnement de la cible (choix de l'épaisseur et des matériaux) si l'on souhaite sonder des états comprimés stables pendant toute la durée de l'émission X. La durée d'une telle sonde, contrairement à une sonde XFEL, ne permettrait pas également d'étudier des problèmes de dynamique physique hors équilibre thermique. Nous reviendrons sur le dimensionnement des cibles dans la prochaine section. Le tableau 5.1 résume les différentes caractéristiques des sources X citées précédemment et qui permettent aujourd'hui les études XAFS à 7 keV du fer choqué par laser.

	Laser OMEGA (50 f.)	***Synchrotron ESRF***	***XFEL LCLS***
Intensité/impulsion sur cible	10^{11} photons/eV/sr	10^7 photons	10^{12} photons
Durée d'implusion	120 ps	100 ps	70 fs
Largeur spectrale	$\Delta E/E \approx 10\%$	$\Delta E/E \approx 10\%$	$\Delta E/E \approx 1-2\%$
Stabilité spectrale	Très reproductible	Très reproductible	Instable / structuré
Résolution énergétique	$\Delta E/E \approx 10^{-3}$	$\Delta E/E \approx 10^{-4}$	$\Delta E/E \approx 10^{-4}$
Laser de compression	OMEGA	30 J @ ω (10 ns)	14 J @ 2ω (3 ns)

Table 5.1: *Tableau comparatif des sources X à 7 keV permettant les études XAFS.*

La première et la troisième conditions évoquées précédemment semblent donc être bien remplies sur une installation XFEL. Cependant, bien que la source X soit accordable en modifiant l'espacement entre les aimants du laser à électrons libres, cette dernière n'en reste pas moins relativement étroite et peut même être considérée comme quasi-monochromatique à 7,12 keV lors

de chaque tir. Pour s'en convaincre, la figure 5.1 présente plusieurs spectres obtenus en un seul tir (traits discontinus) avec le mode nominal à 7,12 keV et une largeur spectrale de 0,07%. Avec une telle source, il est impossible d'obtenir un spectre XANES résolu spectralement de 30 eV de largeur spectrale. Remarquons notamment la grande variabilité tir à tir du spectre de photons de la source du LCLS à cette énergie : les spectres présentent de grandes fluctuations. Cette fluctuation spectrale, inhérente au fonctionnement standard d'un FEL basé sur l'émission SASE (*Self Amplified Spontaneous Emission*), correspond à un phénomène stochastique d'émission spontanée. Néanmoins, la nature aléatoire de ces fluctuations peut être bénéfique et permet d'assurer un bon lissage en accumulant du signal sur plusieurs tirs. Après une vingtaine de tirs (trait plein), on observe en effet un niveau de bruit de l'ordre de quelques % rms, compatible avec une réduction statistique par un facteur $\sqrt{20}$ [67].

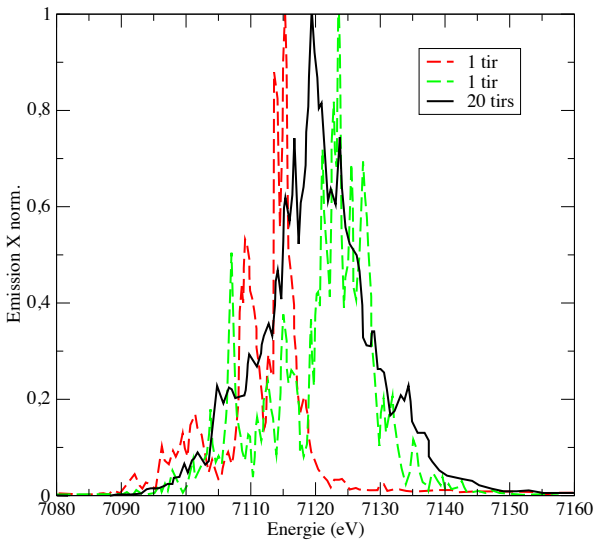


FIGURE 5.1: *Spectres monocoup typiques du laser XFEL à 7,1 keV sur deux tirs consécutifs (rouge et vert) : ils présentent des structures très prononcées et leur largeur est inférieure à la dizaine d'eV. Comme ces structures sont aléatoires et que l'enveloppe du spectre peut être modifiée tir à tir, il est possible d'obtenir un spectre de 30 eV de largeur environ en accumulant du signal sur une vingtaine de tirs (noir).*

Il semble donc possible, en réalisant un grand nombre de tirs dans les mêmes conditions, d'obtenir un spectre XANES d'une largeur de l'ordre de la trentaine d'eV présentant un rapport signal sur bruit satisfaisant et par conséquent une résolution suffisante. C'est ce qu'a démontré l'expérience précédent cette expérience réalisée en partie par l'équipe du CELIA sur des cibles fines de Molybdène ou d'Argent à plus basse énergie, autour de 3 keV [67], qui est décrite dans la thèse de Pierre-Marie Leguay [110]. Pour augmenter la plage spectrale observée, il suffit d'accorder

différemment la source X et de la décaler d'une dizaine d'eV vers les hautes énergies et/ou vers les basses énergies. C'est la stratégie qui sera choisie ici, rendue possible par la haute cadence de cette installation. Le taux de répétition est en effet relativement important et uniquement limité par le temps de refroidissement des amplificateurs du laser nanoseconde, de l'ordre de la dizaine de minutes suite à un tir réalisé à énergie maximale. Une fois cette stratégie adoptée, une grosse partie de la difficulté réside alors dans l'obtention de ces « mêmes conditions ». Il faut pour cela que les conditions hydrodynamiques soient complètement maîtrisées, à l'aide notamment des diagnostics optiques, mais également bien anticipées, ce qui nécessite une fois encore un travail important tant sur la stabilité temporelle et spatiale du laser que sur la géométrie des cibles et sur la précision des alignements.

5.2.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est reproduit sur la figure 5.2. L'installation MEC dispose de deux faisceaux laser de 4 cm de diamètre doublés en fréquence provenant d'un oscillateur commun et pouvant être utilisés à la fois séparément et simultanément. L'énergie maximale délivrée par faisceau est de l'ordre de 7J pour une impulsion de l'ordre de 3ns et dont le profil temporel est représenté au bas de la figure 5.2. Afin d'atteindre des pressions suffisamment élevées et pouvoir sonder le fer liquide, nous avons focalisé ces faisceaux laser sur la cible jusqu'à obtenir une tache focale de l'ordre de 200µm de diamètre en utilisant des lames de phase HPP [151]. Notons toutefois qu'une si petite tache focale nécessiterait en réalité que le faisceau soit plus étendu en amont afin qu'il intègre de nombreux motifs de la lame de phase, motifs d'autant plus grands que la tache focale voulue est petite, ce qui ne fut pas notre cas. Ceci est aujourd'hui un point critique majeur des expériences de choc réalisées avec un laser relativement peu énergétique qu'il est nécessaire de focaliser sur de petites taches focales. Il se traduit par une énergie pouvant se répartir de manière inhomogène dans la tache focale et difficilement contrôlable par des diagnostics visibles ne regardant que dans une seule dimension de l'espace, avec le risque de sonder des conditions non uniformes. Nous avons toutefois installé une imagerie de chacune des deux taches focales (grandissement 10) afin de les contrôler et de travailler un maximum sur leur homogénéité. Avec ces caractéristiques laser, il est alors possible de faire varier l'intensité sur cible de 2 à 12.10^{12} W/cm^{2}en modifiant uniquement l'énergie laser et le nombre de faisceaux.

En face arrière de la cible, les diagnostics optiques habituels, VISARs et SOP, permettent de contrôler les conditions sondées. L'ouverture du système optique (F/3) de ces deux diagnostics est imposée par la première lentille, de diamètre 2" et de focale 150 mm. Le grandissement des VISARs est proche de 22, celui de la SOP proche de 12.

Le faisceau X-FEL, dont le spectre a été précisé ci-dessus, arrive collimaté au niveau de l'enceinte d'interaction et définit le centre chambre ainsi que l'axe de travail. Il délivre une énergie de 3 mJ pendant 80 fs et est superposé spatialement et temporellement avec les faisceaux nanoseconde à l'aide d'un cristal de YAG fluorescent placé en centre chambre. Sa taille initiale est

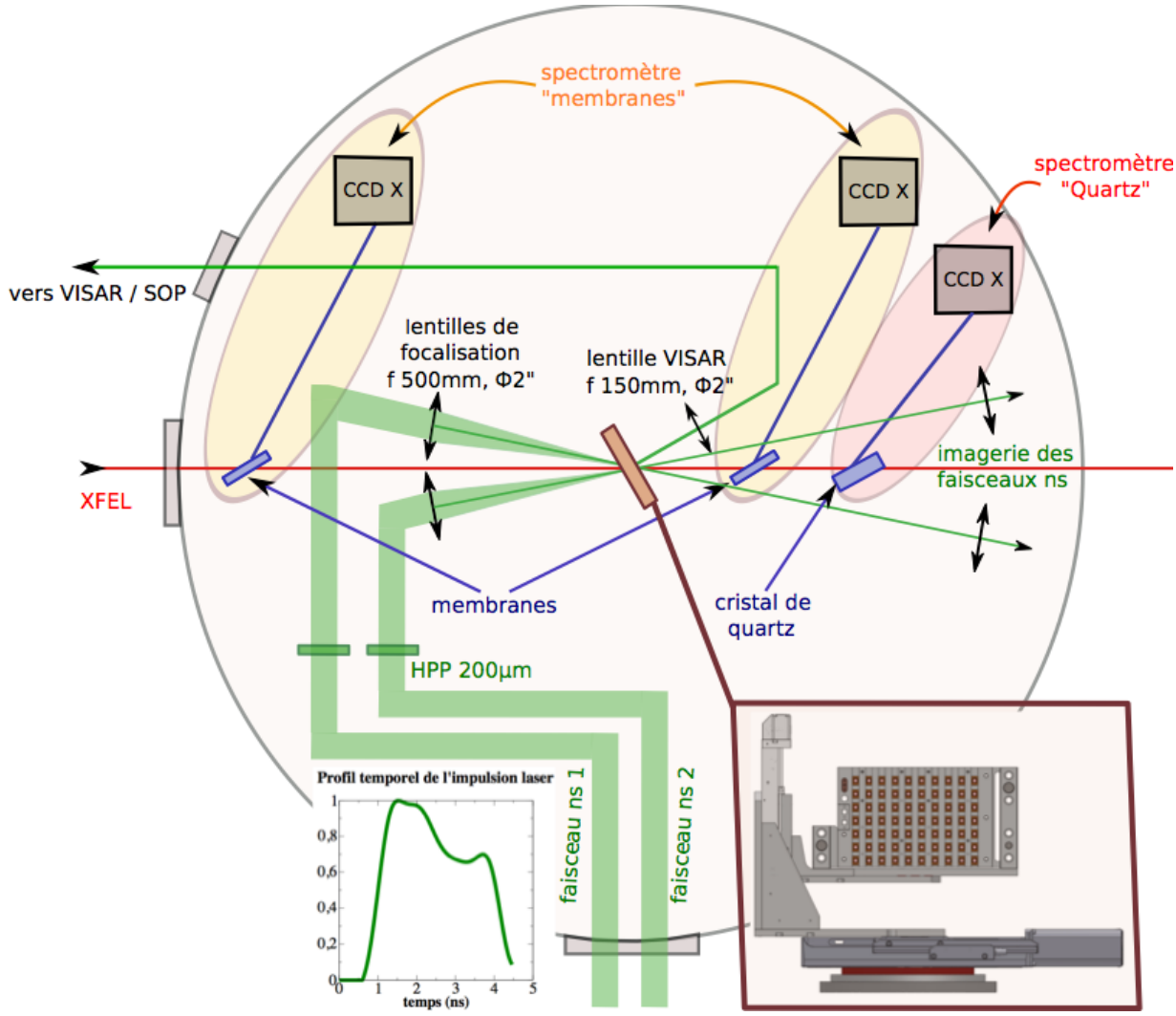


FIGURE 5.2: *Disposition des diagnostics dans l'enceinte d'expérience MEC.*

de l'ordre du mm^2. Après l'onduleur, une première fente a été installée afin de lisser ce faisceau. Une seconde fente située avant la station MEC permet d'obtenir au final un faisceau de 800 µm dans la direction spatiale des spectromètres et de 150 µm dans leur direction spectrale. Cette taille de faisceau permet à la fois de résoudre spatialement différentes zones de l'échantillon (zone froide, comprimée, vide) et de s'assurer que chaque composante spectrale traverse du fer qui est bien comprimé dans la zone choquée de 200 µm de diamètre. Des filtres de silicium ont été placés le long du faisceau afin de l'atténuer et d'obtenir un maximum de coups possibles sur les détecteurs CCD sans les saturer. Le nombre de photons correspondant est alors de l'ordre de $10^{6\text{-}7}$ après une forte atténuation. Notons qu'un tel faisceau collimaté et donc non focalisé correspond bien à une sonde pour le XANES et ne peut en rien perturber le fer. Déjà avec 10^{12} photons répartis sur 800 µm, la fluence est estimée inférieure à 10^{-2} eV/atome, bien inférieure à l'énergie d'ionisation du fer, soit 7,9 eV. Ce ne serait en revanche plus le cas si l'on avait focalisé la sonde sur quelques

dizaines de microns, comme ceci a déjà été étudié dans certains travaux récents [56, 142]. De plus, dans notre cas, la calibration spectrale absolue de cette source X est réalisée à l'aide d'un cristal de diamant fin inséré en amont dans le faisceau, qui diffracte à une énergie dépendant de son angle d'incidence avec ce faisceau X. Il peut alors être utilisé comme filtre coupe bande très fin (~ 0,4 eV) puisque les spectromètres récupèrent en transmission le spectre FEL soustrait de la partie diffractée. La rotation de ce diamant permet alors de scanner l'énergie diffractée et d'obtenir une calibration fine tout le long de la gamme spectrale étudiée.

Deux techniques d'acquisition XANES, utilisant trois spectromètres dont deux identiques, ont été utilisées dans cette expérience. D'une part pour éviter que les résultats de celle-ci ne dépendent que d'un seul spectromètre et ainsi pouvoir pallier rapidement tout problème éventuel pouvant survenir en cours d'expérience. D'autant qu'une des deux techniques (celle des membranes) était nouvellement développée. D'autre part pour contrôler la cohérence des premiers spectres mesurés. Le premier de ces spectromètres est constitué de deux membranes fines de 10 µm de silicium placées de part et d'autre de la cible et courbées grâce à un support adéquat, agencé de manière à ne pas gêner la transmission du rayonnement X. Son principe général est simple : la première membrane collecte une petite partie du faisceau X incident sur l'échantillon et permet de mesurer tir à tir le spectre incident ; la seconde membrane collecte le spectre transmis à travers la cible choquée. Le second spectromètre est constitué uniquement d'un cristal de quartz, épais et déposé sur un support non transparent au rayonnement X et par conséquent placé au bout de la ligne de lumière. Ce dernier est basé sur l'imagerie spatiale de la cible et nécessite l'utilisation de demi-cibles pour fonctionner, de manière à collecter à la fois le spectre transmis par le fer choqué et celui de la source X elle-même. Les spectres collectés sont enregistrés à l'aide de trois caméras CCD X sous vide et l'extraction des spectres sera détaillée ci-après.

Enfin, notons que, contrairement aux expériences habituelles réalisées sur les installations laser, l'intégralité des diagnostics présentés a dû être complètement automatisée afin d'éviter de pénétrer dans la salle d'expérience soumise au rayonnement X et d'ouvrir l'enceinte pendant chaque session de tirs de 12h. En guise d'exemple, le porte cible motorisé utilisé spécifiquement pour cette expérience est présenté au bas de la figure 5.2.

5.2.3 Géométrie des cibles

La géométrie des cibles a été élaborée afin de satisfaire deux conditions importantes : elle devait permettre à la fois d'atteindre des conditions hydrodynamiques intéressantes et notamment d'obtenir des spectres XANES du fer au-delà de sa courbe de fusion avec seulement 14 J, et de faire en sorte que le fer reste comprimé pendant un temps suffisamment long afin de s'assurer des conditions sondées. Pour cela, nous avons choisi d'encadrer le fer par un matériau d'impédance très proche pour les conditions que l'on souhaite atteindre, à savoir le cuivre. Son impédance ($Z_{Cu} = 96 MPa.s/m$@ 9.10^{12} W/cm^2) est très légèrement supérieure à celle du fer ($Z_{Cu} = 94 MPa.s/m$@ 9.10^{12} W/cm^2) pour les vitesses de choc atteintes. De plus, ce matériau reste relativement transparent au rayonnement X dans la gamme d'énergie qui nous intéresse (6 µm de

cuivre absorbe un peu moins de 32% d'énergie à 7,1 keV) et son utilisation a été rendu possible grâce à la brillance très élevée des XFEL. De manière pratique, 3 µm de cuivre ont été déposés de chaque côté d'une feuille de fer d'une épaisseur d'également 3 µm, suivis de 25 µm de plastique, en face avant comme ablateur et en face arrière comme fenêtre pour les diagnostics optiques. Toutes ces opérations ont été réalisées par l'entreprise Scitech Précision de Rutherford.

Cette géométrie, représentée sur la figure 5.3, a permis de sonder le fer, fortement comprimé pendant près de 300ps (à 9.10^{12} W/cm^2), soit un temps bien supérieur au *jitter* entre le laser nanoseconde et le faisceau X (~30ps), à la fois sous ses phases solides et sa phase liquide. Utiliser du plastique comme ablateur a permis d'atteindre de hautes pressions dans le fer avec une intensité modeste du fait de sa forte désadaptation d'impédance avec la première couche de cuivre. Dans cet exemple bien représentatif de l'expérience, la pression dans l'ablateur est inférieure à 1,9 Mbar, cohérente avec l'intensité appliquée, et atteint, en raison du saut d'impédance, 5 Mbar dans le cuivre puis 4,7 Mbar dans le fer. De plus, il est à noter que même si cette technique ne permet pas une mesure directe de la température du fer en raison de la présence de la seconde couche de cuivre, il reste parfaitement possible de déterminer précisément les conditions sondées par la mesure de la vitesse du choc dans la dernière couche de plastique au moyen d'équations d'état.

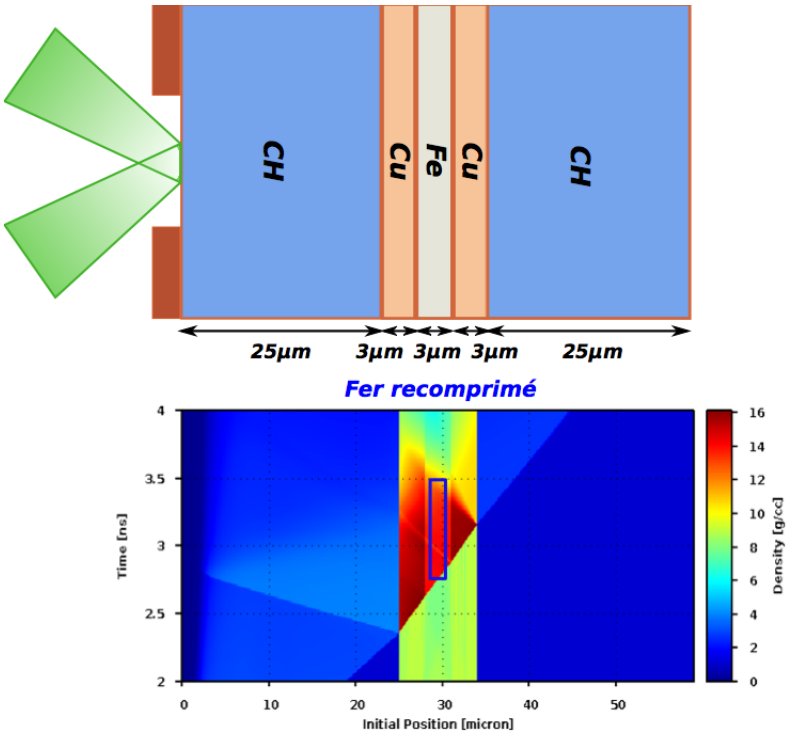


FIGURE 5.3: *Géométrie des cibles utilisées permettant de sonder le fer dans un état comprimé et stabilisé grâce à la très bonne adaptation d'impédance entre le fer et le cuivre. La simulation hydrodynamique a été réalisée avec le code 1D MULTI avec une intensité numérique de* 9.10^{12} *W/cm*^{2}.

5.2.4 Les spectromètres X : principe et extraction des spectres

Comme présenté ci-dessus et illustré par la figure 5.4, deux techniques de mesures XANES indépendantes ont été utilisées dans cette expérience. La première est basée sur l'utilisation de deux spectromètres à membranes fines de silicium. La seconde s'appuie sur l'utilisation d'un spectromètre à cristal épais de quartz. Le principe de ces deux techniques est fondamentalement différent, tout comme l'extraction des données enregistrées par les caméras CCD X. Ces caractéristiques sont présentées et comparées ci-dessous.

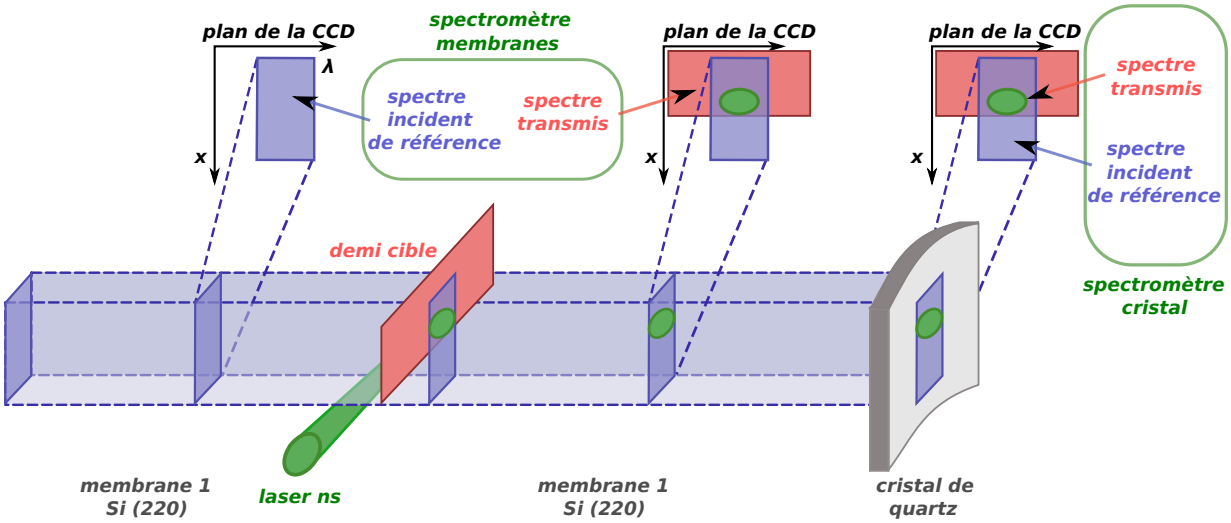


Figure 5.4: *Le système à trois spectromètres conçu et utilisé afin d'obtenir deux spectres XANES par tir.*

5.2.4.1 Le spectromètre à cristal de quartz

Le spectromètre à cristal de quartz a été calculé, installé et exploité par nos collègues du CELIA, Fabien Dorchies, Jérôme Gaudin et Claude Fourment, ainsi que par Marion Harmand. En raison de leur faible résistance au flux de rayonnement X, les cristaux KAP et PET habituellement utilisés ne sont pas adaptés à ce type d'expérience et c'est pourquoi il est nécessaire d'utiliser ici un cristal de quartz (2d = 4,912 Angström). Avec ce spectromètre, le faisceau X du laser à électrons libres est donc dispersé par un cristal de Bragg cylindrique convexe de 10 cm de rayon de courbure vers un détecteur bidimensionnel placé à 50 cm de ce dernier, l'axe horizontal correspondant à la dimension spectrale et l'axe vertical à la dimension spatiale. Avec cette géométrie, le spectromètre peut suivre une plage spectrale d'environ 80 eV avec une résolution légèrement inférieure à 0,3 eV/pixel. Cette résolution est largement suffisante pour espérer voir les structures dans le flanc K du fer prévues par les calculs et typiques de sa phase, comme nous le verrons dans une prochaine section. Cependant, dans le souci de gagner en rapport signal sur bruit, les spectres seront ensuite lissés sur 10 pixels, correspondant à environ 2,3 eV.

Le FEL émettant un très grand nombre de photons, des filtres ont dû être insérés devant la caméra CCD afin d'éviter de la saturer. De plus, la réflectivité du cristal induit une diminution du nombre de photons sur le détecteur. Ces deux points induisent alors du bruit dû à la statistique de comptage de photons dont il est important de tenir compte. Il convient également de prendre en compte la grande variabilité tir à tir du spectre de la source X ainsi que des défauts spatiaux introduits systématiquement sur la source X lors du transport du faisceau de l'onduleur à la cible. Ainsi, pour s'affranchir de la fluctuation tir à tir du spectre FEL, il est nécessaire d'enregistrer lors de chaque tir un spectre de référence de la source X. C'est pour cela que ce spectromètre ne peut fonctionner qu'avec l'utilisation de demi-cibles placées en centre chambre avec la procédure décrite ci-dessous et représentée schématiquement sur la figure 5.5.

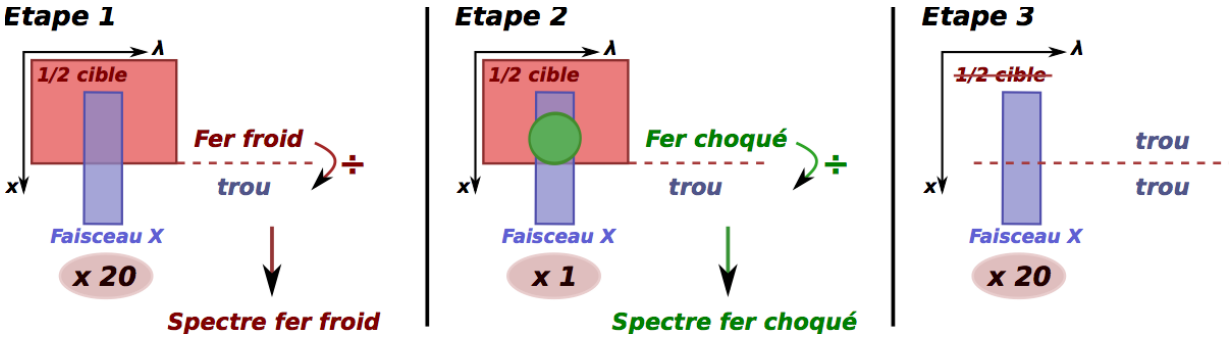


FIGURE 5.5: *Principe d'obtention d'un spectre XANES du fer avec le spectromètre à cristal de quartz.*

Chaque *run* est divisé en trois étapes. Une première série de 20 tirs du FEL uniquement sur une demi-cible, qui permet d'obtenir un spectre du fer froid relativement peu bruité grâce à la division de la partie haute (spectre transmis par la cible froide) par la partie basse (spectre incident direct) de l'image CCD. Cette division permet notamment de s'affranchir des inhomogénéités de la cible. La deuxième étape est constituée d'un tir unique, couplant le FEL et le laser nanoseconde synchronisés et dont le délai entre les deux chaines a été judicieusement choisi. La division de la partie haute par la partie basse de la CDD permet alors d'obtenir le spectre incident et transmis et d'en extraire directement le spectre XANES du fer comprimé. La troisième étape consiste en une série de 20 autres tirs uniquement du FEL dans un trou, la cible étant alors ablatée. Elle permet notamment de s'affranchir des inhomogénéités systématiques du faisceau sonde, principalement dues au transport du faisceau le long de la ligne X (diffraction sur les bords des optiques, défauts des différents filtres, ...), ainsi que de contrôler l'uniformité verticale des structures de la source X afin de s'assurer que le faisceau ne présente pas de *chirp* spectral dans la dimension verticale du faisceau. C'est notamment pour éviter d'intégrer ce problème potentiel que les différentes divisions se font sur des zones spatiales très proches, et que nous avons pointé le laser nanoseconde sur l'extrémité inférieure de la demi-cible. Le *chirp* dans la direction horizontale est quant à lui très faible, d'où le choix de cet axe de dispersion. En ce qui concerne l'intensité de la sonde, elle est quasiment uniforme grâce aux différentes fentes placées à différents endroits dans le faisceau XFEL

comme décrit dans la section précédente. L'intégralité de cette opération est alors effectuée toutes les dix minutes, afin de laisser le temps aux amplificateurs du laser de puissance de se refroidir et ainsi assurer une bonne stabilité spatiale et énergétique du laser nanoseconde entre deux *run* successifs.

5.2.4.2 Le spectromètre à membranes

Ce spectromètre a été dessiné, installé et analysé par Marion Harmand et Diling Zhu. Il est composé de deux fines membranes de silicium (220) de 10 µm courbées afin d'obtenir un rayon de courbure de 5 cm, qui sont placées de part et d'autre de l'échantillon de fer. La collection du rayonnement X par un tel dispositif avait été récemment testée au LCLS et est détaillée dans [209]. La distance choisie entre ces membranes est de 60 cm afin d'enregistrer des spectres sur une plage énergétique proche de 90 eV avec une résolution de 0,2 eV/pixel. Pour un fonctionnement optimal, ces membranes sont censées être parfaitement identiques et placées à même distance de la cible. En pratique, on note quelques différences sur les images enregistrées qui seront corrigées lors de la procédure d'extraction des spectres. Lors de cette procédure, les images 2D obtenues sont dans un premier temps sélectionnées, tournées, découpées et leur bruit de fond est retiré. Elles sont ensuite sommées et calibrées une première fois en énergie à l'aide du filtre coupe-bande de diamant décrit ci-dessus. Une calibration plus fine ($<$0,1 eV) est ensuite effectuée en optimisant le ratio du signal obtenu par les deux membranes. Les images 2D sont ensuite divisées par un spectre de référence obtenu par accumulation de tirs XFEL effectués sans cible de fer au centre chambre, soit après le tir laser principal, afin de systématiquement s'affranchir des défauts pouvant provenir des filtres, des éléments optiques de la chaîne laser ainsi que de la cible elle-même. Les images 2D obtenues avec la membrane située après la cible sont alors divisées par celles obtenues avec la membrane située en amont de la cible. Les spectres finaux sont enfin extraits après sélection de la région d'intérêt correspondant à la zone comprimée et homogène de la cible principale.

La figure 5.6 permet de s'assurer de la cohérence des spectres collectés et mesurés par les deux membranes de silicium ainsi que par le cristal de quartz, ici sur trois tirs différents sans cible au centre chambre. Mise à part une différence de hauteur due aux différents filtres installés devant chaque CCD X ainsi qu'à l'absorption du rayonnement X par les membranes, les structures collectées sont bien identiques. On peut d'ores et déjà constater une légère différence de résolution spectrale entre les membranes et le cristal : les pics sont en effet un peu moins bien résolus par ce dernier, leur contraste étant notamment plus faible.

5.2.4.3 Validation de la procédure d'extraction des spectres : le spectre froid

Afin de valider les procédures d'extraction des spectres présentées précédemment, nous pouvons comparer, tout comme nous l'avons fait pour le SiO_2, les spectres XANES du fer obtenus dans des conditions standard avec des spectres de la littérature. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure 5.7 et montrent dans un premier temps le bon accord entre les spectres froids

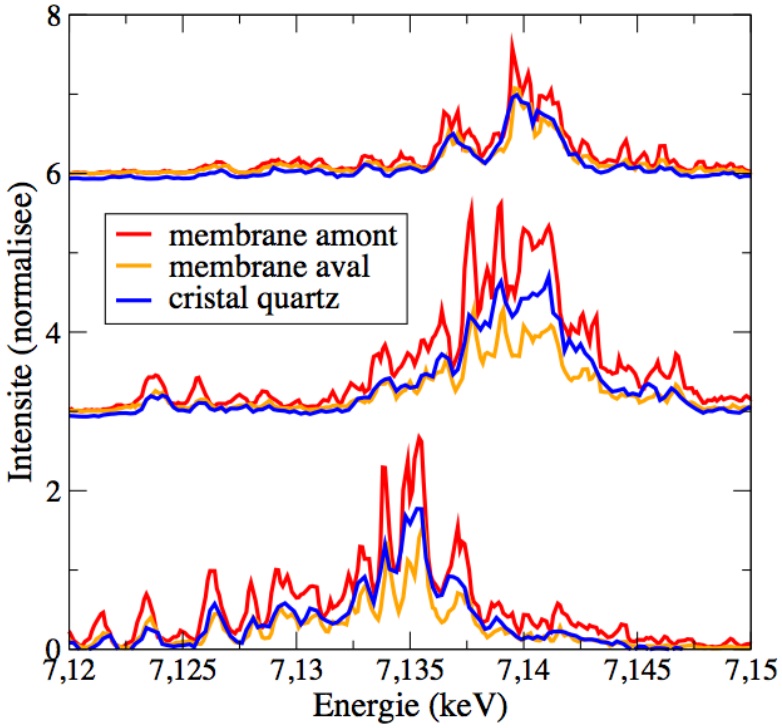


FIGURE 5.6: *Comparaison des spectres mesurés avec le cristal de quartz et les membranes de silicium, sur trois tirs différents et décalés verticalement pour plus de lisibilité.*

mesurés lors de cette expérience, après accumulation sur un grand nombre de tirs, et ceux mesurés sur synchrotron *(ESRF [123] et SNLS [97])* ou par spectroscopie Mossbauer *[94]*, cette dernière technique présentant toutefois une moins bonne résolution, supérieure à 1,5 eV. Plus précisément, le flanc K du fer est donc bien reproduit par les deux spectromètres et, comme attendu de par les spécifications données précédemment, le spectromètre à membranes présente une meilleure résolution que le spectromètre à cristal de quartz. Le spectre donné par ce dernier est quant à lui très similaire aux spectres mesurés sur synchrotron et sa résolution pourrait être facilement améliorée en utilisant une caméra avec de plus petits pixels. Le spectre extrait des membranes présente toutefois de la distorsion aux hautes énergies, correspondant à la zone grisée. Cette aberration, probablement due à une courbure trop importante des membranes, pourra cependant être corrigée. De plus, cette région spectrale ne présente pas d'intérêt dans cette étude.

Par la suite, après élimination des tirs ayant saturé les caméras CCD, les spectres des tirs comprimés sont regroupés par groupes de tirs aux conditions thermodynamiques similaires, allant de 5 à 15 spectres, pour obtenir des spectres XANES du fer dans différentes conditions bien distinctes. De plus, à chacun de ces paquets est associé un spectre froid, que l'on nommera spectre froid partiel, et qui est obtenu par l'accumulation des spectres correspondant aux tirs effectués sur les cibles froides de ce même paquet. Ces spectres froids partiels permettent de garder en mémoire les caractéristiques des cibles, comme leurs défauts ou leurs différentes épaisseurs. La convergence

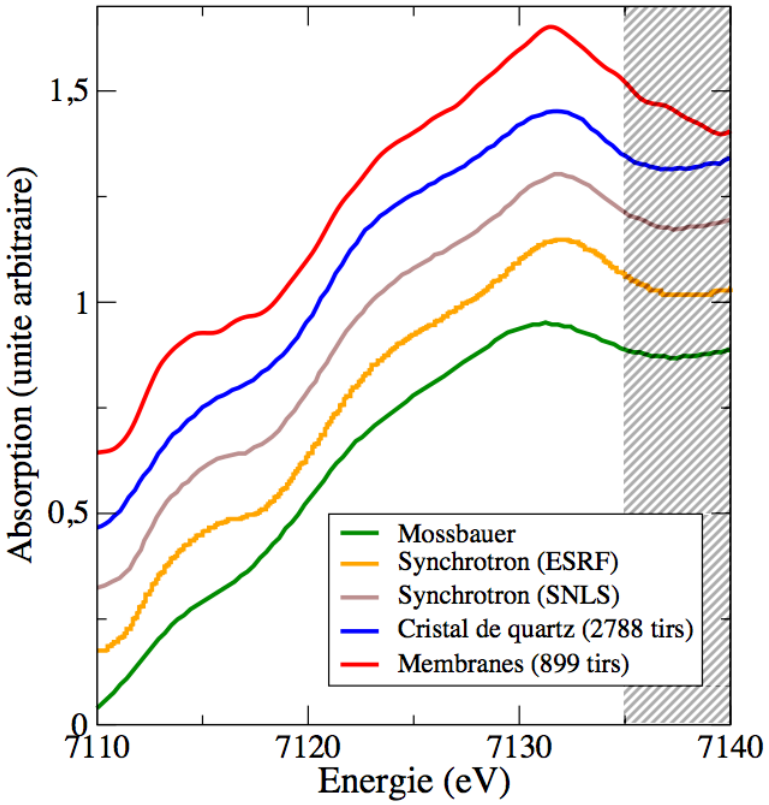


Figure 5.7: *Comparaison de spectres XANES du fer sous conditions standard, extraits des deux spectromètres utilisés lors de l'expérience avec des spectres obtenus par spectroscopie Mossbauer [94] ou lors d'expériences réalisées sur synchrotron (ESRF [123] et SNLS [97]).*

des spectres est contrôlée par ajout successif de nouvelles acquisitions et par observation de ses effets sur le spectre XANES total, exactement comme cela a été fait pour les calculs (cf. chapitre 2). Plus concrètement, les structures globales du spectre sont stabilisées après accumulation d'environ 5 spectres. L'ajout de spectres dans la moyenne finale permet en outre d'augmenter le rapport signal sur bruit. Ces spectres sont ensuite normalisés en amplitude et en énergie. Pour cela, le spectre froid partiel associé à chaque paquet est comparé et ajusté par rapport au spectre froid total présenté ci-dessus, qui a été obtenu par accumulation de tous les tirs de l'expérience sur des cibles froides. La différence entre les spectres froids nous permet alors d'estimer l'erreur faite sur nos mesures. Les barres d'erreur présentées ci-après sont obtenues en sommant quadratiquement cette contribution à l'erreur statistique due au nombre de photons. En effet, le nombre de photons X détectés participant au calcul de chaque spectre XANES est estimé *run* par *run* et les erreurs statistiques sont calculées pour chacun des spectres et en fonction de l'énergie X, à partir du nombre de photons détectés. Ces erreurs sont la limitation principale dans notre expérience et permettent d'identifier les structures significatives dans les spectres mesurés.

5.3 Les premiers spectres XANES du fer dans ces conditions

5.3.1 Les conditions hydrodynamiques sondées

5.3.1.1 Deux méthodes équivalentes pour analyser les conditions sondées

Comme présenté dans les chapitres précédents, la vitesse du choc dans ces cibles multi-couches a été mesurée à l'aide de diagnostics optiques situés en face arrière de la cible. Deux étalons de quartz de différentes épaisseurs, soit 4,12mm and 7,20mm, ont été placés dans les deux interféromètres VISARs, correspondant respectivement à des sensibilité de 7,61 (VISAR 1) et 4,35 km/s/frange (VISAR 2) dans la dernière couche de plastique (avec n_{CH}=1,59). Comme présenté sur la figure 5.8, sur certains tirs, à la fois le décalage des franges et le temps de transit du choc dans la dernière couche de plastique ont pu être mesurés de manière précise. Néanmoins, cette seconde information fut plus facile à analyser et surtout, elle le fut pour tous les tirs (plus de 180). En effet, comme la pression induite par le choc dans le plastique est relativement proche de la pression de métallisation du plastique à intensité maximale dans notre configuration ($\sim$1 Mbar [98, 194]), le décalage de frange n'est pas toujours analysable pour tous les tirs à haute énergie. Ainsi, après vérification de la stationnarité du choc et de l'équivalence des deux méthodes, à savoir celle de mesurer directement et de manière instantanée la vitesse du choc dans le plastique à l'aide du décalage de franges, et celle d'utiliser la mesure du temps de transit de choc moyen dans le plastique associée à une simulation hydrodynamique (cf figure 5.8), nous avons choisi d'utiliser cette seconde méthode pour l'intégralité de l'analyse.

Il a également été vérifié que le temps de transit du choc est complètement indépendant de l'équation d'état utilisée dans nos simulations MULTI et que les possibles effets 2D dus à l'utilisation d'une tache focale de petite taille sur une épaisseur de cible de 59 µm sont négligeables. Les conditions hydrodynamiques données par une simulation 2D réalisée avec le code DUED ont été comparée avec celles déduites par notre code 1D.

5.3.1.2 Un choix d'équation d'état non contraignant

Grace à cette méthode, l'intensité numérique moyenne sur cible a été estimée à 9.10^{12} W/cm^{2}avec l'utilisation des deux faisceaux, ce qui est complètement cohérent avec les caractéristiques du laser (2x7J max, 3ns, 200µm de diamètre de tache focale). Avec une telle intensité laser, la vitesse moyenne de l'onde de choc dans la dernière couche de plastique est de l'ordre de 13 km/s, correspondant à une densité maximum de 14 g/cm^3 et une pression maximum de 5 Mbar dans le fer, largement au-delà de la courbe de fusion.

De plus, même si le choix de l'équation d'état n'impacte en rien le temps de transit du choc, il a toutefois fallu vérifier son influence sur les conditions finales obtenues, tout comme on l'a fait précédemment pour le SiO_2. Pour cela, nous disposions de quatre tables différentes : deux tables d'EOS SESAME 2140 et 2150, la table russe BLF, ainsi que la dernière table d'EOS développée

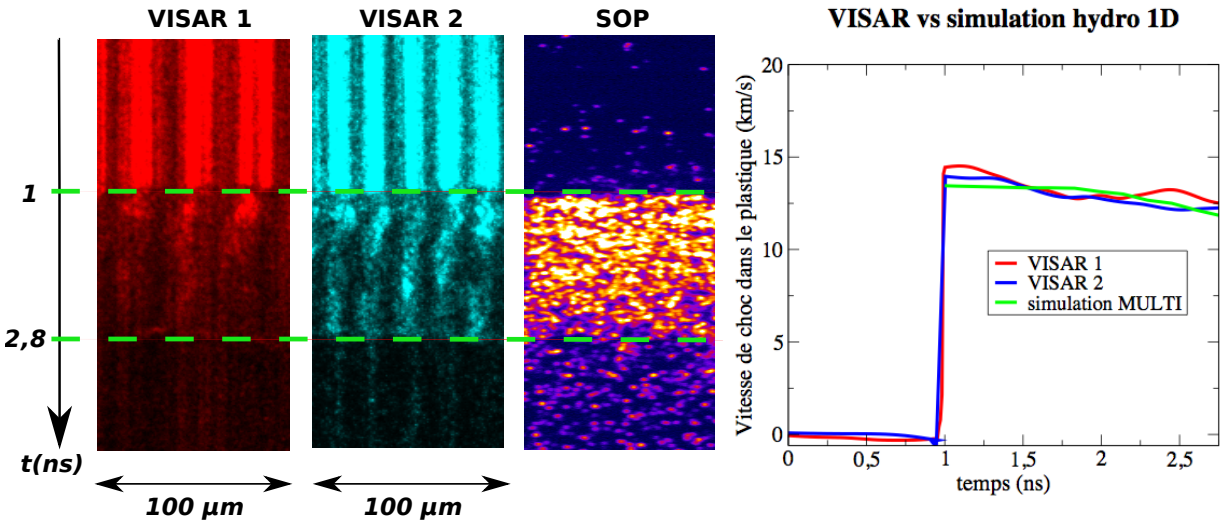


Figure 5.8: *Un exemple d'images VISAR/SOP pour un même tir. L'analyse de la vitesse instantanée du choc par le déplacement des franges VISAR donne un résultat équivalent à celui obtenu à l'aide d'une simulation hydrodynamique MULTI couplée à une mesure de vitesse moyenne du choc dans le plastique.*

par Riccardo Musella au LUTH de l'Observatoire de Paris-Meudon. Ces tables ont été testées dans des conditions typiques de l'expérience : cibles, intensités et délais pompe/sonde similaires. La figure 5.9 résume les résultats de cette étude, réalisée ici avec une intensité numérique de 9.10^{12} W/cm^2.

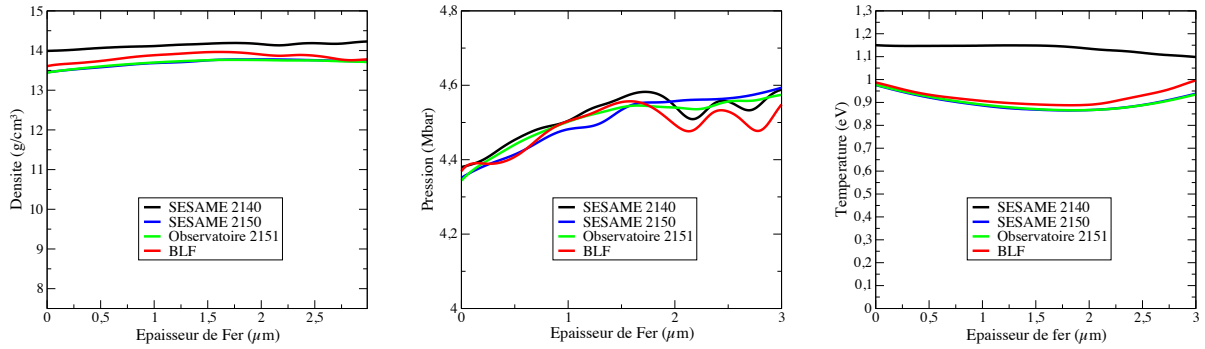


Figure 5.9: *Comparaison des équations d'état du fer*

En plus d'illustrer l'homogénéité des conditions hydrodynamiques sur les 3 µm de fer, cette étude démontre que les conditions finales ainsi trouvées sont très similaires, tant pour la densité que pour la pression et la température, table 2140 mise à part. Il n'est pas étonnant que cette dernière table amène à des résultats différents. Etant la plus vieille et la moins aboutie, elle ne comprend en effet aucune transition de phase, pas même la courbe de fusion approchée,

contrairement aux autres tables. La table 2150 comprend cette courbe de fusion, mais semble mal placée et précédée d'une phase solide fcc non physique comprise entre la phase solide ε et la phase liquide. L'existence de cette phase a été considérée suite aux différences entre les mesures statiques et dynamiques mais de récentes expériences laissent supposer qu'elle n'existe pas [145, 159]. C'est notamment cette phase artefact que la dernière table développée par Riccardo tente de corriger, en s'appuyant à la fois sur les derniers résultats expérimentaux [9], calculs *ab initio* couvrant les plages de température [500 - 14000 K] et de densité [10 - 20 g/cm^3], ainsi que sur l'équation d'état SESAME 2150. C'est donc cette dernière qui sera utilisée dans toutes nos simulations, bien que la table SESAME 2150 ou encore la table BLF donnent des résultats quasiment similaires à ces conditions.

Notons que cette étude a également été réalisée avec de plus basses intensités, cas que l'on retrouve dans l'expérience avec l'utilisation d'un faisceau pompe unique. Elle donne des résultats relativement similaires à ceux précédemment décrits, mis à part dans la zone très proche de la courbe de fusion. En effet, dans cette zone, soit vers 250 GPa, 12,5 g/cm^3 et 0,5 eV, la température déduite peut varier de 5 à 10% selon que l'on considère la table BLF, SESAME 2150 ou celle de Riccardo. Dans ce cas précis, le choix de l'équation d'état constitue une incertitude supplémentaire à la mesure et sera alors pris en compte dans le calcul des barres d'erreur.

5.3.1.3 De nombreuses conditions sondées à regrouper

Tout comme pour les expériences réalisées sur le SiO_2, en sondant le fer comprimé à différents temps et en utilisant différentes intensités laser, il a été possible de balayer son diagramme de phase sur un vaste domaine de densités, pressions et températures, comme présenté sur la figure 5.10. Les quelques barres d'erreurs indiquées ont été calculées en considérant une mesure d'intensité précise à ± 15%, un jitter de 30 ps entre le laser sonde XFEL et le laser de pompe et une précision sur l'épaisseur de plastique de ± 2µm, estimée à l'aide d'un palpeur mécanique. Soulignons que pour cette expérience, plus de quatre cent cibles ont été préparées et mesurées individuellement. De plus, comme présenté dans le paragraphe précédent, le choix de l'équation d'état est largement inclus dans ces barres d'erreur, mis à part pour les points proches de la courbe de fusion où ce choix a été pris en compte en réalisant des calculs hydrodynamiques pour chaque EOS et en en déduisant la barre d'erreur associée. Remarquons que ces barres d'erreur restent relativement faibles le long de l'Hugioniot ainsi que dans la zone de re-choc. En revanche, elles sont très importantes lors de la détente et les spectres mesurés dans cette zone sont par conséquent difficilement exploitables. Nous avons tout de même identifié des conditions hydrodynamiques en détente, pour des temps particulièrement longs où nous pouvons considérer des conditions fiables et moins sensibles à la synchronisation FEL - laser.

A partir de ces nombreuses données, il a donc fallu regrouper judicieusement plusieurs paquets de N spectres entre eux afin d'obtenir une description correcte et précise du flanc K du fer dans différentes conditions bien distinctes. Pour cela, une accumulation d'au moins cinq tirs similaires est nécessaire, en prenant soin d'éviter de prendre en compte les tirs dont les conditions

sont trop incertaines. En plus du spectre du solide froid en phase bcc, nous avons alors pu mesurer des spectres XANES du fer solide comprimé en phase hcp (bleu), liquide ou solide proche de la courbe de fusion (vert), liquide chaud et dense (orange) voire très dense (rouge) et liquide détendu (violet).

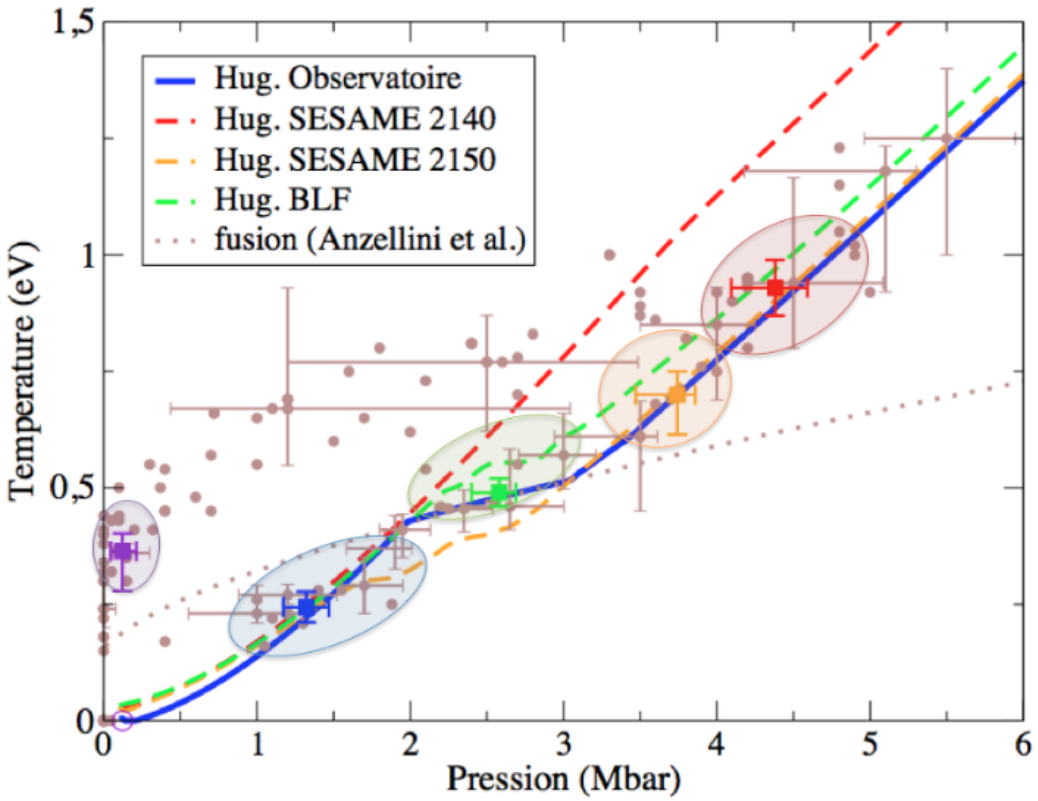


Figure 5.10: *De nombreuses conditions ont été sondées et bien caractérisées dans cette expérience. Pour obtenir un spectre XANES, il est nécessaire de regrouper plusieurs tirs aux conditions hydrodynamiques similaires afin d'accumuler leurs spectres. Cette expérience nous a permis d'obtenir des spectres précis dans cinq zones distinctes du diagramme de phase du fer. Toutes les barres d'erreur n'ont pas été tracées par soucis de lisibilité mais restent relativement similaires à celles tracées dans des conditions hydrodynamiques proches. Les barres d'erreur finales de chacun des cinq conditions finales sont fournies par la statistique, en faisant appel à la théorie de la réponse linéaire.*

Les spectres XANES finaux correspondent donc à une moyenne sur les N conditions (ρ_i, T_i, P_i) :

$$I_\lambda(\rho, T, P) = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} I_{\lambda,i}(\rho_i, T_i, P_i) \tag{5.1}$$

Et les conditions finales associées $(\bar{\rho}, \bar{T}, \bar{P})$ correspondent à la moyenne arithmétique des différentes conditions (ρ_i, T_i, P_i) :

$$\bar{\rho} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\rho_i \; ; \; \bar{T} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}T_i \; ; \; \bar{P} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}P_i \tag{5.2}$$

Comme nous le verrons ci-après, les spectres XANES sont très sensibles à la phase sous laquelle se trouve le fer (solide ou liquide) et très peu aux conditions hydrodynamiques. Ceci a déjà été mis en évidence par une étude théorique, qui sera détaillée dans la prochaine section. Ceci sera également mis en évidence dans cette étude expérimentale. Ainsi, les spectres XANES ne présentent pas de grandes variations avec la densité, la température ou la pression, tout du moins pas à l'intérieur de chacune des cinq zones considérées précédemment. Ce constat nous permet alors d'utiliser l'approximation linéaire afin d'associer la moyenne des spectres à la valeur moyenne des conditions thermodynamiques choisies :

$$\overline{I_{\lambda,i}(\rho_i, T_i, P_i)} = \bar{I}_\lambda(\bar{\rho}, \bar{T}, \bar{P}) \tag{5.3}$$

Les barres d'erreur associées à la moyenne des conditions hydrodynamiques $(\bar{\rho}, \bar{T}, \bar{P})$ est alors donnée par la somme quadratique des barres d'erreur $(\Delta\rho_i, \Delta T_i, \Delta P_i)$ associées à chacune des conditions (ρ_i, T_i, P_i) :

$$\Delta\rho = \frac{1}{N}\sqrt{\sum_{i=1}^{N}(\Delta\rho_i)^2} \; ; \; \Delta T = \frac{1}{N}\sqrt{\sum_{i=1}^{N}(\Delta T_i)^2} \; ; \Delta P = \frac{1}{N}\sqrt{\sum_{i=1}^{N}(\Delta P_i)^2} \tag{5.4}$$

5.3.2 Les spectres XANES mesurés

Le regroupement des spectres présenté précédemment a ainsi permis d'obtenir une description du flanc K du fer se trouvant dans cinq conditions de densité, pression et température différentes, quatre très proches de son Hugoniot grâce à la technique du re-choc et une en détente. Cette description est d'autant plus précise que le nombre de spectres cumulés est grand. Les résultats de ces regroupements ainsi que leurs incertitudes sont présentés sur la figure 5.11. A gauche, sont présentés les spectres finaux collectés par le spectromètre à membranes et au centre ceux collectés par le spectromètre à cristal de quartz. Chacun de ces spectres est comparé à son spectre froid partiel associé, c'est-à-dire obtenu par accumulation des spectres du fer placé dans les conditions ambiantes, mesurés lors des mêmes *run,* juste avant le tir principal incluant le laser de pompe. Ces spectres peuvent être légèrement différents entre eux. En effet, l'épaisseur des cibles utilisées peut tout d'abord légèrement varier et ces dernières peuvent aussi intégrer des défauts. De plus, la source X peut également différer puisqu'elle peut être intégrée sur un nombre inégal de tirs et que son spectre varie entre chaque tir. Ceci nous permet donc de distinguer les effets dus aux inhomogénéité des cibles ou aux modifications du dispositif expérimental des modification induites par la compression laser.

Entre les spectres collectés par les membranes et ceux collectés par le cristal de quartz, la principale différence remarquable est le rapport signal sur bruit. Ce dernier est plus grand

dans le cas des membranes simplement à cause du nombre de photons accumulés plus important pour chacune des conditions hydrodynamiques. Ceci pour trois raisons. La première est que les membranes ont l'avantage de pouvoir fonctionner avec des cibles entières au centre chambre, contrairement au spectromètre à cristal. Or, pendant l'expérience, par mesure de précaution, nous n'avons pas utilisé uniquement des demi-cibles mais aussi des cibles pleines, moins sensibles à l'alignement. Le nombre de tirs accumulables par le spectromètre à membrane est donc plus important et les erreurs statistiques calculées pour chacun des spectres et en fonction de l'énergie X à partir des nombres de photons détectés sont par conséquent réduites. C'est notamment pour cette raison qu'un spectre supplémentaire a pu être mesuré avec le spectromètre à membranes, à 13,5 g/cm^3(courbe orange). Deuxièmement, l'utilisation de demi-cibles nécessite également d'intégrer sur une zone plus petite que pour une cible entière afin d'éviter tout problème de *chirp* spectral dans la dimension verticale, soit entre la zone haute et la zone basse de la cible (cf figure 5.5), et réduit de la même manière le nombre de photons collectés. Et troisièmement, la taille des pixels des caméras CCD associées aux membranes est plus petite, ce qui permet d'intégrer le signal XFEL sur un nombre plus important de pixels (14 pixels contre 6 pixels). Dans tous les cas, que ce soit pour les membranes ou le cristal de quartz, le spectre XFEL étant centré autour de 7,12 keV, les barres d'erreur deviennent plus importantes au delà de 7,135 keV puisque les spectromètres reçoivent logiquement moins de photons à cette énergie (cf. graphique 5.1).

Rapport signal sur bruit mis à part, les spectres mesurés par ces deux spectromètres sont extrêmement similaires de par leur tendance générale, et même de par leurs détails. Ainsi, à basse température, soit à 2780 K, les spectres (en bleu) présentent tous deux un creux dans leur structure aux alentours de 7,125 keV, au-delà de l'épaulement visible sur les spectres du fer froid en phase bcc ($\sim 7\ eV$). Ce creux disparait ensuite à plus haute température, laissant place à un nouvel épaulement, qui lui est situé plus haut et à plus haute énergie ($\sim 3eV$) que l'épaulement du spectre XANES du fer froid. A ces hautes températures, le flanc est moins structuré et son maximum est notamment abaissé dans le cas du fer détendu. De plus, les barres d'erreur, et notamment celles obtenues avec le spectromètre à membrane, nous permettent de se faire une bonne idée de la confiance que l'on peut avoir dans la mesure du déplacement énergétique du flanc K, de l'ordre de l'eV. La résolution spectrale associée à ces spectres est proche de 2eV après lissage des spectres.

A la suite de cette expérience, des calculs *ab initio* tels que décrits dans le chapitre 2 et dans le précédent ont été réalisés par Stéphane Mazevet, Vanina Recoules et Johann Bouchet et ont permis de simuler le fer dans les mêmes conditions que nos conditions expérimentales et d'en déduire le profil du flanc K associé. Ces calculs ont été réalisés en considérant différentes phases possibles du fer pour chaque condition, solide bcc, solide hcp ou liquide. Les résultats de ces calculs sont présentés à droite de la figure 5.11 et sont détaillés dans [127]. Le fer a été simulé en utilisant l'approximation GGA-PBE comme fonctionnelle d'échange et corrélation et en considérant l'ensemble isocinétique. 128 atomes ont été disposés dans la boîte de simulation et des pseudo-potentiels PAW ont été utilisés en incluant dans la valence les orbitales 3s, 3p, 3d

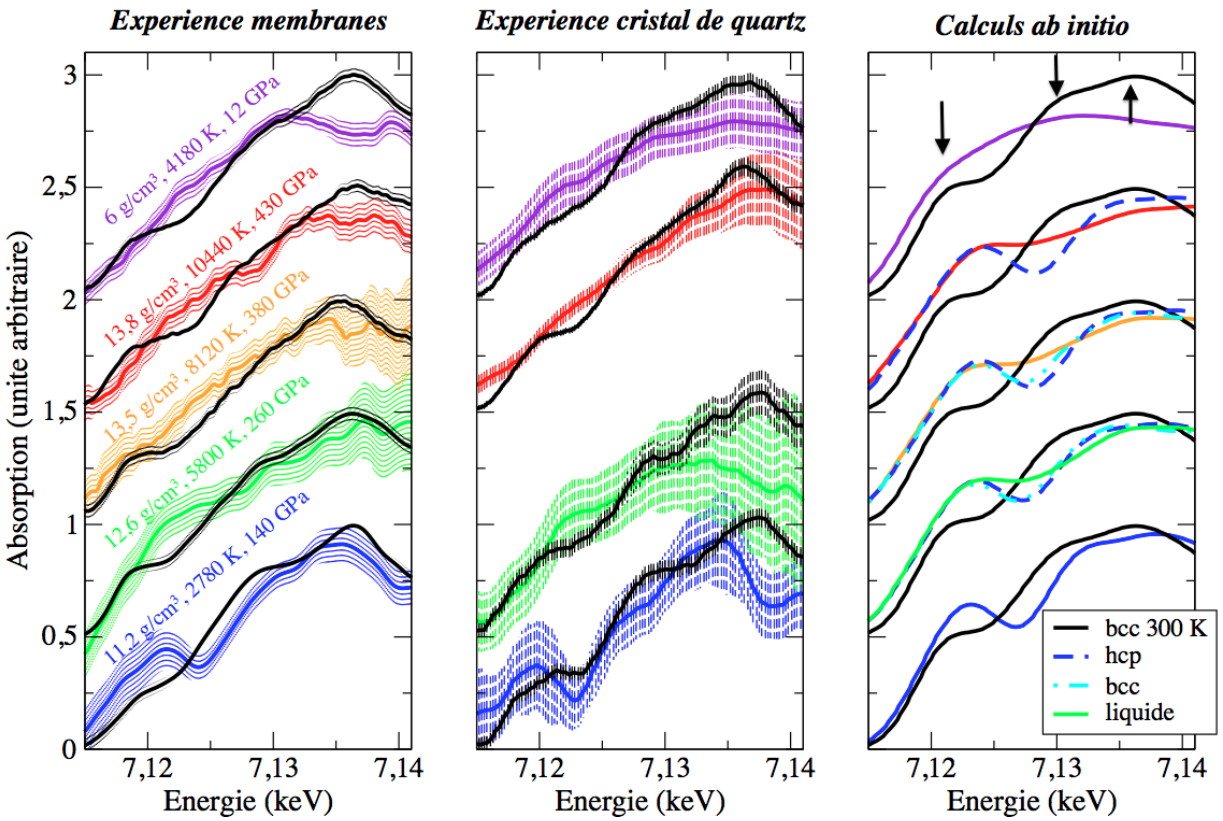


FIGURE 5.11: *Spectres XANES du fer obtenus lors de l'expérience pour les cinq différents ensembles de conditions (ρ, T, P), à la fois par le spectromètre à membrane (à gauche) et par le spectromètre à cristal de quartz (au centre). Chacun de ces spectres est comparé à son spectre froid associé, c'est-à-dire obtenu dans des conditions ambiantes. Ces mesures sont comparées aux calculs ab initio (graphique de droite) réalisés dans les mêmes conditions hydrodynamiques que les conditions expérimentales, et ce pour différentes phases du matériau (solide bcc, solide hcp et liquide).*

et 4s avec un rayon de coupure de 2,1 ou de 1,7 Bohr aux plus hautes pressions afin d'éviter la superposition des sphères gelées. Notons que, lors du calcul des spectres XANES, ces simulations ne permettent de prendre en compte uniquement que les transitions dipolaires et ne décrivent par conséquent qu'indirectement la contribution des états 3d. Cette approximation pourrait être à l'origine de la hauteur d'épaulement à 7,12 keV entre les spectres expérimentaux et calculés, déjà dans le cas du fer solide bcc placé dans les conditions ambiantes. Pour améliorer la description du flanc, il pourrait être alors intéressant d'inclure dans le calcul des spectres XANES les termes quadripolaires, comme cela est pratiqué dans le code de diffusion multiple *ab initio* FEFF [165].

De manière générale, et ce malgré cette différence d'intensité, les caractéristiques du flanc K du fer sont globalement en bon accord avec nos résultats expérimentaux. On retrouve tout d'abord les trois maxima du spectre du fer soumis aux conditions ambiantes à environ 7,12, 7,13 et 7,135 keV (indiqués par une flèche noire), ainsi que les pentes et inflexions correspondantes. En plus de cela, et c'est la chose essentielle ici, on reconnait le creux dans le spectre de la phase hcp de fer

à 140 GPa, malgré une légère différence d'énergie ($\sim 2\,eV$). Aux plus hautes températures, là où l'on suppose le fer liquide, les calculs prédisent également la disparition de ce creux et l'apparition d'un nouvel épaulement qui est situé à plus haute intensité et à plus haute énergie($\sim 3\,eV$) que l'épaulement du spectres XANES du fer froid. Le flanc est aussi moins structuré et son maximum est bien abaissé dans le cas du fer détendu, nécessairement liquide. Il a en effet déjà été démontré expérimentalement que si le fer choqué atteint l'état liquide, ce dernier se détend alors dans ce même état liquide et ne retraverse pas la courbe de fusion [139, 76].

Pour appréhender nos résultats expérimentaux, il est également très important de noter l'importance qu'a la phase sous laquelle se trouve le fer sur la forme générale de son flanc K. En effet, la description du flanc est très différente selon que le fer se trouve dans une phase solide bcc ou hcp (en pointillé) ou dans une phase liquide (en trait plein). Dans le premier cas, le creux situé à 7,125 keV subsiste même à plus haute température alors qu'il disparait dans la phase liquide, déjà à 5800 K. La phase a même beaucoup plus d'influence que les conditions de température et de pression : les spectres XANES calculés du fer sous phase solide semblent très similaires entre eux à 260, 380 et 430 GPa, tout comme ceux calculés pour la phase liquide. Cette constatation permet notamment de justifier l'approximation linéaire utilisée précédemment lors du regroupement des spectres obtenus lors des différents *run* ainsi que le calcul des barres d'erreurs.

Intéressons nous désormais aux enseignements directs que l'on peut tirer de toutes ces constatations. Regardons tout d'abord en quoi ces dernières peuvent nous aider à contraindre davantage la courbe de fusion du fer pur à très haute pression. Puis comment elles peuvent permettre de discriminer entre différents modèles de calculs.

5.4 Analyse et interprétation des spectres

5.4.1 Analyse de la forme du K-edge : contrainte de la courbe de fusion

De manière plus précise, nous pouvons comparer les spectres XANES obtenus expérimentalement pour la phase bcc du fer à conditions ambiantes avec ceux obtenus pour les conditions 140 GPa - 2800 K et 260 GPa - 5800 K. Cette comparaison est présentée sur la figure 5.12. Ici, seuls les résultats du spectromètre à membranes sont représentés. A 140 GPa - 2800 K, comme nous l'avons déjà précisé, le spectre XANES présente une structure creuse très marquée, précédée d'un pré-pic, entre 7,120 et 7,125 keV. Dans l'approximation dipolaire, le XANES du flanc K sonde la densité d'état électronique au delà du niveau de Fermi qui possède la symétrie p. Dans le cas du fer, les états 4p sont alors sondés et cette structure de pré-pic a déjà été identifiée par Raji et Scandolo [161] comme provenant de l'effet d'hybridation des bandes 3d-4p. Cette caractéristique se retrouve notamment dans le cas de la phase hcp du fer. Elle a déjà été bien documentée et observée lors de mesures réalisées à l'aide de cellules à enclumes de diamant sur synchrotron vers 25 GPa [123] et 78 GPa [30], et prédite également par nos calculs à de plus hautes pressions [127]. Les calculs correspondants sont présentés dans l'encart de cette même figure 5.12. Notons

également que cette caractéristique est présente dans le spectre XANES de la phase bcc du fer.

Expérimentalement, cette structure et notamment ce pré-pic disparait totalement à 260 GPa - 5800 K. Cette disparition du pré-pic a déjà été identifiée dans les études expérimentales à basse pression [123, 30, 8] et théoriques [161] citées ci-dessus comme étant la signature de l'apparition de la phase liquide. Elle serait due à la modification de l'hybridation des orbitales 3d et 4p, favorisant la réorganisation des atomes dans un état liquide. Dans nos mesures, nous observons de même la disparition de ce pré-pic pour des conditions où nous sommes sûr que le fer sondé est liquide, soit à très haute pression (430 GPa - 10440 K) et en détente (12 GPa - 4180 K). Il en est de même pour nos calculs : si dans ces conditions là le fer est encore solide, que ce soit avec une structure hcp ou bcc, alors le pré-pic doit demeurer présent (cf graphique 5.11). A l'inverse, si celui-ci disparait, cela signifie que le fer est passé dans un état liquide. Par conséquent, les spectres XANES expérimentaux du fer obtenus, associés aux calculs *ab initio* effectués dans les mêmes conditions de densité et de température, nous permettent d'appréhender sans ambiguité la disparition de pré-pic situé à environ 7,12 keV comme une preuve que la courbe de fusion a d'ores et déjà était traversée à une pression inférieure à 260 GPa et à une température inférieure à 5800K. Enfin, les spectres présentés précédemment sur la figure 5.11 permettent dans la même logique d'affirmer que le fer se trouve également dans un état liquide à 380 GPa - 8120 K.

Ces mesures structurelles nous permettent alors de compléter le diagramme de phase du fer pur présenté en introduction (cf. diagramme 0.6). Sur le nouveau diagramme présenté en figure 5.13, ont été reportés les derniers résultats tant expérimentaux que théoriques, en plus des résultats de notre étude. C'est-à-dire les résultats provenant des précédentes expériences de choc, où la courbe de fusion a été identifiée à l'aide uniquement de diagnostics optiques *[37, 145, 206, 87, 202]*, ainsi que ce ceux résultant des expériences réalisées par compression statique où la fusion a été détectée par diffusion X jusqu'à 150 GPa [9]. De plus, l'étude statique de la phase solide du fer jusqu'à 377 GPa réalisée par chauffage laser y est également reportée [184].

L'identification de la phase liquide à 260 GPa et 5800 K, consistante avec l'extrapolation des résultats obtenus grâce aux méthodes statiques ainsi qu'avec les derniers calculs *ab initio* [3, 31], apporte alors une contribution et réponse importante à la longue controverse qu'a amené l'étude de la courbe de fusion du fer sous très haute pression. Toutes nos mesures restent également en accord avec les études dynamiques ayant mesuré la vitesse du son et calculé la température en utilisant des estimations des paramètres γ et c_v [145, 37] mais sont plus basses que d'autres ayant mesuré la température à l'aide de diagnostics optiques [206, 202, 87]. Cependant, elles ne laissent en aucune façon place à d'éventuelles spéculations concernant une phase solide intermédiaire, comme supposé par [37]. De plus, comme les rayons X permettent de sonder l'intégralité de la cible et non pas uniquement le front de choc comme ce fut le cas dans les précédentes études dynamiques utilisant des diagnostics optiques d'émission de surface, nos mesures sont probablement moins sensibles aux effets cinétiques. Ainsi, on peut raisonnablement supposer qu'il n'existe pas de phase métastable dans la majeure partie de la cible de fer plus de 300 ps après le passage du choc, lorsque le matériau est sondé dans toute son épaisseur par les X. Ce qui suggère que, s'il est présent, le phénomène

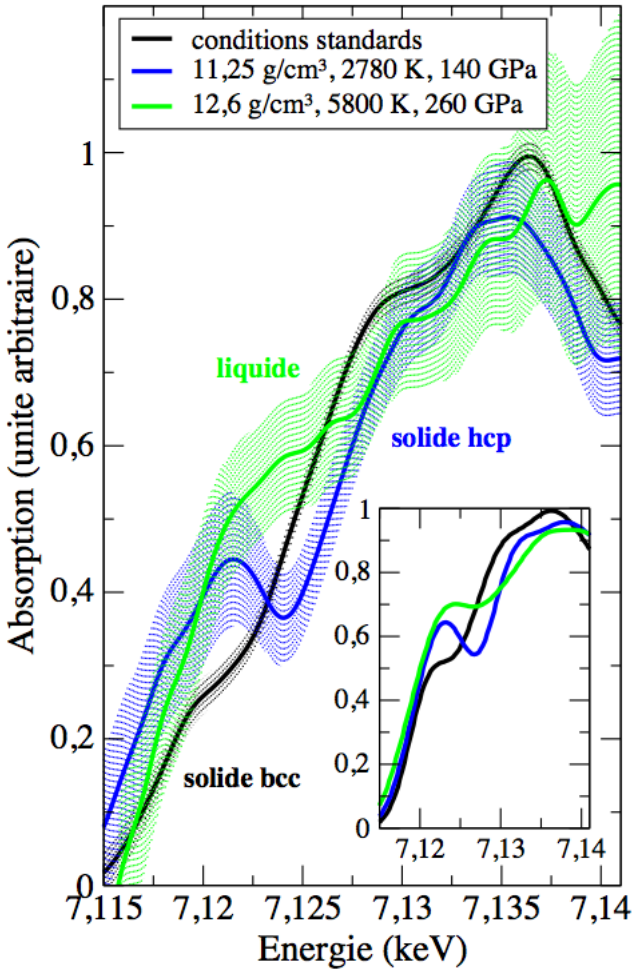


Figure 5.12: *Comparaison des spectres expérimentaux (graphique principal) et théoriques (encart) du fer dans les conditions ambiantes (courbes noires), ainsi que dans les conditions 140 GPa - 2800K (courbes bleues) et 260 GPa - 5800 K (courbes vertes). Le pré-pic visible à 7,12 keV à 140 GPa est une signature claire de la phase solide hcp du fer. La disparition de ce dernier permet d'identifier la fusion du fer.*

de *superheating* décrit par Luo et Ahrens [118] semble avoir un effet de second ordre sur le fer soumis à ces conditions dans notre expérience, alors qu'il pourrait expliquer la surestimation de la mesure directe de température dans les expériences dynamiques utilisant des diagnostics optiques qui analysent uniquement le front de choc [206, 87, 202].

Ces résultats permettent donc d'étendre les contraintes sur la courbe de fusion du fer sous haute pression, proche de l'ICB situé aux alentours de 330 GPa. Ceci bien au-delà des dernières mesures statiques où la fusion a été mesurée directement jusqu'à 150 GPa [9]. De plus, en restant le long de l'Hugoniot principal, ces mesures fournissent aussi une borne supérieure à la température de fusion du fer jusqu'à 380GPa, soit au-delà des conditions de l'ICB, pour des pressions pouvant être rencontrées dans des super-Terres.

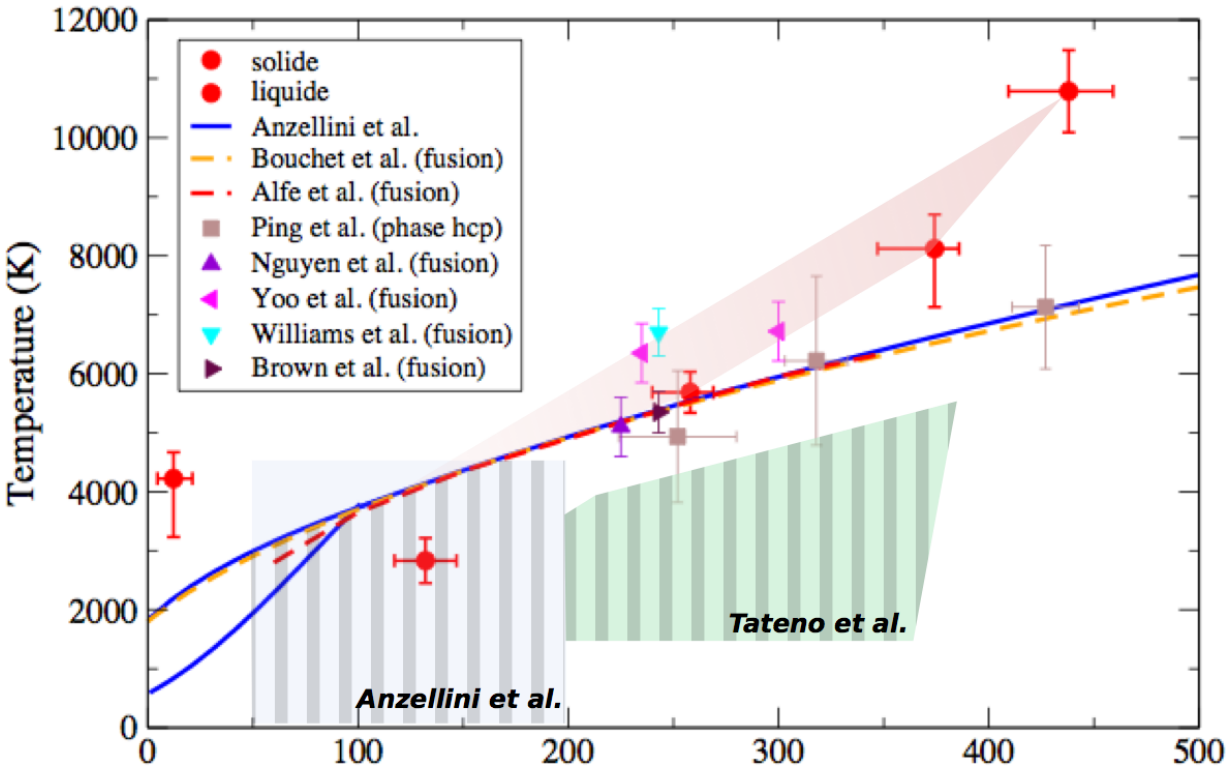


FIGURE 5.13: *Diagramme de phase du fer obtenu dans la littérature grâce à des mesures réalisées par compression statique [9, 184], dynamique [37, 145, 206, 202, 87] et des calculs ab initio* [3, 31]. *Les mesures de cette étude ont été ajoutées à ce diagramme de phase (en rouge) et sont globalement en accord avec toutes ces données et permettent de contraindre davantage la courbe de fusion jusqu'à 380 GPa. Le fond rayé correspond à la phase solide et le fond continu à la phase liquide, toutes deux sondées expérimentalement par du rayonnement X.*

Cette expérience étant une première expérience « test » réalisée avec un laser nouvellement installé, les barres d'erreur pourraient être améliorées dans de futures expériences. Pour cela, il faudrait tout d'abord augmenter la précision de nos mesures, en utilisant des cibles mieux caractérisées en épaisseur, 2 µm de précision sur le plastique restant relativement important, et en maitrisant mieux la répétabilité du laser de pompe, à basse énergie notamment. Une augmentation de l'énergie de ce laser, relativement faible aujourd'hui, donnerait la possibilité d'atteindre de très hautes pressions avec de telles géométries de cibles, d'autant plus intéressantes que ce laser devrait permettre l'utilisation de rampes laser. Ensuite, il serait très intéressant de tirer avantage du haut taux de répétition des lasers XFEL afin d'augmenter la statistique de nos mesures, tout en travaillant sur la possibilité d'acquérir des spectres XANES en un seul tir. Ceci est par exemple aujourd'hui possible sur des installations de type synchrotron comme à l'ESRF sur la ligne ID24 avec des résolutions temporelles qui sont passées de 25 µs[123] à la centaine de picoseconde (résultats pas encore publiés) grâce à la mise en place d'un nouveau détecteur XH ultra-rapide qui pourra permettre des études dynamiques.

5.4.2 Analyse de la position du flanc K : discrimination des modèles

Afin de pouvoir comparer les spectres théoriques entre eux, il a fallu, tout comme pour le SiO2, évaluer l'effet de la densité et de la température sur l'énergie de l'orbitale 1s du fer afin de le corriger. Pour cela, la méthode appliquée pour le SiO_2 n'a pas pu être mise en place compte tenu du nombre trop important d'électrons contenus dans un atome de fer. Un calculs tous-électrons a pu cependant être effectué à 0 K, par une méthode LMTO (pour *Linear Muffin-Tin Orbital*), valable uniquement pour des structures cristallines. Parallèlement à ces calculs, différents modèles plasma ont pu être testés. Le fer est en effet un élément simple, contrairement au quartz, et est plus facilement modélisable à l'aide des modèles d'atome moyen, tout comme ce fut le cas pour l'aluminium. Cependant, et contrairement aux calculs précédemment effectués sur ce matériau [164, 58], ces modèles semblent prédire des résultats bien différents pour le fer. Ceci est illustré sur la figure 5.14.

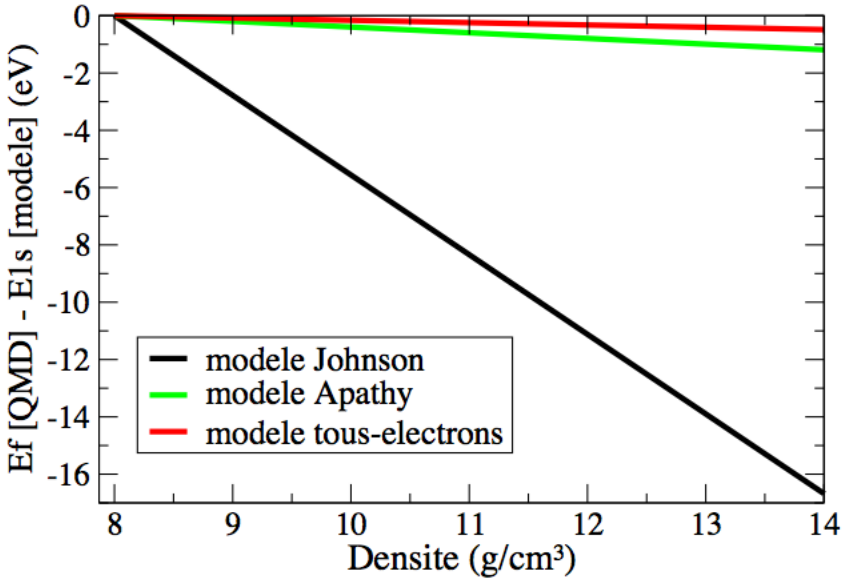


Figure 5.14: *Déplacement de l'orbitale 1s du fer en densité, prédit par différents modèles d'atome moyen, Johnson [92] et APATHY [44] le long de l'Hugoniot, ainsi que par un calcul tous-électrons à 0 K.*

Sur cette figure, est présenté le déplacement énergétique de l'orbitale 1s le long de l'Hugoniot, soit proche des conditions expérimentales, obtenu par deux modèles d'atome moyen : celui de Johnson *et al.* [92] et le modèle APATHY [44]. Ce déplacement a été corrigé de l'énergie de Fermi obtenue grâce aux calculs de dynamique moléculaire quantique. Les résultats illustrent parfaitement la sensibilité du déplacement de l'orbitale de coeur au modèle plasma utilisé. En effet, alors que le modèle APATHY ne prédit qu'un léger déplacement du flanc K (~1 eV) entre le spectre XANES du fer à densité standard et celui du fer à 14 g/cm^3, le modèle de Johnson *et al.* prévoit quant à lui un fort déplacement du flanc, de près de 17 eV. Le calcul tous-électrons, bien

que réalisé à 0 K, présente un résultat relativement similaire au modèle APATHY et semble donc aussi très différent du modèle de Johnson *et al.*. Ce dernier modèle plasma prédisait pourtant un déplacement quasi similaire à celui prédit par un calcul tous-électrons dans le cas de l'aluminium [164].

L'expérience permet alors clairement de trancher : aucun déplacement significatif du flanc K du fer n'est observé le long de l'Hugoniot, avec la précision permise par la mesure, à savoir environ 1 eV (cf. section précédente). Ainsi, le modèle de Johnson *et al.* ne semble pas en mesure de prédire l'effet de l'environnement et notamment celui de la densité sur l'orbitale de coeur du fer de manière correcte. Ceci semble être dû à une mauvaise ionisation en pression de l'orbitale 3p, provoquant en autre un saut brusque de l'énergie de Fermi bien visible avec ce modèle et absent avec le modèle APATHY ou encore dans les calculs *ab initio*. Contrairement à l'aluminium, le fer, élément plus lourd, possède plus d'électrons sur ses couches externes et ne semble pas pouvoir être décrit par un modèle standard de gaz électronique comme peut le simuler le modèle de Johnson *et al.*. Et il apparaît nécessaire de prendre en compte la répartition électronique et ionique autour de chaque atome, comme peut le faire un modèle plus sophistiqué type HNC (*Hyper Netted Chain*) comme APATHY, en incluant la fonction de corrélation de paire dans la description. Ce point reste cependant encore à creuser afin d'être corrigé par la suite.

5.5 Conclusion et perspectives

Le fer pur a donc pu être sondé dans le régime de la matière dense et tiède par spectroscopie XANES grâce à un rayonnement X produit par un laser XFEL. Cette première expérience a tout d'abord permis de démontrer la faisabilité et la fiabilité d'un tel dispositif, ainsi que d'appréhender ses limites. Grâce aux diagnostics optiques et à un travail important sur la géométrie de la cible, les conditions hydrodynamiques sondées ont pu être maîtrisées et mesurées. Ce qui représente un prérequis indispensable à l'accumulation de signal absorbé et permet l'obtention de spectres d'absorptions XANES complets et précis sur une largeur spectrale d'au moins 30 eV. La double mesure cohérente du signal absorbé par deux spectromètres indépendants a ensuite permis d'estimer la confiance que l'on pouvait avoir en nos mesures. Enfin, couplés à des simulations *ab initio*, ces résultats expérimentaux ont permis de donner une mesure structurelle directe du fer sur une région étendue de son diagramme de phase, de compléter ce dernier et notamment d'encadrer la courbe de fusion jusqu'à 430 GPa. Ces mesures sont en accord avec l'extension des dernières mesures statiques et ne contredisent pas les anciennes mesures dynamiques, tout en ne laissant place à aucune spéculation dont ont fait l'objet ces dernières.

Une telle étude pourrait alors être rééditée, et apporter de meilleures précisions ainsi que de nouvelles données, avec l'utilisation par exemple de lasers plus énergétiques ou de rampes de compression. Il serait également très intéressant qu'elle soit étendue aux alliages de fer. Une très récente expérience réalisée au synchrotron ESRF par Guillaume Morard à l'aide de cellule à enclumes de diamant a par exemple démontré l'effet relativement similaire à celui que nous avons

observé de la fusion d'un alliage FeO (10% en atome d'oxygène) sur son spectre XANES (cf. figure 5.15). Ces résultats, obtenus à relativement basses pressions (∼70 GPa) par accumulation de dix acquisitions de 100 ms, et notamment l'apparition du liquide aux températures appliquées, sont de plus appuyés par des mesures de diffraction X effectuées lors d'une expérience annexe (cf. figure interne). Nous reviendrons plus en détail sur ce diagnostic dans le chapitre suivant. Une telle expérience pourrait ainsi être reproduite à plus haute pression et a fortiori pendant des temps plus bien plus courts, en couplant également un diagnostic d'absorption XANES avec un diagnostic de diffraction X. Une installation de type XFEL couplée à un laser de puissance, comme c'est le cas de la salle MEC du LCLS, est en particulier bien adaptée à ce type d'application.

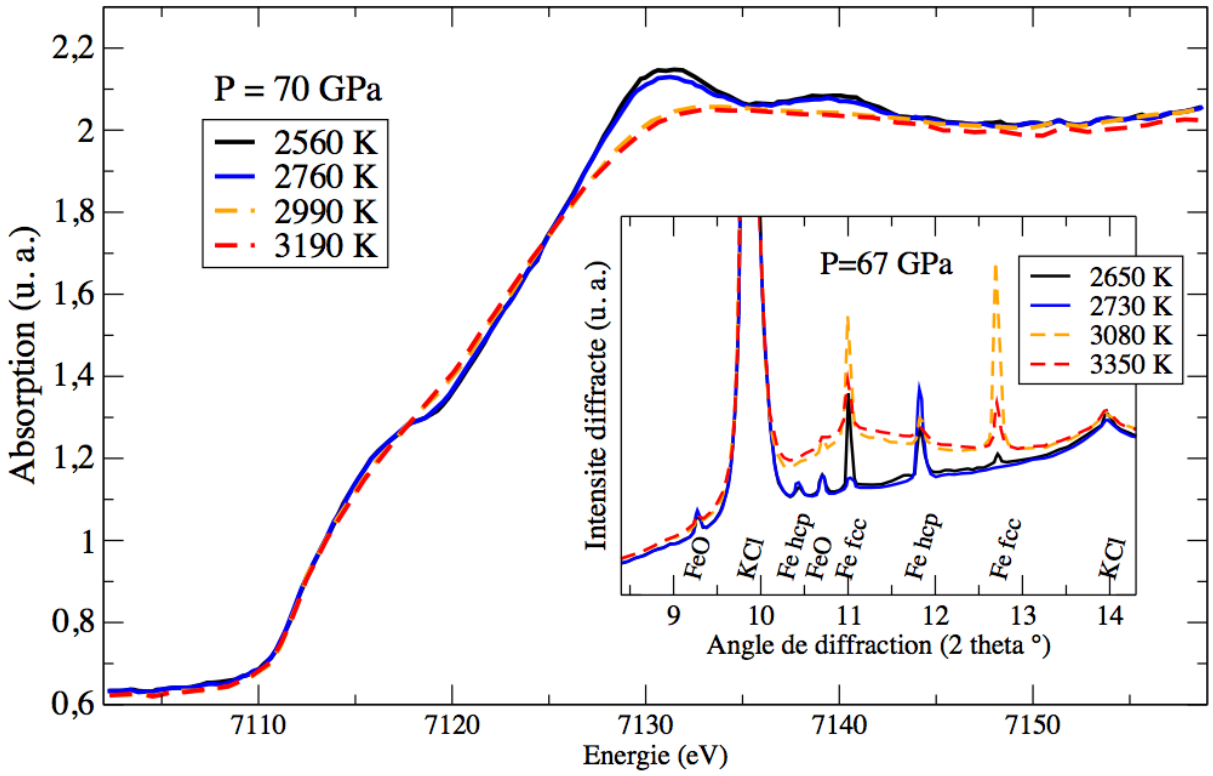


Figure 5.15: *Spectres XANES d'un alliage de fer et d'oxygène comprimé à 70 GPa par une cellule à enclumes de diamants et porté à différentes températures pendant 1s à l'aide d'un laser de chauffe (Guillaume Morard, communication privée). Au-delà de la fusion, l'épaulement à 7,12 keV ainsi que le maximum à 7,13 keV s'aplatissent. Le diagnostic XANES semble donc également bien approprié dans ce cas pour étudier la transition de phase solide-liquide. Cette transition est confirmée par une étude annexe réalisée par diffraction X dans des conditions similaires (graphique interne). Cette méthode sera détaillée dans le prochain chapitre.*

Chapitre 6

Etude du Fer par diffraction X

- Voici ce que je décide, répliqua le professeur Lidenbrock en prenant ses grands airs : c'est que ni toi ni personne ne sait d'une façon certaine ce qui se passe à l'intérieur du globe, attendu qu'on connaît à peine la douze-millième partie de son rayon ; c'est que la science est éminemment perfectible, et que chaque théorie est incessamment détruite par une théorie nouvelle. N'a-t-on pas cru jusqu'à Fourier que la température des espaces planétaires allait toujours diminuant, et ne sait-on pas aujourd'hui que les plus grands froids des régions éthérées ne dépassent pas quarante ou cinquante degrés au-dessous de zéro ? Pourquoi n'en serait-il pas ainsi de la chaleur interne ? Pourquoi, à une certaine profondeur, n'atteindrait-elle pas une limite infranchissable, au lieu de s'élever jusqu'au degré de fusion des minéraux les plus réfractaires ?

Voyage au centre de la Terre, Jules Verne

Sommaire

6.1 De multiples expériences à basse pression... . . . . **180**
6.2 La diffraction X picoseconde du fer **183**
6.2.1 Les spectromètres résolus en angle 183
6.2.2 Le dispositif expérimental LULI/PICO 2000 187
6.2.3 Des résultats mitigés 191
6.3 La diffraction X nanoseconde du fer **197**
6.3.1 Le dispositif expérimental GEKKO XII 197
6.3.2 Des premiers résultats intéressants en réflexion 201
6.4 Conclusions et perspectives **205**

6.1 De multiples expériences à basse pression...

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la diffraction X est un diagnostic très intéressant pour étudier tout type de modification structurelle d'un matériau solide et notamment les changements de phase solide-solide, car il est sensible à la distance entre les différents plans atomiques d'un cristal ainsi qu'à leur orientation. Son analyse s'effectue de plus de manière relativement directe, comparée à l'analyse de spectres d'absorption X. Toutes ces raisons font que la diffraction X est depuis longtemps largement utilisée pour l'étude de la structure ionique des matériaux cristallins et notamment pour l'étude du diagramme de phase du fer.

Le fer et ses alliages ont été et sont toujours largement étudiés par compression statique tout d'abord, lors d'expériences réalisées sur synchrotron à l'aide de presses gros volumes ou de cellules à enclumes de diamant [89, 182]. En plus des transitions solide-solide $\alpha-\gamma$ en température et $\alpha-\varepsilon$ en pression et des propriétés de ces phases [122, 20, 184], la diffraction X permet aussi d'étudier le passage de la phase solide à la phase liquide pour une pression donnée. Elle permet en outre de caractériser cette phase liquide ou les phases amorphes, comme de mesurer leur densité. Une technique fut notamment étudiée lors de cette thèse mais ne sera pas exposée dans ce manuscrit par soucis de concision et est décrite en détail dans l'article [140].

Un exemple de données de diffraction 2D collectées par Morard *et al.* [137] lors de la compression par DAC d'alliages de fer est présenté sur la figure 6.1. Les données brutes (a) permettent de mettre en évidence l'apparition d'un fond diffus au delà d'une certaine température, qui entoure les anneaux de diffraction dus aux structures ordonnées du matériau solide. Ce fond diffus est synonyme de l'apparition d'une structure sans ordre à longue portée, à savoir le liquide. De telles données permettent ainsi de suivre les transitions de phases, et notamment le passage solide-liquide, et de mesurer précisément la température de fusion de matériaux sous hautes pressions en accumulant du rayonnement X sur des temps très longs, pouvant dépasser la minute. Mieux, elles permettent de déterminer les températures d'apparition du liquide, de coexistence des deux phases et de disparition du solide. Les coupes angulaires, figure 6.1-b), montrent par exemple l'augmentation progressive du rapport liquide/solide dans un alliage de fer-nickel-soufre à 67 GPa. C'est grâce à ce type d'expérience qu'a pu être mesurée dernièrement la température de fusion statique du fer pur jusqu'à 1,5 Mbar présentée dans le chapitre précédent [9] et qu'ont pu être notamment distinguées la courbe de fusion du fer à celle de sa recristallisation (se reporter à la figure 0.6), sujet qui a longtemps porté à controverse.

Néanmoins, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les techniques de compression statique, bien que précises à basse voire moyenne pression, ne permettent pas à l'heure actuelle d'atteindre les très hautes pressions ni les hautes températures avec autant de précision, conditions s'avérant intéressantes en particulier pour les exoplanètes de type super-Terre. En effet, afin d'atteindre de plus hautes pressions avec de telles techniques, il est nécessaire de diminuer la taille de l'échantillon. Pour le fer, les expériences menées par exemple par Tateno *et al.* qui ont permis d'atteindre des pressions proches de 400 GPa dans le solide ont nécessité l'utilisation d'échantillon

de taille inférieure à la dizaine de microns [184]. Dans ces conditions, la précision des mesures diminue fortement, d'autant plus que les effets de gradients, à la fois en pression et en température, entrent systématiquement en jeu et les zones homogènes pouvant être sondées deviennent extrêmement réduites. S'ajoutent à ces problèmes les réactions chimiques pouvant survenir à ces pressions. Le fer réagit par exemple très bien avec le carbone pour donner des carbures et son liquide peut rapidement réagir avec les diamants utilisés pour le compression, et d'autant plus si les éléments sont comprimés et donc relativement proches. En plus de cela, les hautes températures intéressantes pour les super-Terres, au-delà des 5000 K, ne sont pas atteignables par les méthodes de chauffage actuelles utilisées en couplage avec les DAC. Les diamants sont en effet de très bons conducteurs thermiques et diffusent rapidement la chaleur emmagasinée par l'échantillon lorsque ce dernier est très comprimé et par conséquent très fin. C'est donc dans ce contexte que l'utilisation de méthodes de compression dynamique sur des cibles plus grandes, de l'ordre de quelques centaines de microns et dont les conditions sont mieux maîtrisées et plus homogènes, devient nécessaire. En outre, sur la durée ultrarapide d'un choc, il peut y avoir des différences significatives entre les conditions d'un échantillon subitement comprimé et celle d'un échantillon comprimé hydrostatiquement, qui peuvent alors changer non seulement la nature des transitions de phase, voire les phases elle-mêmes.

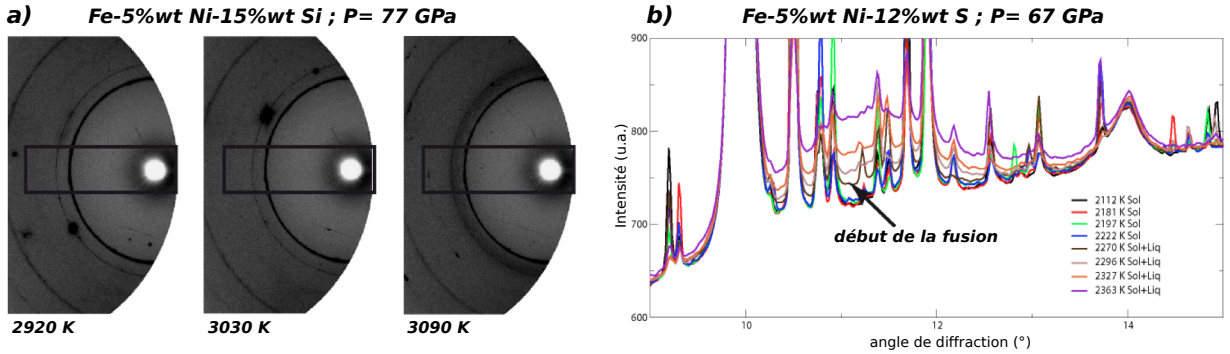


FIGURE 6.1: *a) Exemple d'images de diffraction 2D d'alliages de fer comprimés par DAC sur synchrotron, mesurées par Morard et al. [137]. A 3090 K, l'image montre clairement un fond diffus entourant les anneaux de diffraction, synonyme de l'apparition d'une phase liquide. b) Mise en évidence de l'apparition de ce changement de phase : l'apparition du mélange solide - liquide peut être mesurée avec une précision inférieure à 50 K.*

D'un point de vue dynamique, la diffraction X sous choc n'est pas une nouveauté en soi. Depuis plus d'une dizaine d'années, un grand nombre de dispositifs expérimentaux a déjà été mis en place et testé afin de collecter du signal de matériaux choqués par laser, principalement par des équipes de l'Université d'Oxford et du laboratoire LLNL de Livermore. Ces différents montages, tous constitués d'un blindage et d'IP judicieusement placés par rapport à la source X, seraient théoriquement en mesure d'étudier aussi bien des matériaux polycristallins [79, 134] que monocristallins [180], et ce jusqu'à une centaine de GPa avec une résolution supérieure à la

nanoseconde. Très récemment, une expérience réalisée sur l'installation laser OMEGA a permis en particulier d'augmenter fortement cette plage de pression atteignable grâce à l'utilisation de rampes laser [43]. Le signal de diffraction d'oxyde de magnésium (MgO) solide comprimé quasi-isentropiquement jusqu'à 900 GPa a pu être ainsi récupéré et des transitions de phase mises en évidence. Néanmoins, à très haute pression et comme il a été détaillé dans les chapitres précédents, il semble très difficile de faire en sorte que les matériaux comprimés à l'aide d'impulsions nanoseconde le restent de manière homogène pendant un laps de temps aussi long. Le signal diffracté pourrait par conséquent intégrer un grand nombre d'états thermodynamiques, ce qui constituerait un vrai problème.

Afin d'améliorer la résolution temporelle du signal diffracté récupéré sur ce type d'installation laser, un montage a été proposé sur l'installation OMEGA-EP qui permettrait notamment d'atteindre des pressions plus importantes avec une résolution descendue à la centaine de picosecondes [120]. Cependant, jusqu'à présent, seul des résultats en statique ont été obtenus. Il n'est de plus pas adapté à l'étude des phases du fer au vue des angles rasants et de la petite plage angulaire qu'il permet de collecter. En outre, si l'on souhaite pouvoir étudier des évènements rapides comme la dynamique de certaines transitions de phase, il faut pouvoir être capable de descendre à des résolutions de l'ordre de la picoseconde. C'est ce que suggère des études théoriques de dynamique moléculaire [35]. Bien que de telles expériences deviennent depuis très peu de temps réalisables sur des installations XFEL couplées à des lasers nanoseconde comme c'est le cas pour la plateforme MEC présentée au chapitre précédent [133], elles demandent encore à être développées sur les grandes installations laser avec lesquelles il sera possible d'atteindre les conditions des exoplanètes [171].

Enfin, en ce qui concerne le fer, la transition de phase allotropique $\alpha - \varepsilon$ à 13 GPa a également été étudiée à l'aide des techniques évoquées ci-dessus [93, 78], ainsi que le rapport de maille c/a de la phase ε [80]. Le principe expérimental de ce type d'expérience est présenté sur la figure 6.2. Néanmoins, ces études structurelles n'ont jamais dépassé la trentaine de GPa et ont toujours été réalisées avec une résolution temporelle proche de la nanoseconde. Alors que les simulations de dynamique moléculaire prévoient une transition de phase solide-solide martensite et displacive susceptible de s'effectuer en un temps proche de la picoseconde, puisque que les atomes devraient se réarranger avec un minimum de mouvement.

Afin d'obtenir des données de diffraction du fer sous choc résolues temporellement, l'idée a alors été de coupler, tout comme dans les expériences XANES réalisées sur le SiO_2, les faisceaux LULI2000 et PICO2000 : le premier pour choquer le fer ; le second pour créer la source X monochromatique picoseconde. Et de concevoir un dispositif expérimental capable de collecter du signal diffracté jusqu'à la fusion du fer, comme c'est le cas sur synchrotron, tout en contrôlant les conditions hydrodynamiques sondées. Pour cela, nous avons mis en place deux spectromètres utilisant des cristaux analyseurs et permettant à la fois de récupérer du signal diffracté des phases solides tout en éliminant la contribution de la diffusion inélastique ainsi que, potentiellement, du signal diffusé par le liquide autour de l'angle de Bragg.

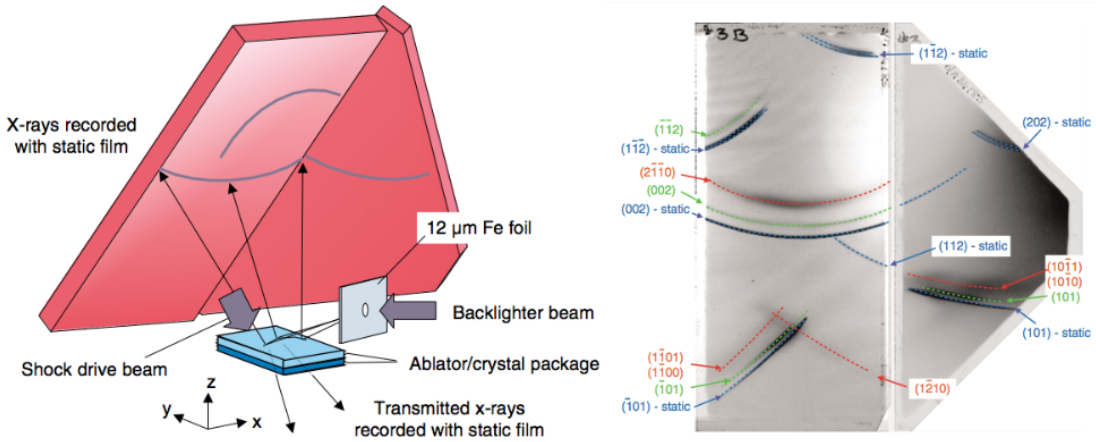


FIGURE 6.2: *A gauche, schéma du dispositif expérimental utilisé pour collecter du signal diffracté sur une large plage angulaire dans l'expérience de Kalantar et al. [93]. Un tel dispositif a permis de collecter du signal diffracté par des cibles de fer choqué jusqu'à 26 GPa. La figure de diffraction obtenue en réflexion pour ces plus hautes pressions est présentée à droite, avec, en bleu, le signal diffracté par du fer sous conditions standard, en vert du fer sous phase bcc comprimé et en rouge, du fer sous phase hcp.*

En parallèle à ces expériences et en collaboration avec l'équipe du professeur Norimasa Ozaki de l'Université d'Osaka, nous avons continué les investigations sur la diffraction nanoseconde du fer sur l'installation laser GEKKO XII, afin de tenter de collecter des données à plus haute pression à l'aide de dispositifs similaires à ceux mis en place au LULI.

Chacune de ces études expérimentales fait l'objet d'une section ci-après.

6.2 La diffraction X picoseconde du fer

6.2.1 Les spectromètres résolus en angle

Afin de collecter du signal diffracté/diffusé du fer hautement comprimé sans être gêné par l'émission X du plasma de couronne, l'idée a été d'utiliser comme détecteur non pas directement des IP comme ce fut le cas dans les expériences précédemment citées, mais des spectromètres résolus angulairement utilisés habituellement dans des expériences de type diffusion Thomson X. Bien que plus difficiles à mettre en place que de simples IP, leur utilisation possède trois avantages. Ils permettent en effet tout d'abord d'augmenter le rapport signal sur bruit en éliminant le bruit provenant du plasma de couronne de la cible principale, c'est-à-dire de fer diffractante, ainsi que de la source secondaire qui rayonne dans une gamme spectrale passant par le spectromètre. Ils permettent ensuite de séparer les différentes composantes spectrales de la source X pouvant introduire des incertitudes dans l'analyse des raies de diffraction et dans le même temps de supprimer les contributions inélastiques. Enfin, ils permettent de récupérer du signal diffusé par un matériau liquide et de mesurer sa fonction de corrélation de paire, et ainsi espérer localiser la

courbe de fusion du fer. Cette méthode présente toutefois un défaut important : la récupération du signal diffracté par le matériau d'étude n'est pas directe et les spectromètres introduisent une étape supplémentaire, synonyme de perte de photons certaine. De telles expériences nécessitent, en plus de produire des rayons X en quantité suffisante et de travailler sur les épaisseurs de cibles, d'optimiser la détection du rayonnement X.

Les spectromètres utilisés sont des spectromètres à cristaux, c'est-à-dire que le rayonnement à analyser est réfléchi par un cristal fonctionnant dans les conditions de Bragg, comme ceux utilisés dans les précédentes expériences XANES. Afin de maximiser la réflectivité de ces cristaux et par conséquent la collecte de photons, nous avons utilisé des cristaux de graphite pyrolitique hautement orienté, ou HOPG pour *highly oriented pyrolitic graphite*[147]. Le principe du cristal HOPG est présenté sur le figure 6.3.

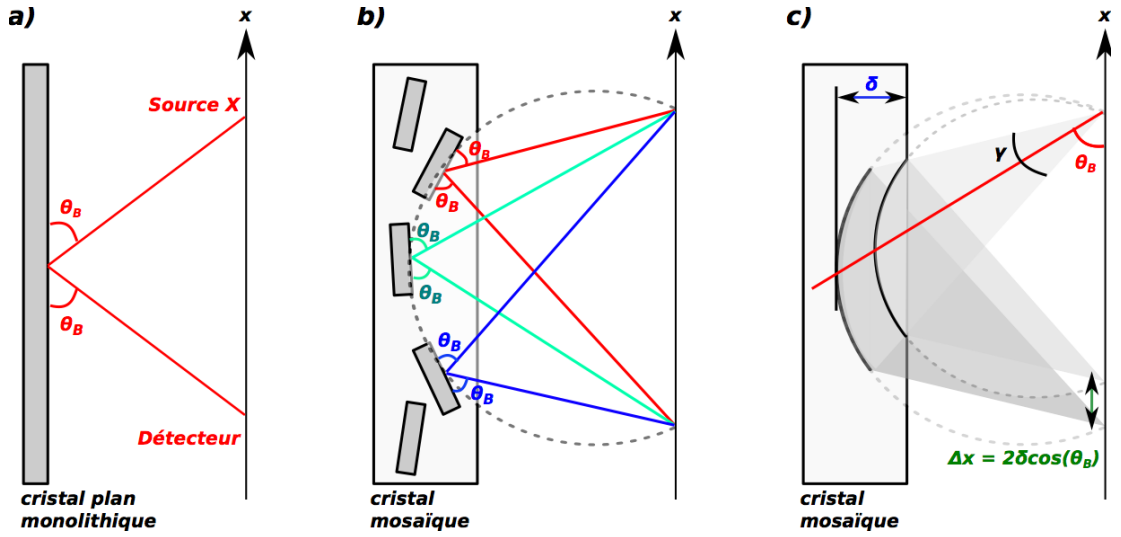


Figure 6.3: *Mécanisme d'augmentation de la réflectivité intégrée d'un cristal mosaïque HOPG (b) par rapport à un monocristal (a) dans le cas d'une géométrie symétrique. La limitation de la résolution spectrale d'un tel cristal est en grande partie due à la plus grande profondeur de pénétration (c).*

Contrairement aux monocristaux (a), un tel matériau est formé d'un grand nombre de cristaux, dont les orientations possèdent une distribution angulaire gaussienne autour d'une direction privilégiée, qui se trouve être la normale à la surface (b). Ces cristaux sont alors caractérisés par leur dispersion mosaïque γ, largeur à mi-hauteur de cette distribution et dépendant du processus de fabrication. Et c'est cette dispersion qui est à l'origine de l'augmentation de réflectivité, puisqu'elle permet d'augmenter la surface totale satisfaisant aux conditions de Bragg à une longueur d'onde donnée. Ainsi, comme l'illustre la figure 6.3, l'ensemble des rayons compris dans un cône d'ouverture angulaire γ est réfléchi et refocalisé symétriquement par rapport à la normale. Cependant, pour profiter de cet effet focalisant, ce type de cristal se doit d'être utilisé dans une

géométrie symétrique, expliquant en partie les géométries choisies des spectromètres utilisés et présentés plus en détail ci-après.

6.2.1.1 Le spectromètre WASP

Le spectromètre à large ouverture angulaire, nommé WASP pour *wide angle spectrometer*, est un spectromètre qui a été développé initialement par l'équipe de Dave Riley du laboratoire de Belfast [17, 66] dans le but de mesurer du signal diffusé sur une large plage angulaire. Le cristal HOPG utilisé dans ce spectromètre est un cristal plan de silicium travaillant au premier ordre ($\gamma = 3,5 \pm 1,5°$, 2d = 6,70 Å). Comme l'illustre la figure 6.4, la plage de détection angulaire est simplement donnée par la largeur du cristal (100 mm), sachant que la taille du détecteur, une plaque image, a été choisie suffisamment grande pour ne pas constituer un facteur limitant. Afin de profiter du mode de focalisation mosaïque du cristal HOPG, les distances cible-cristal et cristal-détecteur sont choisies identiques, soit 156,5 mm. Elles sont contraintes par l'angle de Bragg ($\theta_B = 16,8°$ @ 6,4 keV) et la profondeur de la monture. Dans une telle configuration, le spectromètre est alors capable de récupérer du signal diffracté/diffusé par la cible principale sur une plage angulaire de 34°. Afin de récupérer les pics de Bragg du fer bcc, mais aussi hcp (cf figure 1.21), ce spectromètre a été centré manuellement autour de 63° +/- 2° par rapport à l' « axe source X », défini par le point d'impact du laser picoseconde sur la cible backlight et le centre de la cible principale diffractante. Il est ainsi capable de mesurer du signal sur la plage [46°- 80°].

La baisse de résolution dans la direction spectrale liée à la mosaïcité de son cristal (cf. figure 6.3) est également associée à une diminution de la résolution dans la direction sagittale, c'est-à-dire sur la résolution angulaire. Cette résolution intrinsèque du spectromètre WASP peut être évaluée à $\delta\theta \approx 2\gamma.sin\theta_B$) [16], soit à $\delta\theta \approx 2,0 \pm 0,6°$ dans nos conditions décrites ci-dessus. Cependant, nous verrons que ce n'est pas la résolution intrinsèque des spectromètres qui est limitante dans nos mesures, mais largement l'ouverture angulaire de la source X, laquelle est fixée à la fois par le diamètre de la pinhole placée sur la cible principale et la distance entre les cibles principales et secondaires.

Enfin, pour protéger de la lumière et éliminer le bruit à basse énergie, 13 µm d'Aluminium entourent les IP. De plus, afin de protéger le cristal d'éventuels débris, 50 µm de Mylar sont placés sur la fente d'entrée du spectromètre.

6.2.1.2 Le spectromètre cylindrique Von Hamos défocalisé

Tout comme dans l'expérience de spectroscopie X du fer, un deuxième spectromètre a été conçu et utilisé afin d'obtenir une double lecture des spectres diffractés et éviter tout souci lié au dysfonctionnement d'un des deux systèmes. Ce spectromètre s'appuie sur une géométrie dite de Von Hamos, représentée en partie en figure 6.4 et le cristal est un cristal cylindrique HOPG de la meilleure qualité (ZYA), l'axe du cylindre étant donné par la direction source-détecteur . Cette géométrie est à la base une géométrie symétrique permettant d'augmenter l'angle solide de

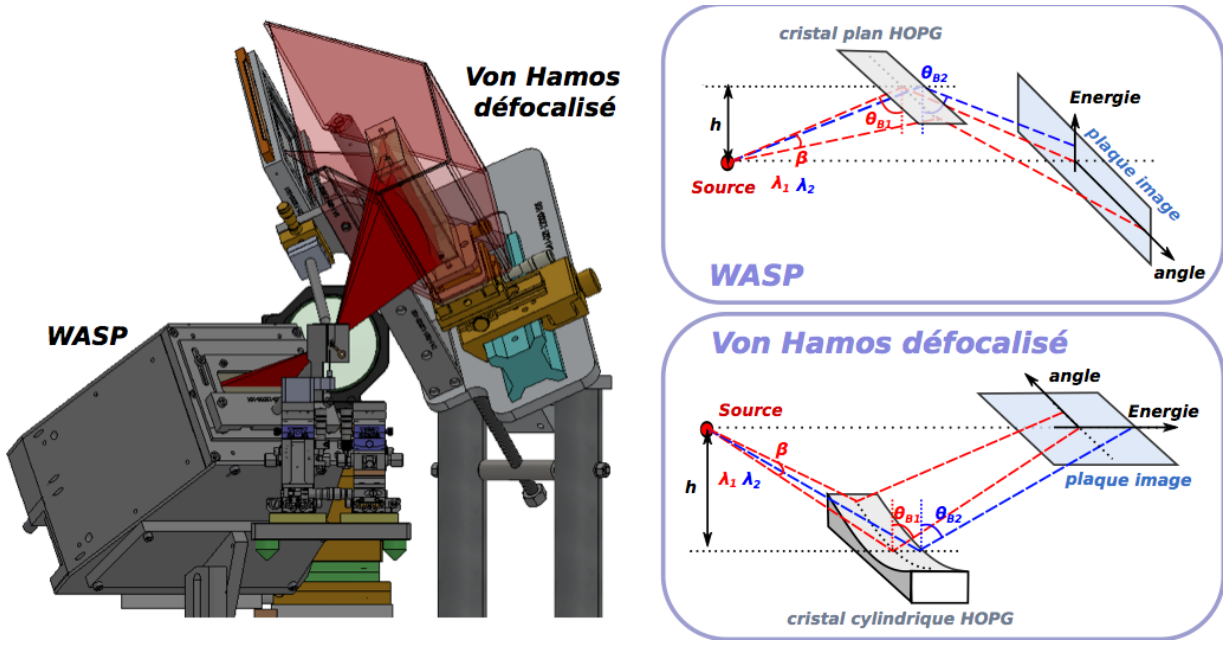


Figure 6.4: *Les spectromètres WASP et Von Hamos défocalisé permettent de résoudre à la fois angulairement et spectralement le rayonnement diffracté/diffusé par la cible de fer.*

collection et par conséquent, la sensibilité du détecteur. Cependant, en focalisant tous les angles collectés β sur une même ligne, elle ne permet pas l'obtention d'une résolution spatiale. Pour pallier ce problème, l'idée a alors été de modifier cette géométrie en faisant en sorte que le faisceau collecté arrive défocalisé sur le détecteur, tout en conservant les distances source-cristal et cristal-détecteur identiques pour profiter de l'effet focalisant du cristal HOPG. Pour cela, les distances source-cristal et cristal-détecteur ont alors été réduites de 30 mm par rapport à la configuration standard, entrainant une diminution de la hauteur h de 12 mm. Dans cette géométrie, les angles de collection sont ainsi dispersés selon une ligne perpendiculaire à l'axe du cristal tandis que les énergies de la source sont dispersées selon c et axe.

La géométrie retenue est présentée sur la figure 6.5. Afin de permettre le bon agencement de tous les diagnostics dans l'enceinte de la salle 1 du LULI2000 tout en collectant un angle solide important ($> 30°$ pour pouvoir suivre le déplacement des différents pics de diffraction du fer en compression), nous avons dû utiliser le cristal à son second ordre. En plus de permettre la collection d'un nombre plus important d'angles sur un détecteur de plus petite taille, cet ordre possède aussi l'avantage de collecter du signal de même énergie au niveau du détecteur sans trop d'aberration sphérique, par comparaison à l'ordre 1, qui sera utilisé sur GEKKO XII (cf. figure 6.5 de droite). Avec ces caractéristiques, la distance source-cristal (160 mm) ainsi que la taille du cristal (Lxl = 100 x 50 mm) et son rayon de courbure (r_c = 110 mm) définissent l'angle de collection, soit 35°, ainsi que la taille correspondante sur le détecteur : 34 mm. Tout comme pour le spectromètre WASP, nous avons centré mécaniquement le Von Hamos autour de 63° par rapport à l' « axe

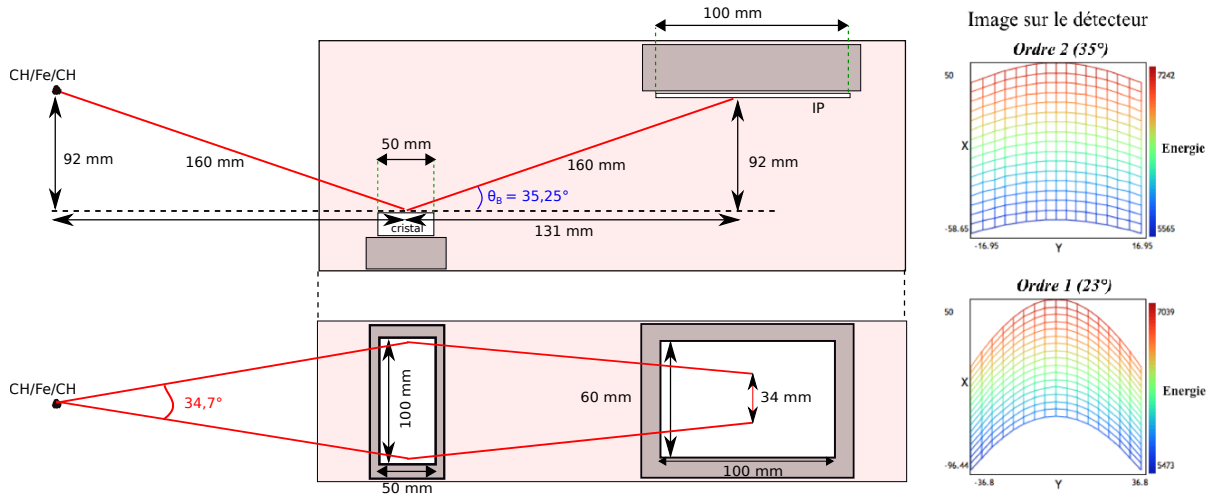


FIGURE 6.5: *Détail de la géométrie du spectromètre Von Hamos défocalisé permettant d'obtenir une résolution angulaire en plus de la résolution spectrale. Le cristal de Bragg HOPG est ici utilisé au 2^{nd} ordre, ce qui permet de collecter une plage angulaire importante (35°) pour un encombrement raisonnable dans l'enceinte LULI2000.*

source X », au-dessus de ce dernier, comme présenté sur le schéma Solidworks 6.4. L'angle de Bragg du 2ème ordre ($\theta_B = 35{,}25°$ @ 6,4 keV) est imposé par la distance interréticulaire du cristal (2d = 6,708 Å) et sa mosaïcité ($\gamma \simeq 0,4 \pm 0,1°$) fixe la résolution intrinsèque du spectromètre à $0,5 \pm 0,1°$. Là encore, cette résolution est bien supérieure à l'ouverture angulaire de la source X.

Tout comme pour le WASP, 13 µm d'Aluminium entourent les IP et 50µm de Mylar sont placés sur la fente d'entrée du spectromètre pour protéger le cristal.

6.2.2 Le dispositif expérimental LULI/PICO 2000

6.2.2.1 Géométrie et lasers

Ces deux spectromètres ont été insérés dans l'enceinte de la salle 1 de LULI2000 pour permettre d'obtenir du signal diffracté ou diffusé en transmission de la cible de fer sur une large plage angulaire, à savoir entre 56° et 80° de l'axe « source X ». En plus de cela, un troisième spectromètre a été installé afin d'imager directement la source X et contrôler l'évolution de son émission tir à tir. Le dispositif global de cette expérience, réalisée à la fois en avril et en septembre 2012, est présenté de manière plus précise sur la figure 6.6.

Ce type d'expérience a nécessité, tout comme pour le XANES, l'utilisation des deux chaînes laser LULI2000 et PICO2000, toutes deux doublées en fréquence et travaillant ainsi à 527 nm. La chaîne LULI2000 a généré des impulsions de 1,5 ns avec des énergies variables pouvant dépasser 400J @ 2ω. Des lames de phases HPP Φ600 µm et Φ1 mm ont été utilisées pour disposer de taches focales de profil spatial plat et par conséquent d'un choc plan. L'intensité maximale disponible sur cible, proche de 10^{14} W/cm^2, est largement suffisante pour atteindre la phase liquide du fer

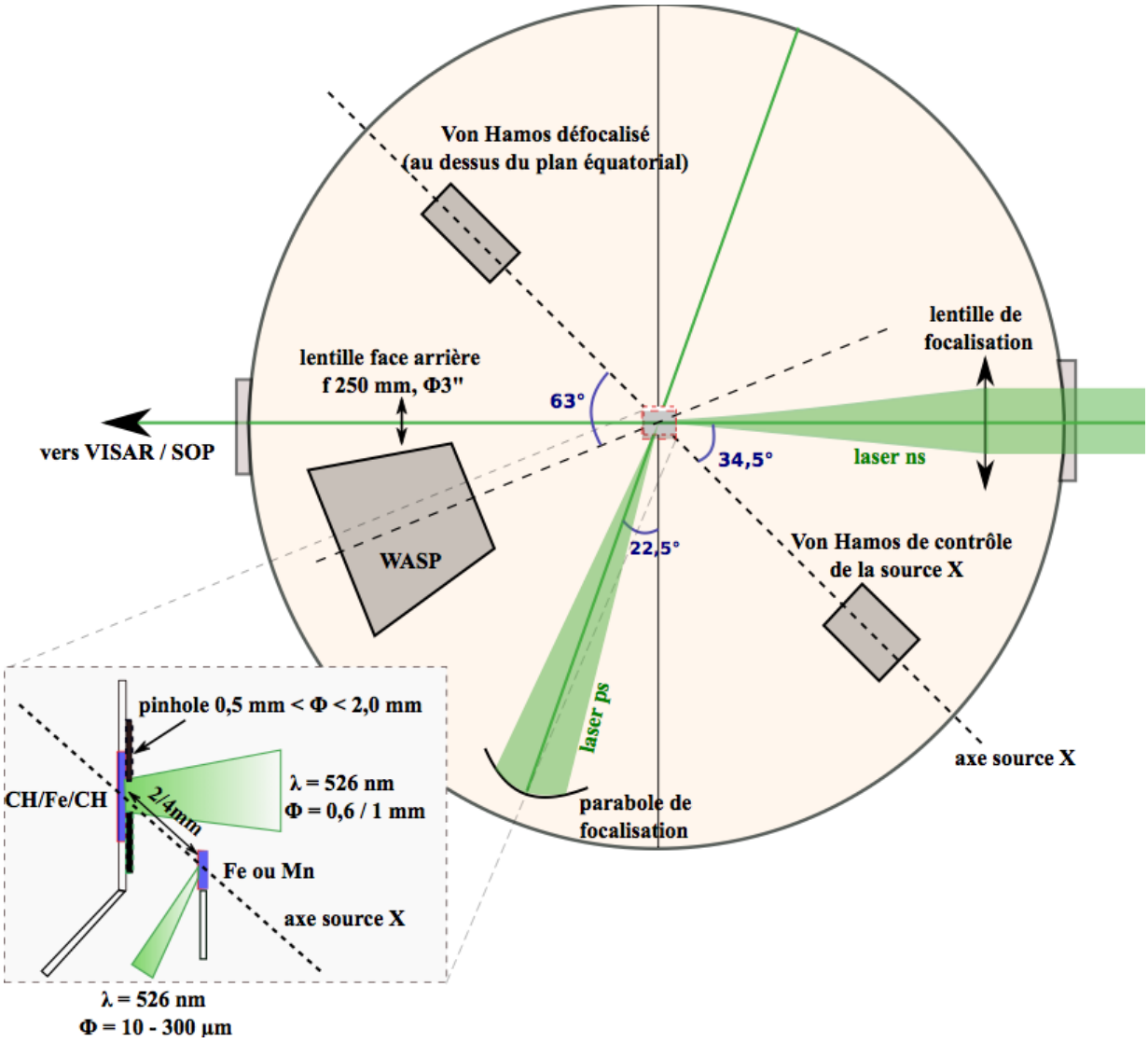


Figure 6.6: *Disposition des diagnostics dans l'enceinte d'expérience LULI/PICO 2000 pour les expériences de diffraction X en transmission.*

sous choc. La planéité du choc, ainsi que les conditions hydrodynamiques dans la cible principale comprimée, ont été mesurées classiquement à l'aide des diagnostics VISARs et SOP. A cause de l'encombrement des deux spectromètres en transmission, la première lentille utilisée est la même que celle décrite dans le chapitre 3 (ouverture F/3,3, Φ3", f250mm) et permet un grandissement proche de 12.

La chaîne PICO2000 délivre quant à elle des impulsions de 1,5 ps, entre 15 et 20J @ 2ω, et sa focalisation est variable. Elle permet, par l'interaction avec une cible secondaire de fer, de générer du rayonnement X Kα (et Kβ) quasi-monochromatique à 6,404 keV (respectivement à 7,057 keV) par les processus décrits dans la deuxième partie du chapitre 1. Notons que nous avons choisi le fer comme cible secondaire car son émission Kα se situe juste en dessous du flanc K du

fer, ce dernier y étant alors au maximum transparent (cf. figure 6.7). Et que nous avons également utilisé des cibles secondaires de manganèse ($E_{K_\alpha} = 5,899\,keV$; $E_{K_\beta} = 6,490\,keV$), à la fois pour calibrer en énergie les spectromètres et pour tester une autre source X, indépendante du matériau principal et éviter toute fausse interprétation pouvant avoir lieu à cause de la possible émission de la source principale choquée.

La géométrie des cibles est présentée au bas de la figure 6.6. Une pinhole est placée en face avant de la cible principale diffractante. Sa taille, variable entre 0,5 et 2 mm, associée à la distance entre les cibles principales et secondaires, elle aussi variable entre 2 et 4mm, définit l'ouverture angulaire de la source X. C'est cette ouverture, que l'on a fait varier de 5° et 20° en modifiant ces deux paramètres, et qui est par conséquent supérieure à la résolution intrinsèque des spectromètres, qui limite la résolution angulaire de ces expériences.

6.2.2.2 Les différentes cibles de fer testées

Au cours des deux campagnes expérimentales, différentes cibles ont été testées, avec différentes épaisseurs et propriétés des cristaux de fer.

Tout d'abord, l'épaisseur de fer choisie résulte d'un compromis. Elle doit être en effet suffisamment importante pour qu'un grand nombre de rayons X puisse être diffracté/diffusé, mais également suffisamment petite pour que le rayonnement ne soit pas entièrement absorbé par l'échantillon, les spectromètres X fonctionnant en transmission et non en réflexion. Nous avons estimé qu'au delà de la dizaine de microns, la transmission du fer devient trop faible (<50% @ 6 keV) et qu'il était alors nécessaire d'utiliser des cibles plus fines. Nous avons alors testé des cibles de 5 µm et de 10 µm de fer, toutes entourées de 4 µm de plastique en guise d'ablateur en face avant afin de prévenir tout risque de préchauffage par les rayons X, ainsi que de fenêtre en face arrière pour les diagnostics optiques.

De plus, contrairement à un système d'IP pouvant collecter du signal sur un large angle solide, les spectromètres utilisés ici ne permettent de récupérer du signal diffracté par la cible principale que dans une direction précise de l'espace. Pour être certain d'obtenir du signal dans ces deux spectromètres, il est alors nécessaire que les cibles de fer diffractent le rayonnement X incident de manière relativement homogène sur des cônes de diffraction et non dans des directions privilégiées . C'est le cas si le matériau est complètement polycristallin, c'est-à-dire constitué d'une multitude de petits cristaux de tailles et d'orientations variées. Chacun de ces microcristaux orientés favorablement crée ainsi un rayon diffracté formant un angle de 2θ avec l'axe d'émission du faisceau incident. L'ensemble des faisceaux réfléchis pour une même distance interréticulaire à l'intérieur des différents microcristaux forme alors un cône d'ouverture 2θ centré sur le faisceau de rayons X d'origine. L'intersection de ces cônes de diffraction avec un plan crée des anneaux circulaires centrés sur les orifices d'entrée et de sortie du faisceau incident, comme on peut le voir sur les diffractogrammes collectés de la figure 6.7. Ces diffractogrammes ont été collectés par le diffractomètre XCalibur S (Oxford diffraction) du laboratoire IMPMC à Jussieu composé d'un tube scellé à anode molybdène servant de source X et d'un détecteur de type CCD [1]. Le

fer 5 µm utilisé (a) est notamment bien polycristallin. Un tel polycristal, en principe, garantit donc de récupérer un signal puiqu'il diffracte du signal sur tout le cône. Par contre, si le nombre de microcristaux à l'intérieur de l'échantillon est insuffisant, le matériau n'est plus parfaitement polycristallin et les anneaux de diffraction apparaissent comme une série de points placés circulairement. C'est notamment le cas du fer 10 µm utilisé (b), qui a par exemple pu être laminé pendant son processus de fabrication. Dans ce dernier cas, le signal est plus important, mais peut se retrouver en dehors du détecteur. La probabilité de récupérer du signal sur au moins un des deux spectromètres est toutefois relativement importante.

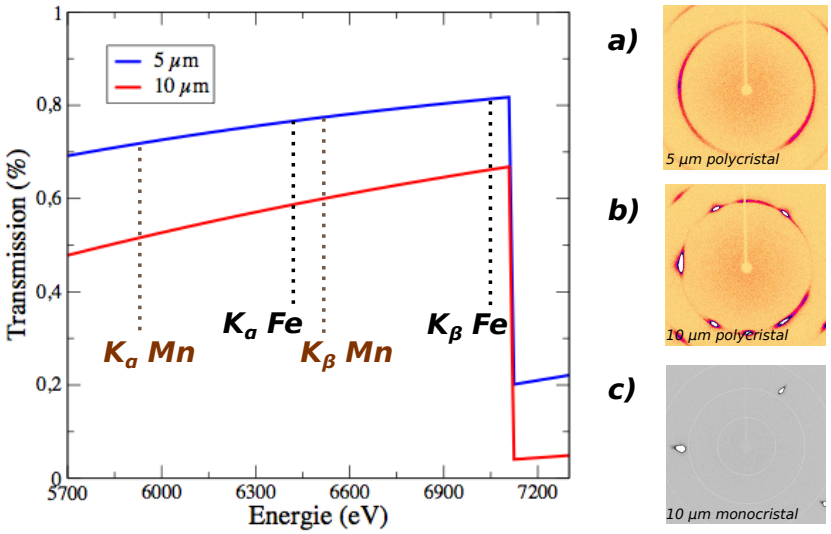


Figure 6.7: *A gauche : Transmission au rayonnement X des cibles de CH/Fe/CH pour les deux épaisseurs testées. A droite : diffractogrammes de ces cibles froides obtenus à l'aide d'un diffractomètre à rayons X de l'IMPMC. Les rayons X se diffractent sur les plans (011) et (002) de la phase α du fer sur deux cônes différents. Si le fer est parfaitement polycristallin, les X se diffractent dans un cône entier et on observe alors des anneaux de diffraction (a). S'il n'est pas parfaitement polycristallin (le fer a pu par exemple être laminé pendant son processus de fabrication), les X se diffractent alors sur des portions des cônes (b). En revanche, un monocristal ne diffractera des rayons X que dans certaines directions privilégiées de l'espace (c).*

Cependant, comme les photons diffractés par un matériau polycristallin se répartissent sur un cône, le nombre de photons diffractés dans une direction donnée, ici concrètement celle de chacun des spectromètres, est relativement faible comparé au nombre de photons diffractés par un unique cristal de taille identique. Pour une direction donnée, selon la structure du matériau et la nature de ses cristaux, ainsi que la résolution des détecteurs, cette différence peut atteindre un facteur $10^{4\text{-}5}$(communication privée d'après expérience à l'IMPMC). Nous verrons que dans ces expériences, nous avons été amenés à tester également du fer monocristallin (c), dont les directions de diffraction ont été préalablement orientées dans au moins un des spectromètres résolus angulairement. Les monocristaux de fer 10 µm auto-supportés et orientés (100) utilisés

dans cette expérience ont été fabriqués au département de physique et d'astronomie de l'Université d'Aarhus au Danemark.

6.2.3 Des résultats mitigés

6.2.3.1 Test de la diffraction X picoseconde sur du fer polycristallin

Afin d'être sûr de pouvoir récupérer du signal dans les spectromètres dans le cas du fer comprimé, nous nous sommes intéressés dans un premier temps au polycristal de fer, qui diffracte sur des anneaux de diffraction. Malheureusement, l'intégralité de nos efforts s'est soldée par un échec : aucun signal diffracté n'a pu être récupéré, ni par les spectromètres, ni par les IP placées tout autour de chacun de ces spectromètres, visibles sur la photo 6.8, et ce déjà dans le cas du fer froid, non choqué.

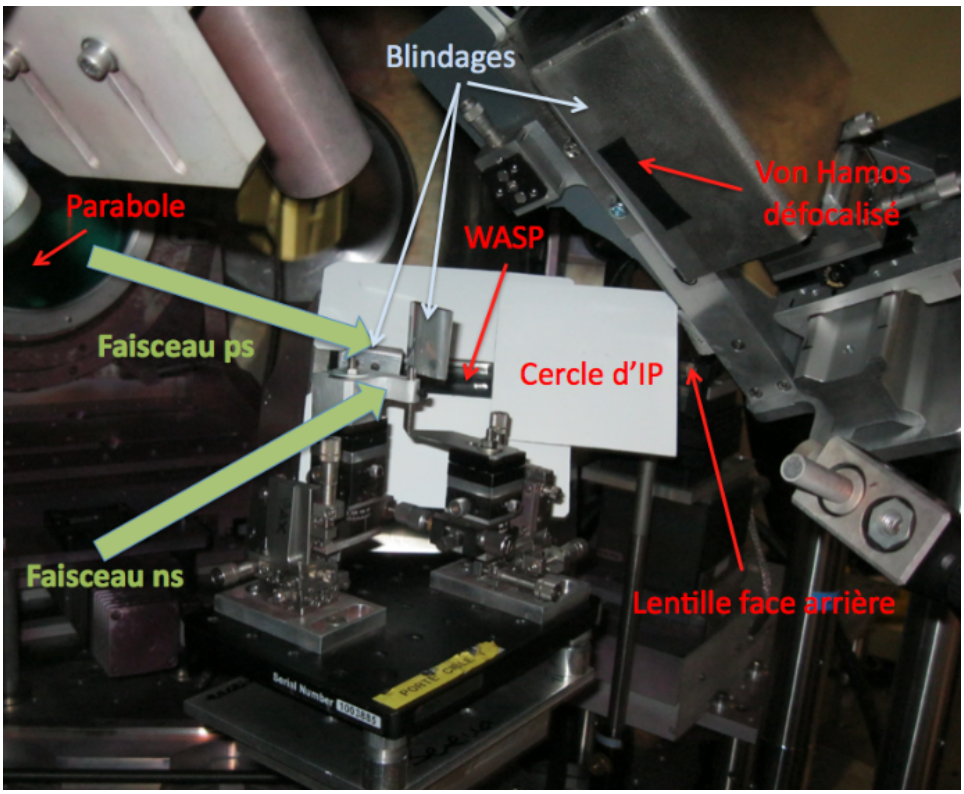


FIGURE 6.8: *Photo de l'enceinte de la salle 1 du laser LULI2000 illustrant la disposition des diagnostics, notamment des deux spectromètres ainsi que leurs blindages associés. Des blindages ont été ajoutés sur le porte-cible lui même et des IP rajoutées afin d'être certain que les anneaux de diffraction atteignent bien les fentes d'entrée des deux spectromètres.*

Dans toutes ces études, nous avons tenté de modifier différents paramètres relatifs à la fois à la source X, à la cible, au filtrage ainsi qu'au blindage. En ce qui concerne la source X, nous avons changé l'élément (Fe, Mn), mais aussi son intensité en modifiant la taille de la focalisation

du laser picoseconde (de 10 à 300 µm de diamètre de tache focale). A énergie identique (∼17J @ 2ω), la taille de la tache focale du laser picoseconde sur la cible secondaire, et donc l'intensité laser, permet notamment de sélectionner les raies d'émission ainsi que d'améliorer le contraste entre ces raies et le bruit ambiant, comme présenté sur la figure 6.9. Aux plus hautes intensités atteintes ici, soit proches de 10^{19} W/cm^2, l'émission Heα devient notamment importante et comparable en terme d'intensité au rayonnement Kα, du fait du chauffage en épaisseur de la cible par les électrons de reflux, comme cela a déjà été observé expérimentalement dans de précédentes études. Nous avons utilisé à la suite de ces tests une tache focale relativement grande, de l'ordre de la centaine de microns de diamètre, soit une intensité proche de 10^{17} W/cm^2, afin d'éliminer cette raie d'émission thermique et d'optimiser le contraste entre la raie d'émission Kα et le bruit de fond (gain d'un facteur supérieur à 3 sur le WASP) et ainsi améliorer la détection des rayons X à l'énergie correspondante. De plus, nous avons modifié la distance entre cette source et la cible de fer diffractante (de 2 à 4 mm). Concernant la cible, nous avons également modifié la taille de la pinhole placée devant la cible principale (de 0,5 à 2 mm), ces deux derniers paramètres faisant varier l'ouverture angulaire de la source X de 5° à 20° et par conséquent le nombre de photons traversant la cible de fer. Aussi, nous avons joué sur l'épaisseur de fer (des 5 µm initialement prévus jusqu'à 25 µm) et par conséquent sur le nombre d'atomes de fer diffractant. Enfin, nous avons modifié les épaisseurs de filtre d'aluminium et de cuivre sur les IP afin de favoriser la collection du rayonnement X à l'énergie de l'émission Kα par rapport au rayonnement X de plus faible énergie, et avons amélioré le blindage des spectromètres, notamment entre la cible et les cristaux de collection comme illustré sur la photo 6.8.

Cependant, et malgré la modification de ce nombre important de paramètres dans le but d'augmenter le ratio signal sur bruit, aucun signal diffracté du fer, même froid, n'est sorti du bruit. Il en va naturellement de même pour le signal diffusé par le fer liquide, ce dernier étant encore beaucoup moins intense. Pour cela, nous aurions alors besoin d'une source X monochromatique encore plus intense, qui n'est aujourd'hui pas aisée à produire avec un laser de puissance picoseconde, à l'instar des sources synchrotrons type XFEL ou des sources X créées avec les lasers nanosecondes comme nous le verrons dans la partie suivante. Dans notre cas, avec une énergie de 17 J @ 2ω et en considérant un taux de conversion K-α proche de 3.10^{-5} [148], nous pouvons estimer émettre entre 10^{11} et 10^{12} photons dans 4π stéradians. Pour un diamètre de pinhole de 2 mm, environ 8.10^9 photons traverseraient donc le fer si celui-ci est placé à une distance de 4 mm par rapport à la cible secondaire. Dans la suite de l'expérience, nous nous sommes résolus à utiliser des cibles de fer monocristallin qui permettent de concentrer l'énergie diffractée dans certaines directions privilégiées de l'espace.

6.2.3.2 La diffraction X du fer monocristallin

Comme mentionné dans la partie précédente, collecter du signal de diffraction du fer monocristallin avec ce type de dispositif expérimental, qui utilise des cristaux analyseurs et non de

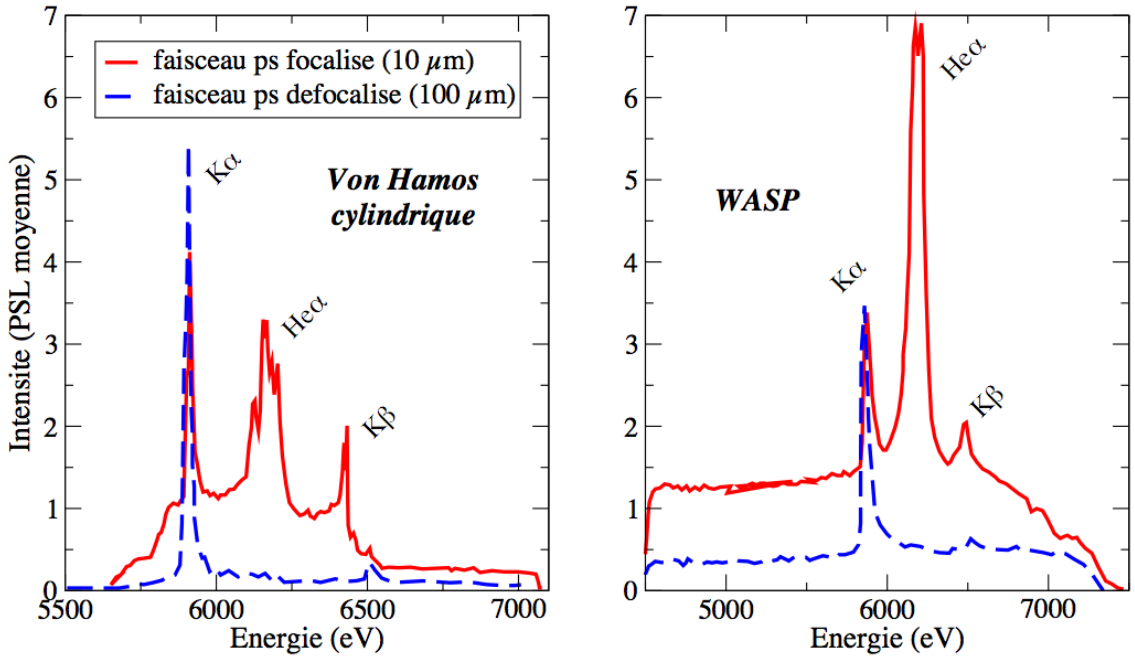


FIGURE 6.9: *Influence de la taille de la tâche focale du laser picoseconde, et donc de son intensité, sur le rayonnement X produit, ici par interaction avec une cible secondaire de manganèse. Une tache focale de 10 μm de diamètre correspond à une intensité proche de 10^{19} W/cm² sur cible tandis qu'une tache focale de 100 μm de diamètre correspond à une intensité proche de 10^{17} W/cm². Ce signal est récupéré, à gauche, par le spectromètre cylindrique Von Hamos et à droite par le spectromètre WASP.*

simples IP, est loin d'être chose aisée. Les monocristaux diffractant dans des directions privilégiées de l'espace, dans des spots de diffraction sur le cône présenté précédemment, il faut être capable d'orienter ces spots dans les fenêtres d'entrée des spectromètres en place. Une procédure bien spécifique a été adoptée au cours de cette nouvelle étude expérimentale et est explicitée ci-après.

En pratique et pour un gain de temps et de tirs laser non négligeable, il a été nécessaire dans un premier temps de pré-orienter chacune de ces cibles monocristallines à l'aide du diffractomètre XCalibur S. Les diffractogrammes obtenus présentant au maximum deux spots diffractés par le plan (011) du fer bcc présent dans la plage angulaire détectable par nos spectromètres (cf bas de la figure 6.7), nous avons pris le parti, par praticité, d'orienter le spot le plus intense vers la fenêtre d'entrée du spectromètre WASP.

Ensuite, afin d'être certain que le spot pré-orienté entre bien dans le spectromètre et est dispersé par le cristal HOPG, au minimum deux tirs laser ont été effectués pour chaque monocristal de fer : un premier tir sur du fer froid, en utilisant uniquement le faisceau PICO2000 générateur de source X afin de vérifier l'emplacement du spot pré-orienté ; un second tir en utilisant la combinaison des lasers LULI2000 et PICO2000 afin de sonder le fer choqué, en parallèle des diagnostics face arrière. Un tir supplémentaire a bien entendu été nécessaire dans le cas où le spot n'était pas parfaitement orienté dès le premier tir. Pour faciliter la détection de ce spot autour

de la fente d'entrée du spectromètre WASP, nous avons entouré la fenêtre d'IP, comme présenté précédemment sur la photo 6.8. De plus, du fait de la proximité des cibles diffractantes avec les cibles secondaires (entre 2 et 4 mm selon la configuration choisie), le plasma produit en face avant de cette dernière par son interaction avec le faisceau ps s'étend suffisamment pour ablater une partie de la cible principale dès le premier tir froid. Une protection supplémentaire a par conséquent été installé entre les deux cibles, constitué d'une centaine de microns de MYLAR, afin de limiter ce phénomène et pouvoir récupérer des monocristaux de fer intacts pour le second tir.

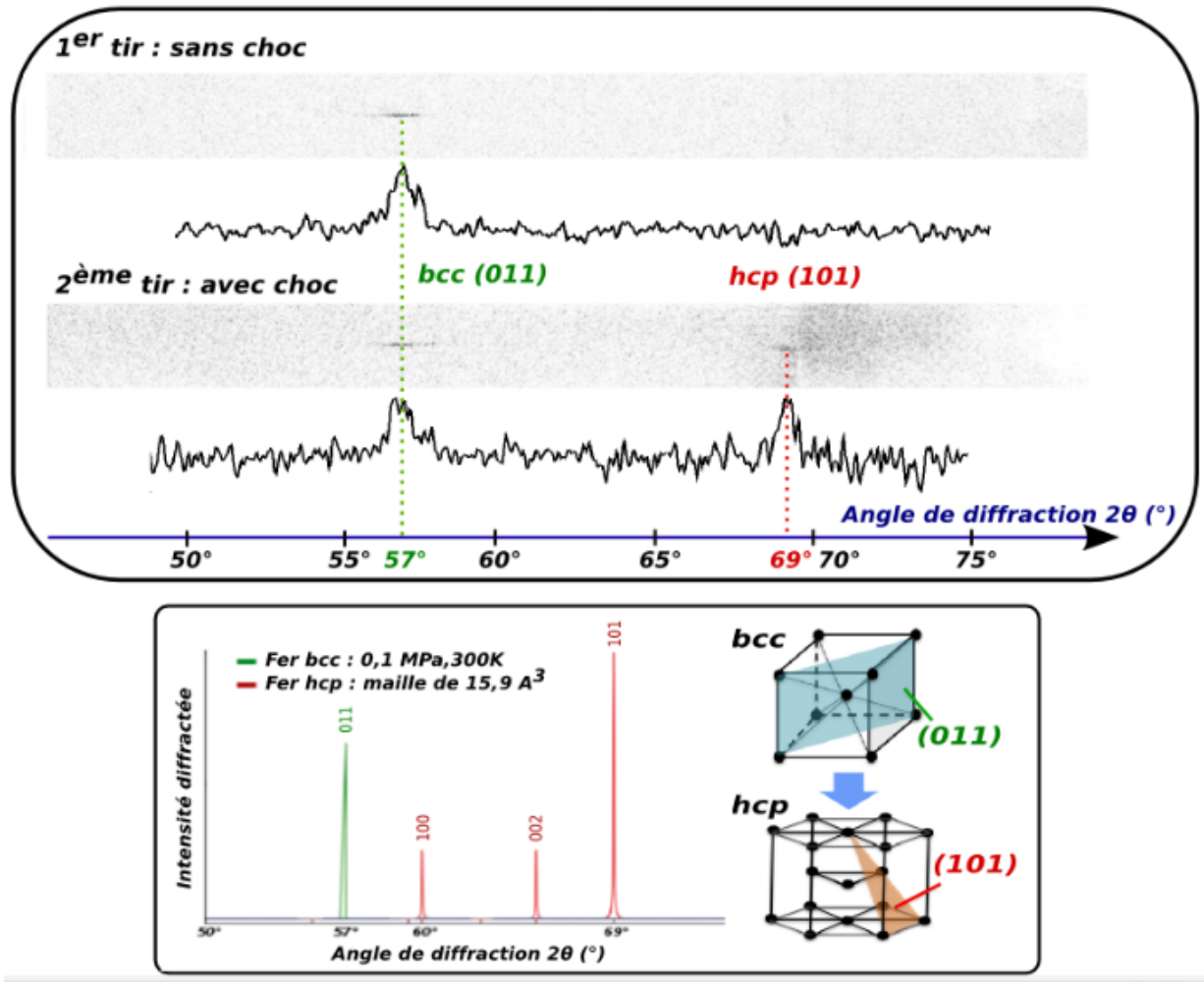


Figure 6.10: *En haut, zoom sur le signal brut et obtenu par le spectromètre WASP lors de deux tirs laser successifs sur un même monocristal de fer, les profils ayant été obtenus après soustraction du bruit. Lors du premier tir, le monocristal est orienté de sorte à ce que le spot de diffraction (011) du fer bcc froid entre dans la fente d'entrée du spectromètre et soit dispersé par le cristal HOPG. Lors du second tir, en plus de ce spot servant de calibration angulaire, du signal sort du bruit à un angle plus élevé, synonyme de phase solide hcp. Ce nouveau spot, identifié comme le pic (101) de cette phase, permet d'en déduire la compression de la maille de fer.*

Avec ce type de cible, nous n'avons eu aucun souci à repérer les spots de diffraction tant

sur le détecteur du spectromètre WASP que sur ceux placés autour de la fente d'entrée. Sans blindage adéquat, ces détecteurs ont toutefois été très vite saturés et impossibles à analyser lors des tirs utilisant la chaîne nanoseconde.

Avec la procédure explicitée ci-dessus et la dizaine de cibles dont nous disposions, une combinaison de deux tirs successifs sur un même monocristal de fer a donné un résultat très intéressant. Le manque de reproductibilité de cette expérience est peut être dû à la source X, qui n'a pas pu être bien monitorée tir à tir, point qui devra être nécessairement corrigé lors des futures expériences. Ce résultat est présenté sur la figure 6.10. Lors d'un premier tir sur ce monocristal froid, le signal de diffraction correspondant au plan (011) de la phase bcc du fer est clairement visible sur le détecteur du spectromètre WASP. Connaissant la phase du fer ainsi que la longueur d'onde de la sonde X (ici 6,4 keV correspondant à la raie Kα du fer), ce signal permet notamment de fournir une origine angulaire propre, soit 57°, la plage angulaire totale de 34° étant quant à elle connue et estimée à ±1° de par la géométrie du spectromètre. Lors du second tir, la cible principale de fer monocristallin est choquée à l'aide du faisceau nanoseconde, d'énergie 78J à 2ω et de tache focale proche de 700 µm de diamètre, après une légère défocalisation de la lame de phase de 600 µm utilisée dans cette expérience, nécessaire à la suppression de tout point chaud (cf. chapitre 3). Un deuxième spot apparait alors en plus du premier à des angles plus élevés, soit à 69±0,3°, synonyme de l'apparition d'une nouvelle phase solide. Notons que du bruit important provenant directement de la source X reste toutefois toujours présent sur l'intégralité des tirs en-deçà de 50° et au-delà de 70°, ceci malgré le bouclier mis en place autour de cette dernière, et qu'il ne peut être en aucun cas confondu avec du signal diffusé par du liquide.

La conservation du signal de diffraction de la phase bcc du fer froid peut tout d'abord s'expliquer facilement. La taille de la zone choquée est en effet bien inférieure à la zone sondée, définie par la taille de la pinhole, ici de 1 mm de diamètre. Une partie du fer sondé par le rayonnement X est par conséquent non choqué. Ce signal est de plus intéressant car il permet une nouvelle calibration angulaire avec une nouvelle source X. Quant au nouveau signal, il ne peut provenir que de la diffraction des rayons X sur le plan (101) de la phase hcp du fer. En effet, pour que la diffraction sur le plan (002) atteigne un tel angle, soit 69°, et ce pour tout rapport de maille c/a compris entre 1,6 et 1,7 [80, 195, 93], il serait nécessaire que la densité du fer atteigne la valeur de 13,75 g/cm3, soit une pression supérieure 465 GPa le long de l'Hugoniot. Or, dans ces conditions, nous avons vu dans le chapitre précédent que le fer se trouve sans aucun doute possible dans un état liquide. Dans un tel cas, aucun pic de diffraction ne pourrait par conséquent être mesuré.

Grace à la simple mesure de cet angle de diffraction, et en considérant un rapport de maille c/a hcp de 1,61 conservé [80], puisqu'impossible à prédire avec un seul pic de diffraction de cette phase, nous pouvons en déduire le volume de la maille élémentaire de la phase hcp du fer, soit $15,64 \pm 0,17$ Å^3, ainsi que la densité du fer correspondante, $11,86 \pm 0,12\ g/cm^3$. Sur la dernière Hugoniot du fer présentée dans le chapitre précédent, cette valeur correspond à une compression de $176 \pm 12\ GPa$. Bien que les conditions ne soient pas aussi homogènes dans toute l'épaisseur

du monocristal de fer que ce qui a été présenté dans les expériences précédentes, ceci en partie dû à son épaisseur importante de 10 µm ainsi qu'à la grande différence d'impédance entre le plastique et le fer, cette valeur est en bon accord avec les mesures des diagnostics face arrière et les simulations hydrodynamiques réalisées dans les conditions laser de l'expérience. Un exemple de ces dernières, réalisé à une intensité numérique de 9.10^{12} W/cm^2, est présenté sur la figure 6.11, le fer choqué ayant été sondé lors du débouché du choc dans la dernière couche de plastique, soit une nanoseconde exactement après que le maximum de l'impulsion nanoseconde ait frappé la cible.

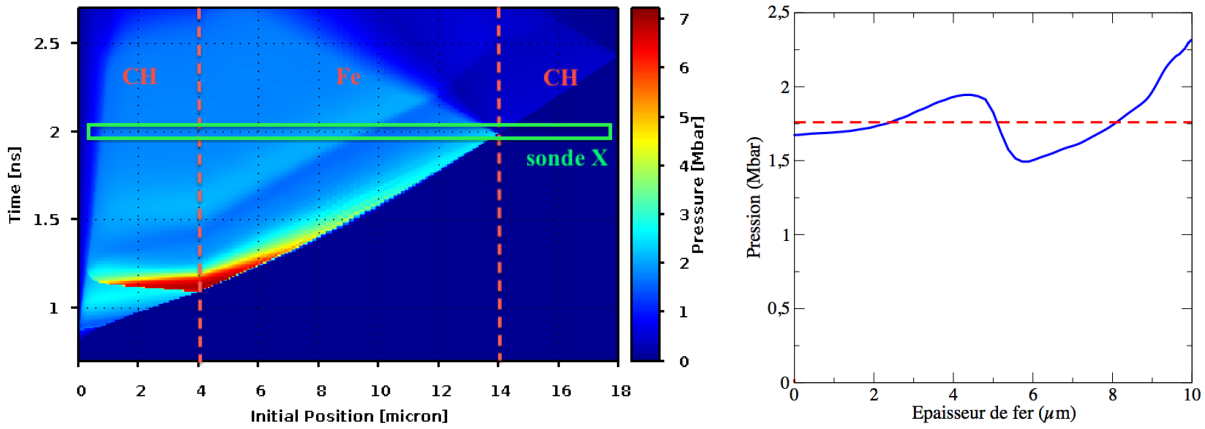


Figure 6.11: *A gauche, la simulation hydrodynamique dans des conditions laser correspondant à celles de l'expérience, soit réalisée à une intensité numérique de 9.10^{12} W/cm^2, illustre le passage de l'onde de choc dans le monocristal de fer de 10 µm d'épaisseur entouré de ses deux couches de plastique de 4 µm. Le faisceau PICO2000 est envoyé lorsque le choc débouche dans la dernière épaisseur de plastique. A droite, une coupe sur les 10 µm de fer représente la pression à l'intérieur du monocristal à ce moment précis. La valeur de cette pression, bien qu'inhomogène, est compatible avec le signal de diffraction collecté par le spectromètre WASP.*

6.2.3.3 Des questions encore sans réponse...

Le résultat présenté ci-dessus constitue un premier résultat de diffraction X résolue à la picoseconde sur une installation laser de puissance. Il engendre cependant deux questions importantes, qui restent encore aujourd'hui sans réponse et nécessiteraient d'être approfondies.

La première d'entre elle concerne la monocristallinité du fer à 176 GPa. En effet, si du signal a pu être détecté, c'est que celui-ci a été diffracté par un matériau à caractère monocristallin, puisque nous avons montré qu'un polycristal de fer parfait (5 µm, cf. photo 6.7) voire partiel (10 µm) ne diffractait par suffisamment de rayons X pour que ces derniers soient détectés par notre dispositif expérimental. Or, cette constatation contredit en partie certaines expériences de compression par choc et certains calculs, tous deux réalisés par Hawreliak et al. [78]. Ces études, qui s'intéressent au passage de la phase α du fer à sa phase ε en compression dynamique, montrent que ce changement de phase pourrait se réaliser dans quatre directions de l'espace de manière

équiprobable et que, par conséquent, un matériau à la base monocristallin deviendrait obligatoirement polycristallin. Un caractère monocristallin conservé due à une compression uniaxiale pourrait toutefois expliquer notre cas. Une étude sur l'intégralité du cône de diffraction permettrait d'approfondir ce point, malheureusement impossible à réaliser avec nos spectromètres.

La seconde interrogation concerne la direction de diffraction. Si du signal diffracté par du fer comprimé hcp a été détecté par le spectromètre, c'est bien parce que son spot de diffraction admettait la même direction que celui du fer froid bcc, à la divergence du faisceau d'X près. Or, il n'y a aucune raison connue pour que les plans du fer bcc (011) et hcp (101) diffractent dans la même direction. A-t-on eu de la chance d'observer un tel résultat ? Et cela expliquerait-il la difficulté de reproduire ce résultat, sachant qu'une petite dizaine d'autres tirs ont été effectués sans succès ? La divergence du faisceau d'X pourrait-elle expliquer à elle seule cette observation ? Là encore, une étude sur l'intégralité du cône de diffraction, très difficile à réaliser à de telles pressions, s'avèrerait essentielle pour répondre à cette question, accompagnée d'un contrôle plus approfondi de la source X.

6.3 La diffraction X nanoseconde du fer

En parallèle à ces nouvelles expériences de diffraction picoseconde à l'aide de lasers de puissance, nous avons poursuivi les recherches sur la diffraction X en régime nanoseconde sur ce même type d'installation. Pour cela, nous avons eu l'occasion de pouvoir mener deux séries d'une petite dizaine de tirs (en décembre 2012 et juillet 2013) sur l'installation laser GEKKO XII de l'*Institute of Laser Engineering* de l'université d'Osaka. Ces études ont été réalisées en collaboration avec l'équipe présente sur place du professeur Norimasa Osaki, et notamment avec deux de ses étudiants, Hiroyuki Uranishi et Yoshihiko Kondo.

6.3.1 Le dispositif expérimental GEKKO XII

6.3.1.1 Le spectromètre Von Hamos cylindrique

Le concept du spectromètre Von Hamos à cristal cylindrique défocalisé, utilisé sur l'installation LULI2000 et présenté dans la section précédente, a été transposé sur l'installation GEKKO XII. Au cours de cette thèse, un autre spectromètre a ainsi été conçu à partir du même cristal, réalisé au LULI et transporté au Japon afin de tester la diffraction nanoseconde avec un tel dispositif.

En plus des caractéristiques laser en elles-même, la principale différence entre les deux installations réside dans la taille et l'agencement de leur chambre d'expérience. L'enceinte expérimentale japonaise ne possède en effet aucun support interne permettant de maintenir, fixer et aligner à la main les diagnostics comme c'est le cas de l'enceinte LULI2000. Les diagnostics doivent alors être insérés par les ports externes et maintenus à la distance adéquate du centre chambre à l'aide de bras solidaires à la paroi de la chambre expérimentale, comme présenté sur

la figure 6.12. Les principaux inconvénients d'un tel système proviennent principalement de la taille du diagnostic, dont le diamètre doit être suffisamment réduit pour pouvoir passer à travers l'un des ports de la chambre, de l'alignement, compliqué à effectuer puisque impossible à réaliser directement dans la chambre, ainsi que de la récupération des IP, qui doit pouvoir se faire tout en maintenant le vide dans l'enceinte expérimentale. Le pompage d'une telle enceinte nécessite en effet une heure environ, contrairement au quart d'heure nécessaire sur LULI2000, et ne peut donc pas être effectué entre chaque tir. Comme présenté sur la figure 6.12, le compartiment à IP peut être retiré et replacé entre chaque tir sans casser le vide à l'aide d'un système de robinet vanne.

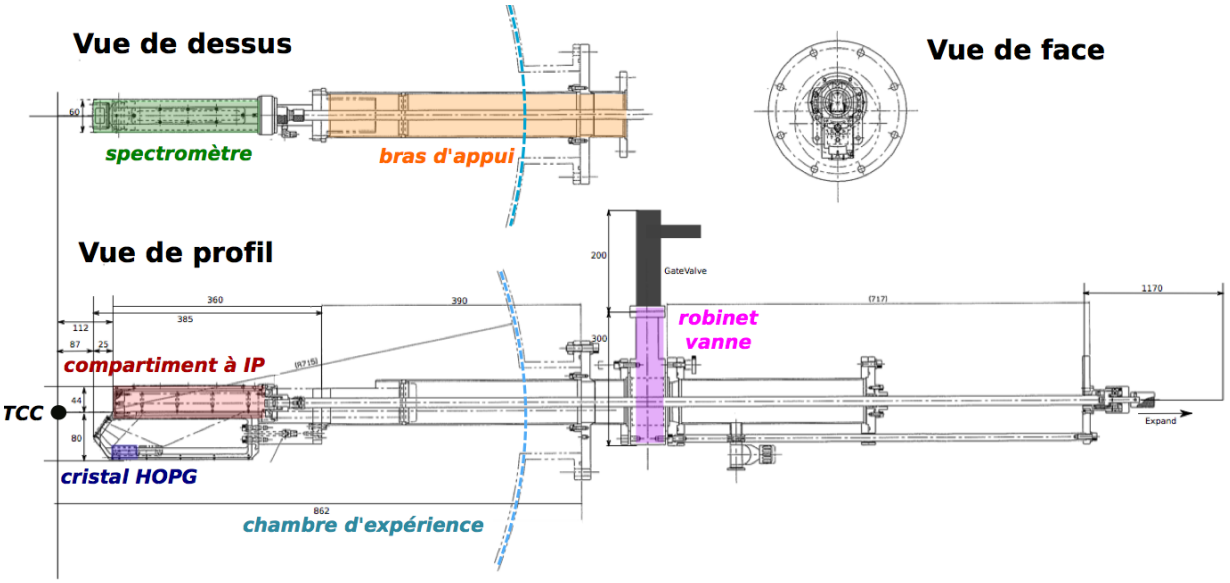


Figure 6.12: *Plan de montage du spectromètre cylindrique dans l'enceinte à vide de GEKKO XII*

Cet agencement possède toutefois des avantages. Plus d'espace libre peut en effet être alloué aux diagnostics et, ce qui nous intéresse particulièrement, la distance de travail peut consécutivement être choisie assez librement. Ainsi, le cristal cylindrique HOPG peut être utilisé à son premier comme à son second ordre. Après avoir testé sans succès ce spectromètre au second ordre afin de récupérer du signal diffracté en transmission lors d'une première campagne, nous l'avons ensuite utilisé à son premier ordre, cette fois-ci en réflexion. Le dispositif expérimental ainsi que les résultats de cette expérience sont présentés ci-après.

6.3.1.2 Dispositif expérimental, cibles et caractéristiques laser

Le schéma simplifié du dispositif expérimental adopté pour tester la diffraction X en réflexion est représenté sur la figure 6.13. L'ordre du cristal ainsi que la taille limitée du détecteur fixe la plage angulaire à 24°, centrée autour de 60°. De plus, sans porte-cible fixe à l'intérieur de l'enceinte, les cibles principales et secondaires doivent être maintenues sur un même support. Celui-ci, pré-fabriqué à l'aide d'un laser de découpe, est constitué d'une centaine de microns d'or

et a été judicieusement dimensionné afin de protéger le spectromètre de tout rayonnement X direct, c'est-à-dire pouvant ne pas provenir de la diffraction des rayons X par la cible principale mais directement de la source X elle-même. Deux trous de 200 µm de diamètre sont découpés dans ce bouclier, entre la cible principale et la cible secondaire, et définissent l'ouverture angulaire de la source X, soit de 3°.

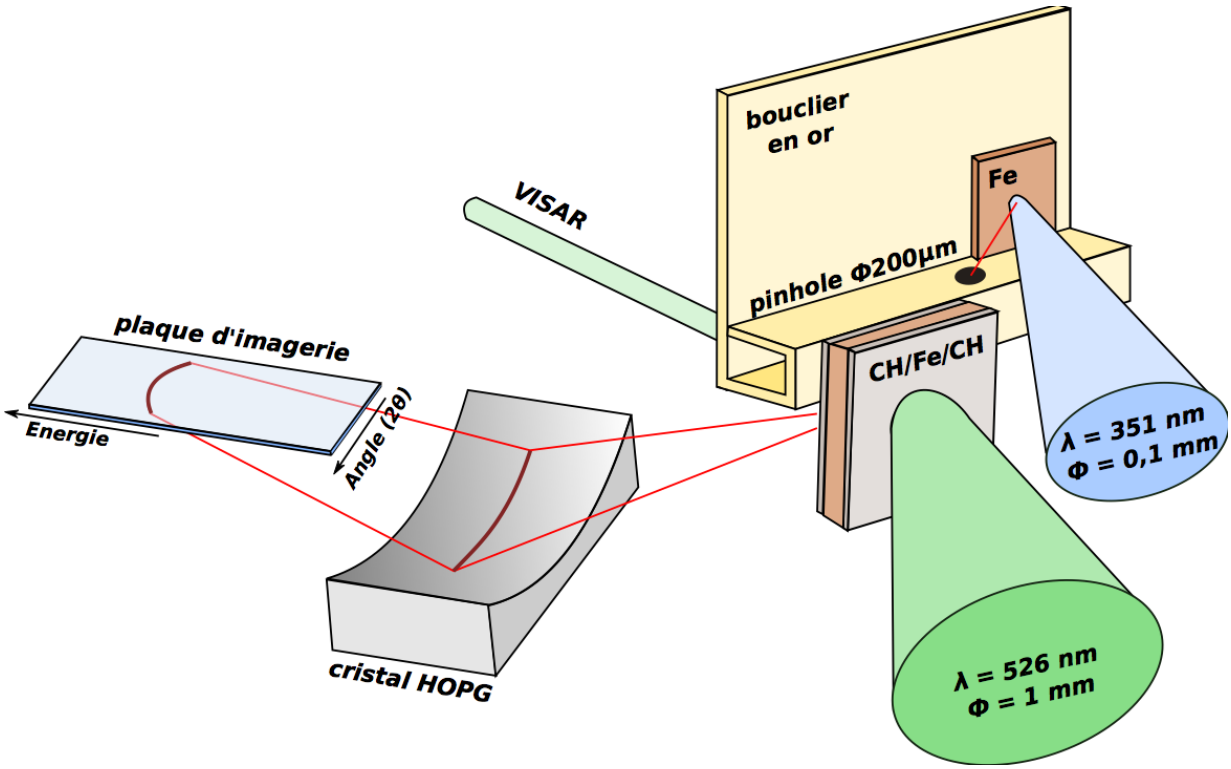


FIGURE 6.13: *Disposition des diagnostics dans l'enceinte d'expérience GEKKO XII pour les expériences de diffraction X en réflexion. La taille de l'enceinte permet d'utiliser le cristal cylindrique HOPG au premier ordre et de collecter du signal diffracté sur une plage angulaire de 24°. La diffraction se faisant en face arrière de la cible principale, l'épaisseur de cette dernière, associée à un délai entre la sonde et la pompe bien choisi, permet de sonder le fer dans un état choqué relativement homogène, même avec une sonde de durée proche de 1,6 ns. Les protections entourant le cristal et le protégeant des radiations provenant du laser de compression ne sont pas représentées ici par souci de clarté.*

La cible secondaire est constituée d'une simple feuille de fer de 25 µm d'épaisseur. Son interaction avec neuf des douze faisceaux du laser GEKKO XII, triplés en fréquence ($\lambda = 351nm$), de durée temporelle 2,5 ns, d'énergie moyenne 800 J @ω, soit en moyenne 125 J @3ω, et focalisés sur un diamètre de 100 µm, engendrant alors une intensité totale proche de 10^{16} W/cm^2, permet de générer de l'émission Heα intense à 6,7 keV. La durée de cette émission X, mesurée lors de chaque tir à l'aide d'une caméra à balayage de fente, est légèrement plus courte que la durée des impulsions laser, soit typiquement $1,6 \pm 0,2$ ns à mi-hauteur du signal émis. La source X est de plus imagée à l'aide d'une caméra sténopée.

La cible principale est quant à elle constituée de 20 µm de fer polycristallin entouré de deux couches de plastique d'épaisseurs 4 µm. Elle peut être choquée à l'aide d'un, de deux ou de trois des faisceaux restants, doublés en fréquence ($\lambda = 526nm$), de tache focale 1 mm plane grâce à des lames de phase HPP. Avec une énergie maximum proche de 200 J @2ω par faisceau, nous pouvons faire varier l'intensité sur cette cible sur la plage $10^{12\text{-}13}$ W/cm^2. La planéité du choc ainsi que les conditions hydrodynamiques atteintes sont contrôlées et mesurées à l'aide des diagnostics optiques classiques en face arrière de la cible diffractante, VISARs et SOP, et des simulations hydrodynamiques associées.

Comme le spectromètre collecte dans ce cas le rayonnement X diffracté en réflexion de la cible principale, le choix de l'épaisseur de fer est moins contraignant que pour la diffraction en transmission. En effet, dans cette configuration, du fait de l'absorption des rayons X sur un aller-retour par la cible de fer, les rayons X diffractés par les quelques premiers microns seront en majorité collectés par le cristal analyseur (cf. figure 6.14). Bien sûr, le signal de diffraction collecté provient de l'intégralité de l'épaisseur de fer et cela a été pris en compte lors de l'analyse, comme nous le verrons ci-dessous, en pondérant les différentes couches atomiques du coefficient d'absorption calculé sur un aller-retour dans l'échantillon. De plus, nous avons choisi de collecter le signal diffracté par la partie arrière de la cible de fer, c'est-à-dire opposée au laser de pompe, afin de tirer avantage de cette dernière propriété et de s'affranchir de la mauvaise résolution temporelle de cette expérience. Effectivement, nous avons vu précédemment que dans ce type d'expérience dynamique, une résolution temporelle supérieure à quelques centaines de picosecondes ne permettait pas de sonder des conditions parfaitement homogènes et pouvait intégrer un grand nombre d'états thermodynamiques. Ici, le choix de l'épaisseur de la cible de fer diffractante, associé à un délai adéquat entre la sonde et la pompe, permet de sonder ce matériau dans un état choqué relativement homogène, même avec une sonde de durée de 1,5 ns. La figure 6.14 en est l'illustration parfaite : avec une épaisseur suffisamment grande, le faisceau d'X se diffracte sur du fer froid pas encore perturbé par le choc dans un premier temps, puis sur du fer choqué, de manière relativement homogène. Intégré temporellement et spatialement, le signal diffracté devrait alors comprendre obligatoirement deux composantes : l'une provenant du fer bcc froid, l'autre du fer choqué. La figure de droite représentant les coupes de pression à différents instants pendant la durée de la sonde permet de se rendre compte de l'homogénéité et par conséquent de l'écart type des pressions mesurées dans le fer pendant 1,5 ns sur toute l'épaisseur de la cible : mis à part un pic de pression en amont, qui sera en grande majorité absorbé par la cible de fer elle-même, la pression reste relativement homogène compte tenu de la durée très importante de la sonde. Dans cet exemple, la pression moyenne est estimée à 107 GPa et l'écart type à 7 GPa, en intégrant à la fois temporellement et spatialement la zone sondée de l'échantillon et en tenant compte de l'absorption du fer calculée sur un aller-retour dans la cible.

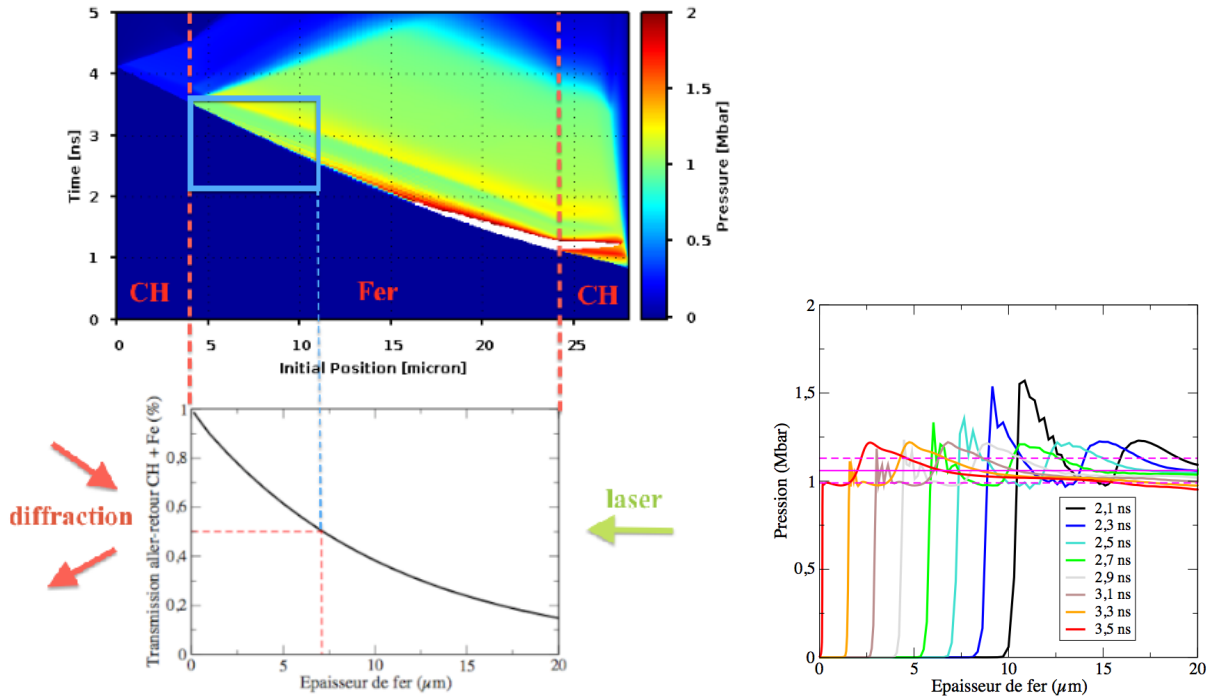


FIGURE 6.14: *La diffraction par réflexion en face arrière de la cible permet de s'affranchir de la résolution temporelle nanoseconde de la sonde. La sonde est envoyée 1,1 ns après l'impulsion permettant de créer le choc dans la cible principale de fer, ici à 1ns. L'encadré bleu définit la zone temporelle et spatiale du fer majoritairement sondée par les rayons X, compte tenu de l'absorption de ces derniers en un aller-retour, dont la courbe est présentée en dessous. Dans l'analyse, pour plus de précision, la diffraction sur l'intégralité de l'épaisseur de fer a été prise en compte. Le fer sondé est donc en partie froid, et en partie choqué, de manière homogène, ici atteignant en moyenne* 106 ± 7 *GPa, l'incertitude correspondant à l'écart type des pressions atteintes dans les 20 µm de fer choqué pendant le temps de sonde de 1,5 ns. Cette simulation a été réalisée avec les caractéristiques de l'impulsion du laser GEKKO XII et une intensité de* 5.10^{12} W/cm^2.

6.3.2 Des premiers résultats intéressants en réflexion

6.3.2.1 Présentation des résultats

Trois tirs laser ont été effectués dans cette configuration. L'ensemble des résultats bruts du spectromètre résolu angulairement est représenté sur la figure 6.15 de gauche. Comme attendu d'après les précédents calculs géométriques présentés à la figure 6.5, le cristal utilisé à son premier ordre induit des aberrations sphériques : pour une même énergie, le rayonnement X se disperse angulairement sur une courbe et non sur une droite. Après correction de ces aberrations géométriques par un simple changement de repère s'appuyant sur ces calculs, le profil du signal diffracté selon les différents angles est présenté à droite de cette même figure.

Le premier des trois tirs a été effectué sans choc laser. Il permet de vérifier, en plus du bon fonctionnement de ce diagnostic et la possibilité de récupérer du signal diffracté par un

polycristal, que la géométrie du bouclier d'or choisie soit suffisamment adéquate pour qu'aucun signal parasite ne puisse venir perturber la détection de signal diffracté aux plus grands angles. Ce signal, pouvant par exemple provenir directement de la source X, pourrait malencontreusement engendrer de mauvaises interprétations. La courbe bleue, coupe angulaire du signal récupéré à 6,7 keV, est déjà preuve que le dispositif mis en place permet bien de récupérer du signal diffracté par du fer froid polycristallin, bien supérieur au bruit de fond. La largeur du pic, de 3,1° à mi-hauteur, est en bon accord avec la résolution angulaire de 3° de ce spectromètre. La calibration angulaire absolue a été effectuée avec le maximum de ce signal en considérant que la diffraction des X sur le plan (011) du fer bcc froid s'effectue à un angle de 54,4° à l'énergie de l'émission Heα du fer. De plus, aucun signal parasite ne semble sortir du bruit aux plus grands angles, c'est-à-dire au delà du signal diffracté par le fer froid.

Une fois ce premier tir effectué, nous avons eu l'occasion de réaliser deux autres tirs, en incluant les faisceaux permettant de comprimer le fer polycristallin. Le premier de ces deux tirs a été réalisé en utilisant un unique faisceau pompe, d'énergie proche de 180 J @2ω et le second avec deux faisceaux pompes, soit avec une énergie totale estimée à 300 J @2ω. Les diagnostics VISARs, analysés par Yoshihiko Kondo, ont permis d'estimer la pression induite par le choc dans la partie arrière du fer sondée par le rayonnement X à 10% près, à 100±10 GPa dans le premier cas, et de 170±17 GPa dans le second. Les résultats bruts, tout comme les coupes angulaires, sont également présentés sur la figure 6.15 et comparés aux résultats de la diffraction du fer froid, en orange (pour une pression estimée de 100 GPa) et en rouge (pour une pression proche de 170 GPa).

6.3.2.2 Interprétation et discussion

Discutons alors les résultats obtenus lors de ces deux tirs.

Il est à noter dans un premier temps la présence importante du signal provenant de la diffraction sur le plan (011) de la phase bcc du fer. Ceci n'est pas dû, comme ce fut le cas lors de l'expérience de diffraction picoseconde, à une zone sondée (200 µm de diamètre) plus grande que la zone choquée (1 mm de diamètre), mais bel et bien à la technique pompe-sonde explicitée dans la section précédente : dans un premier temps, avant que le choc n'atteigne la partie arrière de la cible de fer, seul le fer froid est sondé. Ceci est confirmé par le rapport des pics de diffraction à 54,4° : lorsque la cible est choquée, l'intensité de ce pic est plus faible puisque le signal intègre temporellement à la fois de la diffraction par le matériau froid et par le matériau choqué et comprimé. De plus, l'intensité de ce pic est également légèrement différente selon que la pression induite par le choc soit de 100 ou 170 GPa. En effet, la vitesse du choc étant plus importante dans ce dernier cas, le rayonnement X intègre plus rapidement du fer comprimé et, par conséquent, moins de fer froid bcc.

Dans un second temps, sur la plage angulaire [58°-62°] et à cette énergie de 6,7 keV, la phase comprimée du fer hcp peut être caractérisée, comme nous l'avons déjà vu dans l'expérience précédente, par trois raies de diffraction, correspondant aux plans (100), (002) et (101). Ces pics

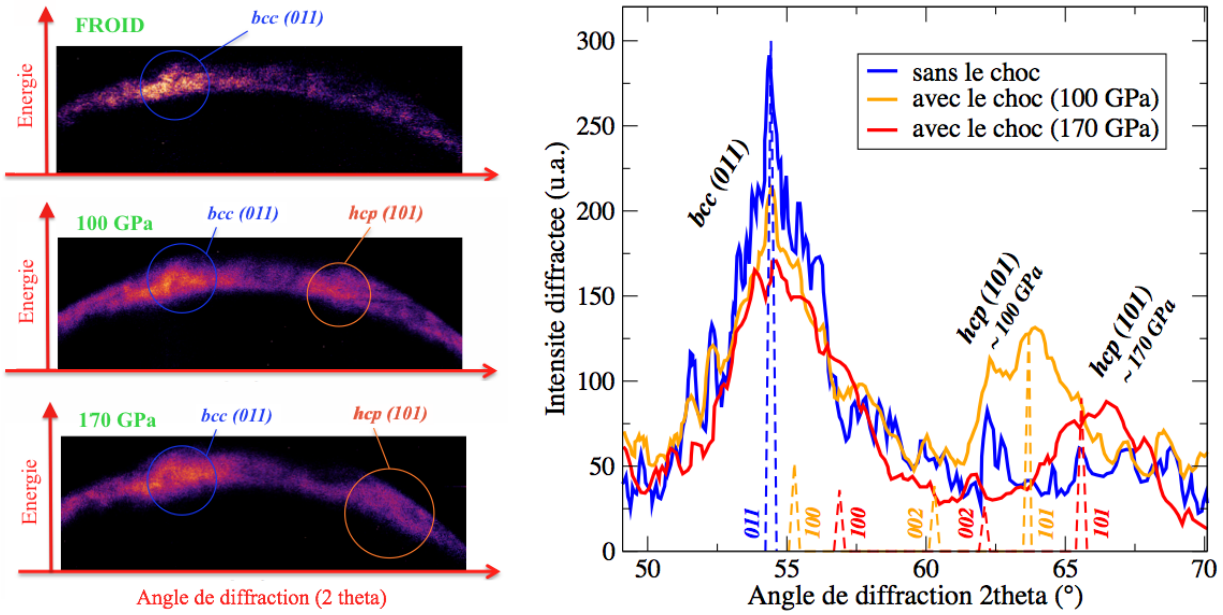


FIGURE 6.15: *A gauche, les diffractogrammes bruts collectés en réflexion par le spectromètre Von Hamos cylindrique défocalisé. Le cristal utilisé à son premier ordre induit des aberrations sphériques comme présenté précédemment sur la figure 6.5, corrigées lors de l'analyse. Le signal diffracté par le fer froid bcc est bien présent et majoritaire sur l'ensemble des trois tirs et permet la calibration absolue du spectromètre angulaire. Un signal de diffraction apparait nettement aux grands angles lorsque le fer est choqué, d'autant plus grands que la pression induite est importante. Ce signal, caractéristique du pic hcp (101), permet d'identifier un changement de phase aux hautes pressions. Les pics de diffraction du fer hcp calculés aux pressions déduites de l'analyse des VISARs sont représentés en pointillés et normalisés en hauteur au signal expérimental.*

de diffraction du fer hcp calculés aux pressions déduites de l'analyse des diagnostics VISAR sont représentés en pointillés, rapport compris, sur la figure 6.15 et normalisés en hauteur au signal expérimental. La première de ces raies, soit celle correspondant au plan de diffraction (100), est cependant trop faible et surtout trop proche angulairement du pic de diffraction du plan (011) du fer froid pour y être détectée. Elle semble toutefois avoir un petit effet sur le spectre à 57,0° dans le cas de la maille de fer la plus comprimée, soit dans le cas où cette raie est la plus éloignée du signal à 54,4°. A l'inverse, le pic le plus externe, soit celui correspondant au plan de diffraction (101) est largement visible sur les deux spectres du fer choqué et permet d'identifier formellement le changement de phase du fer. Dans les deux cas, sa largeur à mi-hauteur correspond à la résolution angulaire du spectromètre. Enfin, et bien qu'il puisse être supposé présent, le dernier pic correspondant au plan (002) ne semble pas sortir du bruit et ne peut pas être clairement identifié. Mais ceci n'a rien d'étonnant au regard du rapport des raies. De plus, il est connu par les expériences synchrotron que ce pic disparait du signal de diffraction lorsque l'on comprime du fer polycristallin de manière statique, à cause du réagencement de son plan de diffraction correspondant dans l'axe de compression. Ce phénomène pourrait également

être reproduit ici.

Là encore, seul le signal diffracté correspondant au plan (101) peut donc permettre de caractériser la phase comprimée, par comparaison aux estimations. Ces dernières ont donc été réalisées, comme ce fut le cas précédemment, en considérant un rapport de maille c/a de la phase hcp du fer constant, égal à 1,61. A 100 GPa, soit pour une densité de 10,90 g/cm^3 sur la dernière Hugoniot à notre disposition, le volume correspondant est de 17,01 Å^3 et les paramètres de mailles a et c valent respectivement 2,307 et 3,691 Å. A 170 GPa, soit pour une densité de 11,80 g/cm^3, le volume correspondant est de 15,72 Å^3 et les paramètres de mailles a et c valent respectivement 2,247 et 3,595 Å.

A 100 GPa, pression mesurée en face arrière du fer par les diagnostics VISARs, les estimations semblent en parfait accord avec l'expérience : cette dernière présente en effet, tout comme le calcul, un pic de diffraction à 63,7±0,2°. Pour retrouver cette pression en face arrière du fer, la simulation numérique a été réalisée avec une intensité numérique de 5.10^{12} W/cm^3, bien cohérente avec les caractéristiques laser exposées précédemment. Dans ce cas, et comme déjà présenté sur la figure 6.14, la partie du fer hcp sondée est bien homogène. En effet, en intégrant à la fois temporellement et spatialement la zone sondée de l'échantillon, tout en tenant compte de l'absorption du fer par une pondération des différentes couches atomiques d'un coefficient d'absorption calculé sur un aller-retour dans la cible, la pression est estimée à 106±7 GPa. L'incertitude correspond ici à l'écart type des pressions atteintes dans les 20 µm de fer choqué pendant le temps de sonde de 1,5 ns, et témoigne de l'homogénéité des conditions sondées.

En revanche, à plus haute pression, le calcul et le résultat expérimental diffèrent davantage. Le signal de diffraction admet un maximum à 66,3±0,2° tandis que le calcul à pression équivalente, soit 170 GPa, prévoit un maximum à 65,6°. La pression calculée à partir du volume de la maille hcp semble donc plus importante que la pression calculée à à partir de la vitesse fluide mesurée par les diagnostics optiques en face arrière. En guise d'information, un signal calculé à 66,3° à partir du volume de maille correspondrait à une pression de 198 GPa, supérieure à la borne maximum de l'incertitude de notre mesure. Cependant, à ces plus hautes intensités laser, le gradient de pression dans la cible est également plus important et les conditions en deviennent moins homogènes. En effet, de la même manière que précédemment, pour atteindre les 170 GPa en face arrière du fer, la simulation numérique, réalisée à $8{,}5.10^{12}$ W/cm^{3}et également cohérente avec l'énergie laser mesurée, indique une pression intégrée dans l'échantillon de fer sondé de 173±16 GPa. Une sous-estimation de la pression moyenne atteinte n'est pas à exclure. Des tirs supplémentaires dans ces mêmes conditions, en changeant légèrement le délai entre la pompe et la sonde permettraient certainement d'en apprendre davantage. De plus, un rapport de maille plus important pourrait aussi expliquer en partie cette différence. A titre d'exemple, à volume de maille équivalent, le maximum de signal diffracté par le plan (101) se situerait à 66,2° pour un rapport de maille c/a de 1,70. Un tel rapport est cependant très éloigné des derniers résultats exposés à très haute pression de *Tateno et al.* [184]. Malheureusement, nous ne pouvons pas ici discrimer entre ces différentes hypothèses. Pour cela, il pourrait être utile de résoudre de manière claire les raies de

diffraction annexes à la raie principale (101), situées alors à différents angles selon le rapport de maille.

6.4 Conclusions et perspectives

Les expériences présentées dans ce chapitre ont permis de démontrer qu'il est aujourd'hui possible de récupérer du signal diffracté par du fer solide très comprimé, au delà de la centaine de GPa, sur des installations laser de puissance. Les spectromètres résolus en angle conçus spécialement pour ces expériences ont permis d'éliminer suffisamment de bruit provenant de la diffusion inélastique ainsi que du plasma de couronne et de la source X elle-même pour récupérer du signal diffracté par du fer monocristallin dans le régime picoseconde et par du fer polycristallin dans le régime nanoseconde pour la première fois à de telles pressions. Ces expériences pourraient être appliquées à d'autres matériaux solides, tout comme aux alliages de fer. Ces spectromètres n'ont cependant à l'heure actuelle pas encore permis de récupérer suffisamment de signal diffusé par le fer liquide pour que ce dernier puisse être exploité. A ce stade, un travail technique supplémentaire est nécessaire, notamment en ce qui concerne la source X, si l'on souhaite approfondir certains points physiques.

De plus, comme évoqué au chapitre précédent, la diffraction X du fer solide choqué et de ses alliages, résolue à la femtoseconde, pourrait également aujourd'hui être mise en place sur une installation XFEL. Son couplage avec de la spectroscopie d'absorption XANES semble notamment être un outil puissant pour étudier la structure cristalline du fer choqué comme pour détecter sa fusion. Cependant, et même si ce type d'expérience semble plus aisé à réaliser à l'aide d'un XFEL, les études présentées ici doivent être poursuivies en vue des expériences qui seront réalisées sur les très grandes installations comme sur LMJ-PETAL et qui permettront d'atteindre à l'aide notamment de rampes laser des conditions de pressions et températures très intéressantes pour les super-Terres [171].

Conclusion générale et perspectives

- Et le retour ?

- Le retour ! Ah ! tu penses à revenir quand on n'est pas même arrivé !

- Non, je veux seulement demander comment il s'effectuera.

- De la manière la plus simple du monde. Une fois arrivés au centre du sphéroïde, ou nous trouverons une route nouvelle pour remonter à sa surface, ou nous reviendrons tout bourgeoisement par le chemin déjà parcouru. J'aime à penser qu'il ne se fermera pas derrière nous.

Voyage au centre de la Terre, Jules Verne

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux propriétés de structure, tant électronique que ionique, de deux matériaux d'intérêt pour la planétologie et soumis à des conditions thermodynamique extrêmes relevant du domaine de la WDM. A l'aide d'ondes de choc générées avec des lasers de puissance, la silice et le fer ont été comprimés et chauffés en laboratoire au cours de différentes campagnes expérimentales réalisées sur les grandes installations laser LULI2000, JLF (LLNL-USA), GEKKO XII (Japon) et LCLS (Stanford-USA). Dans chacune de ces campagnes, les chocs ont été bien caractérisés grâce à des diagnostics optiques, VISARs et SOP. Couplés à des simulations hydrodynamiques, ces diagnostics ont notamment permis de mesurer avec précision les conditions de pression, température et densité atteintes et ainsi d'avoir accès à des observables macroscopiques. Cependant, ils ne permettent en aucune manière d'avoir accès à la structure microscopique de la matière. Afin de pallier ce manque d'information, nous avons développé et utilisé en parallèle des diagnostics basés sur l'utilisation du rayonnement X, capable de pénétrer la matière dense. La spectroscopie d'absorption XANES ainsi que la diffraction X, toutes deux résolues temporellement, ont été les diagnostics privilégiés de cette étude. Cependant, l'interprétation des données expérimentales récoltées à l'aide de ces techniques, et tout particulièrement la spectroscopie XANES, n'est en rien triviale et nécessite l'utilisation de modèles théoriques complexes. Modéliser la matière dense et tiède est en effet loin d'être chose aisée. Ainsi, parallèlement aux expériences, des calculs type *ab initio* ont été réalisés sur le supercalculateur JADE du CINES de Montpellier en collaboration avec le Laboratoire Univers et Théories de l'Observatoire de Paris-Meudon. Cette étude théorique est d'autant plus importante que les propriétés physiques des matériaux sur lesquels reposent les modèles planétaires sont obtenues grâce à de tels calculs de premier principe basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Il est par conséquent crucial de valider les processus fondamentaux intrinsèques à de tels matériaux lorsque leur pression et leur température augmentent afin de confirmer et/ou corriger ces modèles.

La structure électronique et ionique de la silice a tout d'abord été étudiée par spectroscopie XANES lors d'expériences réalisées sur les installations laser LULI2000-PICO2000 et TITAN. Grâce à deux géométries de cibles et à des délais pompe-sonde judicieusement choisis, la silice a pu être portée dans des conditions de la WDM et sondée sur un large domaine de densités (de 0,5 à 4 fois la densité du solide), de pressions et de températures (jusqu'à 14 Mbar et 6 eV), situé principalement dans le *bonded liquid* décrit par Hicks *et al.* [83]. La source X à large bande spectrale nécessaire à l'obtention de spectres XANES monocoup a été produite par l'interaction d'un laser picoseconde avec une cible lourde d'erbium ou d'ytterbium. Ces expériences ont permis de collecter un grand nombre de spectres d'absorption XANES du flanc K du silicium de bonne qualité, bien reproductibles et très sensibles aux variations de densité et de température. Parallèlement aux expériences, des calculs de dynamique moléculaire *ab initio*, basés sur la théorie de la DFT et réalisés dans des conditions thermodynamiques similaires, ont permis de comprendre et d'interpréter les résultats obtenus. L'association des résultats expérimentaux avec la modélisation *ab initio* a permis de mettre en lumière les processus de métallisation de la silice en température. Elle a notamment mis en évidence l'apparition d'un pseudo-gap dans la densité d'état de la silice

dans le diagramme de phase étudié, spécifique à un état semi-métallique et qui contraste avec les mécanismes classiques de fermeture de gap en pression et température. Cette association a également permis d'observer les changements de structure de la silice liquide en densité. La coordinence de cette dernière augmente en densité de manière similaire à ce qui a déjà été observé dans le solide, et sa conductivité diminue en parallèle du fait de la relocalisation électronique. En cela, cette étude a permis d'améliorer grandement les connaissances que l'on avait du *bonded liquid* et par conséquent du diagramme de phase de la silice liquide. Elle a également permis d'appréhender les limites de la modélisation mise en œuvre, comme d'évaluer l'effet des limites de la DFT sur les propriétés de transport du SiO_2 dans le domaine de la WDM ou encore d'estimer l'effet du choix du modèle et de la fonctionnelle utilisés sur les spectres d'absorption. Ce dernier point mérite notamment d'être approfondi.

Déjà pertinente pour sonder l'aluminium dans le domaine de la WDM [58, 25, 129, 164], la spectroscopie XANES s'est donc avérée également intéressante pour étudier la structure ionique et électronique du SiO_2 dans ce même domaine de pressions et de températures. De la même manière, et sur le même type d'installation laser, elle pourra être désormais utilisée pour étudier les propriétés ioniques et électroniques de l'oxyde de magnésium MgO, ainsi que celles des silicates plus complexes, tels que les polymorphes de haute pression de l'enstatite. A terme, il est prévu que la spectroscopie XANES soit par exemple utilisée pour étudier à la fois la fusion et la dissociation du $MgSiO_3$-perovskite et du $MgSiO_3$-post-perovskite.

Second matériau d'étude, le fer a été sondé dans le régime de la matière dense et tiède également par spectroscopie XANES. Pour ce faire, nous avons utilisé le rayonnement X femtoseconde produit par le laser XFEL de l'installation LCLS, couplé à un laser nanoseconde multi-joules dont dispose depuis peu cette installation. Cette première expérience a tout d'abord permis de démontrer la faisabilité et la fiabilité d'un tel dispositif, ainsi que d'appréhender ses limites. Tout comme pour le SiO_2, l'utilisation de diagnostics optiques et de cibles à géométrie bien choisie a permis de bien maîtriser et mesurer les conditions hydrodynamiques sondées. Cette maîtrise des conditions était indispensable puisque l'obtention d'un spectre d'absorption XANES complet et précis sur une largeur spectrale d'au moins 30 eV a nécessité d'accumuler du signal absorbé sur une dizaine de tirs. Deux techniques de mesures XANES indépendantes ont été mises en place et exploitées. Cette double mesure, cohérente sur l'ensemble des conditions sondées, a permis d'estimer la confiance que l'on pouvait avoir en nos mesures. Couplés à des simulations *ab initio*, les résultats expérimentaux ont alors permis d'obtenir une mesure structurelle directe du fer sur une région étendue de son diagramme de phase, de compléter ce dernier et notamment d'encadrer la courbe de fusion jusqu'à 430 GPa. Ces mesures sont en accord avec l'extension des dernières mesures statiques et n'entrent pas en contradiction avec les anciennes mesures dynamiques. De plus, elles ne laissent place en aucune façon aux spéculations concernant le phénomène de *superheating*, qui pourrait expliquer la surestimation de la mesure directe de température dans les expériences dynamiques utilisant des diagnostics optiques et analysant uniquement le front de choc.

En plus de la spectroscopie XANES, nous avons utilisé la diffraction X pour sonder le fer, en régime picoseconde sur l'installation LULI2000-PICO2000 et en régime nanoseconde sur l'installation GEKKO XII. Ces expériences ont permis de démontrer qu'il est aujourd'hui possible de récupérer du signal diffracté par du fer solide très comprimé, au delà de la centaine de GPa, sur des installations laser de puissance. Les spectromètres résolus en angle conçus spécialement pour ces expériences ont permis d'éliminer suffisamment de bruit provenant de la diffusion inélastique ainsi que du plasma de couronne et de la source X elle-même pour récupérer du signal diffracté par du fer monocristallin dans le régime picoseconde et par du fer polycristallin dans le régime nanoseconde, ceci pour la première fois à de telles pressions. Ces spectromètres n'ont cependant à l'heure actuelle pas encore permis de récupérer suffisamment de signal diffusé par le fer liquide pour que ce dernier puisse être exploité. A ce stade, un travail technique supplémentaire est nécessaire, notamment en ce qui concerne la source X.

Il pourrait être désormais très intéressant de coupler les diagnostics d'absorption XANES et de diffraction X. Une installation de type XFEL couplée à un laser de puissance est en particulier bien adaptée à ce type d'application. Une telle expérience est envisagée sur la même installation LCLS, et pourra également être réalisable prochainement sur l'installation japonaise SACLA. Ce dispositif permettrait d'apporter de meilleures précisions ainsi que de nouvelles données, avec l'utilisation par exemple de lasers plus énergétiques ou de rampes de compression. Cette étude pourrait également être étendue aux alliages de fer, comme FeO, dont le spectre XANES étudié sur synchrotron semble également très sensible à la fusion. De plus, les études de diffraction X présentées ici et réalisées sur des installations à laser de puissance doivent être poursuivies en vue des expériences qui seront réalisées sur les très grandes installations comme sur LMJ-PETAL et qui permettront d'atteindre à l'aide notamment de rampes laser des conditions de pressions et températures très intéressantes pour les super-Terres.

Bibliographie

[1] http ://www.chem.agilent.com/en-us/products-services/instruments-systems/x-ray-crystallography/xcalibur/pages/default.aspx.

[2] T. J. Ahrens, K. G. Holland et G. Q. Chen : Phase diagram of iron, revised-core temperatures. *Geophysical Research Letters*, **29**:54, 2002.

[3] D. Alfè : Temperature of the inner-core boundary of the earth : Melting of iron at high pressure from first-principles coexistence simulations. *Phys. Rev. B*, **79**:060101, 2009.

[4] D. Alfè, G. D. Price et M. J. Gillan : Iron under earth's core conditions : Liquid-state thermodynamics and high-pressure melting curve from ab initio calculations. *Phys. Rev. B*, **65**:165118, 2002.

[5] M. P. Allen et D. J. Tildesley : *Computer Simulation of Liquids*. Clarenton Press, 1987.

[6] L. V. Al'tshuler : Shock waves and extreme states of matter. *In Shock Compression of Condensed Matter-1991*, p. 3 – 14. Elsevier, Amsterdam, 1992.

[7] L. V. Al'tshuler, A. A. Bakanova, I. P. Dudoladov, E. A. Dynin, R. F. Trunin et B. S. Chekin : Shock adiabatic curves for metals. new data, statistical analysis and general laws. *J. Appl. Mech. Tech. Phys.*, **22**:145–69, 1981.

[8] S. Anzellini : *Phase diagram of iron under extreme conditions measured with time-resolved methods*. Thèse de doctorat, UPMC, 2014.

[9] S. Anzellini, A. Dewaele, M. Mezouar, P. Loubeyre et G. Morard : Melting of iron at earth's inner core boundary based on fast X-ray diffraction. *Science*, **340**:464–466, 2013.

[10] R. Armiento et A. E. Mattsson : Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory. *Phys. Rev. B*, **72**:085108, 2005.

[11] F. Aryasetiawan et O. Gunnarsson : The GW method. *Reports on Progress in Physics*, **61**:237, 1998.

[12] S. Atzeni et J. Meyer-Ten-Vehn : *The physics of inertial fusion : beam plasma interaction, hydrodynamics, hot dense matter*. International series of monographs on physics. Oxford University Press, Oxford, 2009. Publié initialement chez Clarendon press en 2004.

[13] P. Bagno, O. Jepsen et O. Gunnarsson : Ground-state properties of third-row elements with nonlocal density functionals. *Phys. Rev. B*, 40:1997–2000, 1989.

[14] I. Baraffe, G. Chabrier et T. Barman : The physical properties of extra-solar planets. *Reports on Progress in Physics*, **73**:016901, 2010.

[15] I. Baraffe, G. Chabrier, J. Fortney et C. Sotin : *Planetary internal structures, in Protostars and Planets VI*. University of Arizona Press, 2014.

[16] B. Barbrel : *La diffusion Thomson X comme diagnostic pour les plasmas denses et tièdes. Expériences et modélisation.* Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 2009.

[17] 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 et G. Gregori : Measurement of short-range correlations in shock-compressed plastic by short-pulse x-ray scattering. *Phys. Rev. Lett.*, **102**:165004, 2009.

[18] L. M. Barker et R. E. Hollenbach : Laser interferometer for measuring high velocities of any reflecting surface. *Journal of Applied Physics*, **43**:4669–4675, 1972.

[19] L. M. Barker et K. W. Schuler : Correction to the velocity per fringe relationship for the visar interferometer. *Journal of Applied Physics*, **45**:3692–3693, 1974.

[20] W. A. Bassett et E. Huang : Mechanism of the body-centered cubic-hexagonal close-packed phase transition in iron. *Science*, **238**:780–783, 1987.

[21] M. Bastea, S. Bastea et R. Becker : High pressure phase transformation in iron under fast compression. *Applied Physics Letters*, **95**:241911, 2009.

[22] M. Bastea, A. C. Mitchell et W. J. Nellis : High pressure insulator-metal transition in molecular fluid oxygen. *Phys. Rev. Lett.*, **86**:3108–3111, 2001.

[23] N. M. Batalha, W. J. Borucki, S. T. Bryson, L. A. Buchhave, D. A. Caldwell, J. Christensen-Dalsgaard, D. Ciardi, E. W. Dunham, F. Fressin, T. N. G. III, R. L. Gilliland, M. R. Haas, S. B. Howell, J. M. Jenkins, H. Kjeldsen, D. G. Koch, D. Latham, J. J. Lissauer, G. W. Marcy, J. F. Rowe, D. D. Sasselov, S. Seager, J. Steffen, G. Torres, G. S. Basri, T. M. Brown, D. Charbonneau, J. Christiansen, B. Clarke, W. D. Cochran, A. Dupree, D. C. Fabrycky, D. Fischer, E. B. Ford, J. Fortney, F. R. Girouard, M. J. Holman, J. Johnson, H. Isaacson, T. C. Klaus, P. Machalek, A. V. Moorehead, R. C. Morehead, D. Ragozzine, P. Tenenbaum, J. Twicken, S. Quinn, J. VanCleve, L. M. Walkowicz, W. Welsh, E. Devore

et A. Gould : Kepler's first rocky planet : Kepler-10b. *The Astrophysical Journal*, **729**:27, 2011.

[24] A. B. Belonoshko, R. Ahuja et B. Johansson : Quasi-ab initio molecular dynamic study of Fe melting. *Phys. Rev. Lett.*, **84**:3638–3641, 2000.

[25] A. Benuzzi-Mounaix, F. Dorchies, V. Recoules, F. Festa, O. Peyrusse, A. Levy, A. Ravasio, T. Hall, M. Koenig, N. Amadou, E. Brambrink et S. Mazevet : Electronic structure investigation of highly compressed aluminum with K edge absorption spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **107**:165006, 2011.

[26] J. M. Besson, G. Hamel, T. Grima, R. J. Nelmes, J. S. Loveday, S. Hull et D. Häusermann : A large volume pressure cell for high temperatures. *High Pressure Research*, **8**:625–630, 1992.

[27] F. Bloch : Uber die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. *Zeitschrift fur Physik*, **52**:555–600, 1929.

[28] P. E. Blöchl : Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, **50**:17953–17979, 1994.

[29] R. Boehler : Temperatures in the earth's core from melting-point measurements of iron at high static pressures. *Nature*, **363**:534–536, 1993.

[30] R. Boehler, H. G. Musshoff, R. Ditz, G. Aquilanti et A. Trapananti : Portable laser-heating stand for synchrotron applications. *Review of Scientific Instruments*, **80**:045103, 2009.

[31] J. Bouchet, S. Mazevet, G. Morard, F. Guyot et R. Musella : Ab initio equation of state of iron up to 1500 Gpa. *Phys. Rev. B*, **87**:094102, 2013.

[32] D. K. Bradley, J. H. Eggert, D. G. Hicks, P. M. Celliers, S. J. Moon, R. C. Cauble et G. W. Collins : Shock compressing diamond to a conducting fluid. *Phys. Rev. Lett.*, **93**:195506, 2004.

[33] D. K. Bradley, J. H. Eggert, R. F. Smith, S. T. Prisbrey, D. G. Hicks, D. G. Braun, J. Biener, A. V. Hamza, R. E. Rudd et G. W. Collins : Diamond at 800 Gpa. *Phys. Rev. Lett.*, **102**:075503, 2009.

[34] P. W. Bridgman : Recent work in the field of high pressures. *Rev. Mod. Phys.*, **18**:1–93, 1946.

[35] E. M. Bringa, K. Rosolankova, R. E. Rudd, B. Remington, J. Wark, M. Duchaineau, D. Kalantar, J. Hawreliak et J. F. Belak : Shock deformation of face-centred-cubic metals on subnanosecond timescales. *Nature Materials*, **5**:805–809, 2006.

[36] M. d. Broglie : Sur un nouveau procédé permettant d'obtenir la photographie des spectres de raies des rayons röntgen. *Comptes Rendus*, **157**:924–926, 1913.

[37] J. M. Brown et R. G. McQueen : Phase transitions, grüneisen parameter, and elasticity for shocked iron between 77 Gpa and 400 Gpa. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, **91**:7485–7494, 1986.

[38] R. M. Canup : Simulations of a late lunar-forming impact. *Icarus*, **168**:433–456, 2004.

[39] R. Car et M. Parrinello : Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, **55**:2471–2474, 1985.

[40] P. Celliers, D. Bradley, G. Collins, D. G. Hicks, T. R. Boehly et W. J. Armstrong : Line-imaging velocimeter for shock diagnostics at the omega laser facility. *Review of Scientific Instruments*, **75**:4916–4929, 2004.

[41] D. M. Ceperley et B. J. Alder : Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, **45**:566–569, 1980.

[42] C. Chenais-Popovics, H. Merdji, T. Missalla, F. Gilleron, J.-C. Gauthier, T. Blenski, F. Perrot, M. Klapish, C. Bauche-Arnoult, J. Bauche, A. Bachelier et K. Eidmann : Opacity studies of iron in the 15-30 eV temperature range. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, **127**:275, 2000.

[43] F. Coppari, R. F. Smith, J. H. Eggert, J. Wang, J. R. Rygg, A. Lazicki, J. A. Hawreliak, G. W. Collins et T. S. Duffy : Experimental evidence for a phase transition in magnesium oxide at exoplanets pressures. *Nature Geoscience*, **6**:926–929, 2013.

[44] W. Daughton et C. Snell : La-ur-03-60. Rap. tech., Los Alamos National Report, 2003.

[45] J.-P. Davis : Experimental measurement of the principal isentrope for aluminum 6061-T6 to 240 Gpa. *Journal of Applied Physics*, **99**:103512, 2006.

[46] A. Denoeud, A. Benuzzi-Mounaix, A. Ravasio, F. Dorchies, P. M. Leguay, J. Gaudin, F. Guyot, E. Brambrink, M. Koenig, S. Le Pape et S. Mazevet : Metallization of warm dense sio_2 studied by XANES spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **113**:116404, 2014.

[47] A. Dewaele, M. Mezouar, N. Guignot et P. Loubeyre : High melting points of tantalum in a laser-heated diamond anvil cell. *Phys. Rev. Lett.*, **104**:255701, 2010.

[48] A. Dewaele et C. Sanloup : *L'intérieur de la Terre et des planètes*. Belin, 2005.

[49] T. DiStefano et D. Eastman : The band edge of amorphous sio_2 by photoinjection and photoconductivity measurements. *Solid State Communications*, **9**:2259–2261, 1971.

[50] F. Dorchies, A. Lévy, C. Goyon, P. Combis, D. Descamps, C. Fourment, M. Harmand, S. Hulin, P. M. Leguay, S. Petit, O. Peyrusse et 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, 2011.

[51] M. Eckert : Max von Laue and the discovery of X-ray diffraction in 1912. *Annalen der Physik*, **524**:A83–A85, 2012.

[52] J. Edwards, K. T. Lorenz, B. A. Remington, S. Pollaine, J. Colvin, D. Braun, B. F. Lasinski, D. Reisman, J. M. McNaney, J. A. Greenough, R. Wallace, H. Louis et D. Kalantar : Laser-driven plasma loader for shockless compression and acceleration of samples in the solid state. *Phys. Rev. Lett.*, **92**:075002, 2004.

[53] P. Emma, R. A. Akre, J. Arthur, R. Bionta, C. Bostedt, J. Bozek, A. Brachmann, P. H. Bucksbaum, R. Coffee, F.-J. Decker, Y. Ding, D. Dowell, S. Edstrom, A. Fisher, J. Frisch, S. Gilevich, J. B. Hastings, G. Hays, P. Hering, Z. Huang, R. Iverson, H. Loos, M. Messerschmidt, A. Miahnahri, S. Moeller, H.-D. Nuhn, G. Pile, D. Ratner, J. Rzepiela, D. Schultz, T. Smith, P. Stefan, H. Tompkins, J. Turner, J. Welch, W. White, J. Wu, G. Yocky et J. Galayda : First lasing and operation of an angstrom-wavelength free-electron laser. *Nature Photonics*, **4**:641–647, 2010.

[54] P. Emma, K. Bane, M. Cornacchia, Z. Huang, H. Schlarb, G. Stupakov et D. Walz : Femtosecond and subfemtosecond X-ray pulses from a self-amplified spontaneous-emission-based free-electron laser. *Phys. Rev. Lett.*, **92**:074801, 2004.

[55] S. V. Faleev, M. van Schilfgaarde, T. Kotani, F. m. c. Léonard et M. P. Desjarlais : Finite-temperature quasiparticle self-consistent GW approximation. *Phys. Rev. B*, **74**:033101, 2006.

[56] R. R. Fäustlin, T. Bornath, T. Döppner, S. Düsterer, E. Förster, C. Fortmann, S. H. Glenzer, S. Göde, G. Gregori, R. Irsig, T. Laarmann, H. J. Lee, B. Li, K.-H. Meiwes-Broer, J. Mithen, B. Nagler, A. Przystawik, H. Redlin, R. Redmer, H. Reinholz, G. Röpke, F. Tavella, R. Thiele, J. Tiggesbäumker, S. Toleikis, I. Uschmann, S. M. Vinko, T. Whitcher, U. Zastrau, B. Ziaja et T. Tschentscher : Observation of ultrafast nonequilibrium collective dynamics in warm dense hydrogen. *Phys. Rev. Lett.*, **104**:125002, 2010.

[57] 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, 1928.

[58] F. Festa : *Etude expérimentale et théorique de la structure électronique de l'aluminium en conditions extrème par spectroscopie d'absorption X.* Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 2013.

[59] T. Feurer, A. Morak, I. Uschmann, C. Ziener, H. Schwoerer, C. Reich, P. Gibbon, E. Förster, R. Sauerbrey, K. Ortner et C. R. Becker : Femtosecond silicon K-alpha pulses from laser-produced plasmas. *Phys. Rev. E*, **65**:016412, 2001.

[60] R. P. Feynman, N. Metropolis et E. Teller : Equations of state of elements based on the generalized fermi-thomas theory. *Phys. Rev.*, **75**:1561–1573, 1949.

[61] P. Forget, F. Dorchies, J.-C. Kieffer et O. Peyrusse : Ultrafast broadband laser plasma x-ray source for femtosecond time-resolved EXAFS. *Chemical Physics*, **299**:259–263, 2004.

[62] D. Frenkel et B. Smit : *Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications*. Academic Press, 2001.

[63] H. Fricke. : The K-characteristic absorption frequencies for the chemical elements magnesium to chromium. *Phys. Rev.*, **16**:202–215, 1920.

[64] 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 et T. E. Cowan : Comparison of laser ion acceleration from the front and rear surfaces of thin foils. *Phys. Rev. Lett.*, **94**:045004, 2005.

[65] C. Garban-Labaune, E. Fabre, C. E. Max, R. Fabbro, F. Amiranoff, J. Virmont, M. Weinfeld et A. Michard : Effect of laser wavelength and pulse duration on laser-light absorption and back reflection. *Phys. Rev. Lett.*, **48**:1018–1021, 1982.

[66] E. García Saiz, F. Y. Khattak, G. Gregori, S. Bandyopadhyay, R. J. Clarke, B. Fell, R. R. Freeman, J. Jeffries, D. Jung, M. M. Notley, R. L. Weber, L. van Woerkom et D. Riley : Wide angle crystal spectrometer for angularly and spectrally resolved x-ray scattering experiments. *Review of Scientific Instruments*, **78**:095101, 2007.

[67] J. Gaudin, C. Fourment, B. I. Cho, K. Engelhorn, E. Galtier, M. Harmand, P. M. Leguay, H. J. Lee, B. Nagler, M. Nakatsutsumi, C. Ozhan, M. Stormer, S. Toleikis, T. Tschentscher, P. A. Heimann et F. Dorchies : Towards simultaneous measurements of electronic and structural properties in ultra-fast X-ray free electron laser absorption spectroscopy experiments. *Scientific Reports*, **4**:4724, 2014.

[68] S. H. Glenzer et R. Redmer : X-ray thomson scattering in high energy density plasmas. *Rev. Mod. Phys.*, **81**:1625–1663, 2009.

[69] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, P. Ghosez, J.-Y. Raty et D. Allan : First-principles computation of material properties : the ABINIT software project. *Computational Materials Science*, **25**:478–492, 2002.

[70] D. R. Goosman : Analysis of the laser velocity interferometer. *Journal of Applied Physics*, **46**:3516–3524, 1975.

[71] D. R. Gray et J. D. Kilkenny : The measurement of ion acoustic turbulence and reduced thermal conductivity caused by a large temperature gradient in a laser heated plasma. *Plasma Physics*, **22**:81, 1980.

[72] C. R. Griem : *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge University Press, 1997.

[73] T. Guillot : Interiors of giant planets inside and outside the solar system. *Science*, **286**:72–77, 1999.

[74] C. A. Hall, J. R. Asay, M. D. Knudson, W. A. Stygar, R. B. Spielman, T. D. Pointon, D. B. Reisman, A. Toor et R. C. Cauble : Experimental configuration for isentropic compression of solids using pulsed magnetic loading. *Review of Scientific Instruments*, **72**:3587–3595, 2001.

[75] B. A. Hammel, D. Griswold, O. L. Landen, T. S. Perry, B. A. Remington, P. L. Miller, T. A. Peyser et J. D. Kilkenny : X-ray radiographic measurements of radiation-driven shock and interface motion in solid density material. *Physics of Fluids B : Plasma Physics (1989-1993)*, **5**:2259–2264, 1993.

[76] M. Harmand : *Spectroscopie d'absorption X résolue en temps pour l'étude de la matière dense et tiède*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2009.

[77] M. Harmand, F. Dorchies, O. Peyrusse, D. Descamps, C. Fourment, S. Hulin, S. Petit et J. J. Santos : Broad M-band multi-kev X-ray emission from plasmas created by short laser pulses. *Physics of Plasmas*, **16**:063301, 2009.

[78] J. Hawreliak, J. D. Colvin, J. H. Eggert, D. H. Kalantar, H. E. Lorenzana, J. S. Stölken, H. M. Davies, T. C. Germann, B. L. Holian, K. Kadau, P. S. Lomdahl, A. Higginbotham, K. Rosolankova, J. Sheppard et J. S. Wark : Analysis of the X-ray diffraction signal for the alpha-epsilon transition in shock-compressed iron : Simulation and experiment. *Phys. Rev. B*, **74**:184107, 2006.

[79] J. Hawreliak, H. E. Lorenzana, B. A. Remington, S. Lukezic et J. S. Wark : Nanosecond X-ray diffraction from polycrystalline and amorphous materials in a pinhole camera geometry suitable for laser shock compression experiments. *Review of Scientific Instruments*, **78**:083908, 2007.

[80] J. A. Hawreliak, B. El-Dasher, H. Lorenzana, G. Kimminau, A. Higginbotham, B. Nagler, S. M. Vinko, W. J. Murphy, T. Whitcher, J. S. Wark, S. Rothman et N. Park : In situ X-ray diffraction measurements of the c/a ratio in the high-pressure epsilon phase of shock-compressed polycrystalline iron. *Phys. Rev. B*, **83**:144114, 2011.

[81] G. Henderson et J. St-Amour : A si K-edge XANES study of ti containing alkali/alkaline-earth silicate glasses. *Chemical Geology*, **213**:31–40, 2004.

[82] G. Hertz : über die absorptionsgrenzen in der l-serie. *Zeitschrift für Physik*, **3**:19–25, 1920.

[83] D. G. Hicks, T. R. Boehly, J. H. Eggert, J. E. Miller, P. M. Celliers et G. W. Collins : Dissociation of liquid silica at high pressures and temperatures. *Phys. Rev. Lett.*, **97**:025502, 2006.

[84] A. Higginbotham : *Shock induced phase transitions in iron : Studies via EXAFS and X-ray diffraction.* Thèse de doctorat, Hertford College, University of Oxford, 2009.

[85] N. Holzwarth, A. Tackett et G. 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, 2001.

[86] W. G. Hoover : Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31:1695–1697, 1985.

[87] G. Huser, M. Koenig, A. Benuzzi-Mounaix, E. Henry, T. Vinci, B. Faral, M. Tomasini, B. Telaro et D. Batani : Temperature and melting of laser-shocked iron releasing into an LiF window. *Physics of Plasmas*, **12**:060701, 2005.

[88] J. M. Jackson, W. Sturhahn, M. Lerche, J. Zhao, T. S. Toellner, E. E. Alp, S. V. Sinogeikin, J. D. Bass, C. A. Murphy et J. K. Wicks : Melting of compressed iron by monitoring atomic dynamics. *Earth and Planetary Science Letters*, **362**:143–150, 2013.

[89] J. C. Jamieson et A. W. Lawson : X-ray diffraction studies in the 100 kilobar pressure range. *Journal of Applied Physics*, **33**:776–780, 1962.

[90] M. Javoy, E. Kaminski, F. Guyot, D. Andrault, C. Sanloup, M. Moreira, S. Labrosse, A. Jambon, P. Agrinier, A. Davaille et C. Jaupart : The chemical composition of the earth : Enstatite chondrite models. *Earth and Planetary Science Letters*, **293**:259–268, 2010.

[91] A. P. Jephcoat, H. K. Mao et P. M. Bell : Static compression of iron to 78 Gpa with rare gas solids as pressure-transmitting media. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, **91**:4677–4684, 1986.

[92] W. Johnson, C. Guet et G. Bertsch : Optical properties of plasmas based on an average-atom model. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **99**:327–340, 2006.

[93] D. H. Kalantar, J. F. Belak, G. W. Collins, J. D. Colvin, H. M. Davies, J. H. Eggert, T. C. Germann, J. Hawreliak, B. L. Holian, K. Kadau, P. S. Lomdahl, H. E. Lorenzana, M. A. Meyers, K. Rosolankova, M. S. Schneider, J. Sheppard, J. S. Stölken et J. S. Wark : Direct observation of the alpha-epsilon transition in shock-compressed iron via nanosecond X-ray diffraction. *Phys. Rev. Lett.*, **95**:075502, 2005.

[94] G. Kataby, Y. Koltypin, J. Rothe, J. Hormes, I. Felner, X. Cao et A. Gedanken : The adsorption of monolayer coatings on iron nanoparticles : Mossbauer spectroscopy and XANES results. *Thin Solid Films*, **333**:41–49, 1998.

[95] G. I. Kerley : Equation of state for composite materials, report No. KPS99-4. Rap. tech., Sandia National Laboratories, december 1999.

[96] M. D. Knudson et M. P. Desjarlais : Shock compression of quartz to 1.6 Tpa : Redefining a pressure standard. *Phys. Rev. Lett.*, **103**:225501, 2009.

[97] Y.-D. Ko, J.-G. Kang, K. J. Choi, J.-G. Park, J.-P. Ahn, K. Y. Chung, K.-W. Nam, W.-S. Yoon et D.-W. Kim : High rate capabilities induced by multi-phasic nanodomains in iron-substituted calcium cobaltite electrodes. *J. Mater. Chem.*, **19**:1829–1835, 2009.

[98] M. Koenig, A. Benuzzi, B. Faral, J. Krishnan, J. M. Boudenne, T. Jalinaud, C. Rémond, A. Decoster, D. Batani, D. Beretta et T. A. Hall : Brominated plastic equation of state measurements using laser driven shocks. *Applied Physics Letters*, **72**:1033–1035, 1998.

[99] M. Koenig, B. Faral, J. M. Boudenne, D. Batani, A. Benuzzi, S. Bossi, C. Rémond, J. P. Perrine, M. Temporal et S. Atzeni : Relative consistency of equations of state by laser driven shock waves. *Phys. Rev. Lett.*, **74**:2260–2263, 1995.

[100] M. Koenig, F. Philippe, A. Benuzzi-Mounaix, D. Batani, M. Tomasini, E. Henry et T. Hall : Optical properties of highly compressed polystyrene using laser-driven shock-waves. *Physics of Plasmas*, **10**:3026–3029, 2003.

[101] W. Kohn et L. J. Sham : Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, **140**:A1133–A1138, 1965.

[102] T. Komabayashi, Y. Fei, Y. Meng et V. Prakapenka : In-situ X-ray diffraction measurements of the alpha-epsilon transition boundary of iron in an internally-heated diamond anvil cell. *Earth and Planetary Science Letters*, **282**:252–257, 2009.

[103] P. M. Kowalski, S. Mazevet, D. Saumon et M. Challacombe : Equation of state and optical properties of warm dense helium. *Phys. Rev. B*, 76:075112, 2007.

[104] R. D. L. Kronig : On the theory of dispersion of X-rays. *J. Opt. Soc. Am.*, **12**:547–556, 1926.

[105] R. d. L. Kronig : Zur theorie des feinstruktur in den röntgenabsorptionspektren. *Zeitschrift für Physik*, **70**:317–323, 1931.

[106] R. Kubo : Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems. *Journal of the Physical Society of Japan*, **12**:570–586, 1957.

[107] Y. Laudernet, J. Clérouin et S. Mazevet : *Ab initio* simulations of the electrical and optical properties of shock-compressed sio_2. *Phys. Rev. B*, **70**:165108, 2004.

[108] H. J. Lee, P. Neumayer, J. Castor, T. Döppner, R. W. Falcone, C. Fortmann, B. A. Hammel, A. L. Kritcher, O. L. Landen, R. W. Lee, D. D. Meyerhofer, D. H. Munro, R. Redmer, S. P. Regan, S. Weber et S. H. Glenzer : X-ray thomson-scattering measurements of density and temperature in shock-compressed beryllium. *Phys. Rev. Lett.*, **102**:115001, 2009.

[109] R. W. Lee, S. J. Moon, H.-K. Chung, W. Rozmus, H. A. Baldis, G. Gregori, R. C. Cauble, O. L. Landen, J. S. Wark, A. Ng, S. J. Rose, C. L. Lewis, D. Riley, J.-C. Gauthier et P. Audebert : Finite temperature dense matter studies on next-generation light sources. *J. Opt. Soc. Am. B*, **20**:770–778, 2003.

[110] P. M. Leguay : *Dynamique structurelle ultra-rapide lors de la transition solide-plasma dense et tiède produite par laser*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2013.

[111] A. Levy, P. Audebert, J. Fuchs, M. Gauthier, M. Cammarata, D. M. Fritz, H. J. Lee, R. W. Lee, H. T. Lemke, B. Nagler, O. Ciricosta, S. M. Vinko, J. S. Wark, F. Deneuville, F. Dorchies, C. Fourment, O. Peyrusse, J. Dunn, A. Graf, J. Park, R. Shepherd, A. Steel, M. Fajardo, J. Gaudin et G. William : The creation of large-volume, gradient-free warm dense matter with X-ray free-electron laser. *In FEL2014-Proceedings, Basel, Switzerland*, 2014.

[112] A. Levy, F. Dorchies, C. Fourment, M. Harmand, S. Hulin, J. J. Santos, D. Descamps, S. Petit et 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**:063107, 2010.

[113] D. Li, G. M. Bancroft, M. Kasrai, F. M. E., R. A. Secco, X. H. Feng, K. H. Tan et B. X. Yang : X-ray absorption spectroscopy of silicon dioxyde (sio_2) polymorphs : The structural characterization of opal. *American Mineralogist*, **79**:622–632, 1994.

[114] D. A. Liberman : Self-consistent field model for condensed matter. *Phys. Rev. B*, **20**:4981–4989, 1979.

[115] 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. Krejcik, D. P. Siddons, P. Lorazo et J. B. Hastings : X-ray diffuse scattering measurements of nucleation dynamics at femtosecond resolution. *Phys. Rev. Lett.*, **100**:135502, 2008.

[116] P. Loubeyre, S. Brygoo, J. Eggert, P. M. Celliers, D. K. Spaulding, J. R. Rygg, T. R. Boehly, G. W. Collins et R. Jeanloz : Extended data set for the equation of state of warm dense hydrogen isotopes. *Phys. Rev. B*, **86**:144115, 2012.

[117] J. F. Luciani, P. Mora et J. Virmont : Nonlocal heat transport due to steep temperature gradients. *Phys. Rev. Lett.*, **51**:1664–1667, 1983.

[118] S.-N. Luo et T. J. Ahrens : Shock-induced superheating and melting curves of geophysically important minerals. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **143-144**:369–386, 2004.

[119] Y. Ma, M. Somayazulu, G. Shen, H. kwang Mao, J. Shu et R. J. Hemley : In situ X-ray diffraction studies of iron to earth-core conditions. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **143-144**:455–467, 2004.

[120] B. R. Maddox, H.-S. Park, J. Hawreliak, A. Elsholz, R. Van Maren, B. A. Remington, A. Comley et J. S. Wark : Bragg diffraction using a 100 ps 17.5 keV X-ray backlighter and the bragg diffraction imager. *Review of Scientific Instruments*, **81**:10E522, 2010.

[121] G. D. Mahan : *Many Particle Physics*. Plenius Press, New York, 1981.

[122] H. Mao, W. A. Bassett et T. Takahashi : Effect of pressure on crystal structure and lattice parameters of iron up to 300 kbar. *Journal of Applied Physics*, **38**:272–276, 1967.

[123] C. Marini, F. Occelli, O. Mathon, R. Torchio, V. Recoules, S. Pascarelli et P. Loubeyre : A microsecond time resolved X-ray absorption near edge structure synchrotron study of phase transitions in Fe undergoing ramp heating at high pressure. *Journal of Applied Physics*, **115**:093513, 2014.

[124] M. A. Marques, C. A. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke et E. K. U. Gross : *Time-Dependant Density Functionnal Theory*. Springer-Verlag, 2006.

[125] E. Martinolli : *Transport d'électons relativistes dans une cible solide : étude du chauffage dans le cadre de l'allumage rapide*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique et UniversitÃ di Milano-Bicocca, 2003.

[126] A. E. Mattsson et R. Armiento : Implementing and testing the AM05 spin density functional. *Phys. Rev. B*, **79**:155101, 2009.

[127] S. Mazevet, V. Recoules, J. Bouchet, F. Guyot, M. Harmand, A. Ravasio et A. Benuzzi-Mounaix : Ab initio calculation of X-ray absorption of iron up to 3 Mbar and 8000 K. *Phys. Rev. B*, **89**:100103, 2014.

[128] S. Mazevet, T. Tsuchiya, A. Benuzzi-Mounaix et F. Guyot : Melting and metallization of silica in the cores of gas giants, ice giants and super earths. *en soumission*, 2014.

[129] S. Mazevet et G. Zérah : Ab initio simulations of the K-edge shift along the aluminum hugoniot. *Phys. Rev. Lett.*, **101**:155001, 2008.

[130] R. S. McWilliams, D. K. Spaulding, J. H. Eggert, P. M. Celliers, D. G. Hicks, R. F. Smith, G. W. Collins et R. Jeanloz : Phase transformations and metallization of magnesium oxide at high pressure and temperature. *Science*, **338**:1330–1333, 2012.

[131] N. D. Mermin : Thermal properties of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, **137**: A1441–A1443, 1965.

[132] A. Messiah : *Quantum Mechanics*. North-Holland publishing compagny , Amsterdam, 1967.

[133] D. Milathianaki, S. Boutet, G. J. Williams, A. Higginbotham, D. Ratner, A. E. Gleason, M. Messerschmidt, M. M. Seibert, D. C. Swift, P. Hering, J. Robinson, W. E. White et J. S. Wark : Femtosecond visualization of lattice dynamics in shock-compressed matter. *Science*, **342**:220–223, 2013.

[134] D. Milathianaki, J. Hawreliak, J. M. McNaney, B. S. El-Dasher, M. D. Saculla, D. C. Swift, H. E. Lorenzana et T. Ditmire : A seeman-bohlin geometry for high-resolution nanosecond X-ray diffraction measurements from shocked polycrystalline and amorphous materials. *Review of Scientific Instruments*, **80**:093904, 2009.

[135] B. Militzer : Equation of state calculations of hydrogen-helium mixtures in solar and extrasolar giant planets. *Phys. Rev. B*, **87**:014202, 2013.

[136] P. Mora : Theoretical model of absorption of laser light by a plasma. *Physics of Fluids (1958-1988)*, **25**:1051–1056, 1982.

[137] G. Morard, D. Andrault, N. Guignot, J. Siebert, G. Garbarino et D. Antonangeli : Melting of Fe-Ni-Si and Fe-Ni-S alloys at megabar pressures : implications for the core-mantle boundary temperature. *Physics and Chemistry of Minerals*, **38**:767–776, 2011.

[138] G. Morard, J. Bouchet, D. Valencia, S. Mazevet et F. Guyot : The melting curve of iron at extreme pressures : Implications for planetary cores. *High Energy Density Physics*, **7**:141–144, 2011.

[139] G. Morard, T. de Rességuier, T. Vinci, A. Benuzzi-Mounaix, E. Lescoute, E. Brambrink, M. Koenig, H. Wei, A. Diziere, F. Occelli, G. Fiquet et F. Guyot : High-power laser shock-induced dynamic fragmentation of iron foils. *Phys. Rev. B*, **82**: 174102, 2010.

[140] G. Morard, G. Garbarino, D. Antonangeli, D. Andrault, N. Guignot, J. Siebert, M. Roberge, E. Boulard, A. Lincot, A. Denoeud et S. Petitgirard : Density measurements and structural properties of liquid and amorphous metals under high pressure. *High Pressure Research*, **34**:9–21, 2014.

[141] R. M. More, K. H. Warren, D. A. Young et G. B. Zimmerman : A new quotidian equation of state (QEOS) for hot dense matter. *Physics of Fluids (1958-1988)*, **31**:3059–3078, 1988.

[142] B. Nagler et al. : Turning solid aluminium transparent by intense soft X-ray photoionization. *Nature Physics*, **5**:693–696, 2009.

[143] W. J. Nellis, S. T. Weir et A. C. Mitchell : Minimum metallic conductivity of fluid hydrogen at 140 Gpa (1.4 Mbar). *Phys. Rev. B*, **59**:3434–3449, 1999.

[144] N. Nettelmann, A. Becker, B. Holst et R. Redmer : Jupiter models with improved ab initio hydrogen equation of state (H-REOS.2). *The Astrophysical Journal*, **750**:52, 2012.

[145] J. H. Nguyen et N. C. Holmes : Melting of iron at the physical conditions of the earth's core. *Nature*, **427**:339–342, 2004.

[146] G. Onida, L. Reining et A. Rubio : Electronic excitations : density-functional versus many-body green's-function approaches. *Rev. Mod. Phys.*, **74**:601–659, 2002.

[147] A. Pak, G. Gregori, J. Knight, K. Campbell, D. Price, B. Hammel, O. Landen et S. Glenzer : X-ray line measurements with high efficiency bragg crystals. *Review of Scientific Instruments*, **75**:3747–3749, 2004.

[148] H.-S. Park, D. M. Chambers, H.-K. Chung, R. J. Clarke, R. Eagleton, E. Giraldez, T. Goldsack, R. Heathcote, N. Izumi, M. H. Key, J. A. King, J. A. Koch, O. L. Landen, A. Nikroo, P. K. Patel, D. F. Price, B. A. Remington, H. F. Robey, R. A. Snavely, D. A. Steinman, R. B. Stephens, C. Stoeckl, M. Storm, M. Tabak, W. Theobald, R. P. J. Town, J. E. Wickersham et B. B. Zhang : High-energy K-alpha radiography using high-intensity, short-pulse lasers. *Physics of Plasmas*, **13**:056309, 2006.

[149] 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 et R. Stephens : Isochoric heating of solid-density matter with an ultrafast proton beam. *Phys. Rev. Lett.*, **91**:125004, 2003.

[150] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias et J. D. Joannopoulos : Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, **64**:1045–1097, 1992.

[151] D. A. Pepler et S. Paradowski : Central laser facility annual report 2005-2006. Rap. tech., 2006.

[152] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof : Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, **77**:3865–3868, 1996.

[153] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh et C. Fiolhais : Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, **46**:6671–6687, 1992.

[154] J. P. Perdew, S. Kurth, A. c. v. Zupan et P. Blaha : Accurate density functional with correct formal properties : A step beyond the generalized gradient approximation. *Phys. Rev. Lett.*, **82**:2544–2547, 1999.

[155] J. P. Perdew et Y. Wang : Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, **45**:13244–13249, 1992.

[156] F. Pérez : *Etude du transport des électrons suprathermiques en milieu solide ou comprimé dans le cadre de l'allumeur rapide*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 2011.

[157] T. S. Perry, P. T. Springer, D. F. Fields, D. R. Bach, F. J. D. 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 et R. W. Lee : Absorption experiments on X-ray-heated mid-Z constrained samples. *Phys. Rev. E*, **54**:5617–5631, 1996.

[158] C. J. Pickard : *Ab initio Electron Energy Loss Spectroscopy*. Thèse de doctorat, Christ's College, Cambridge, 1997.

[159] Y. Ping, F. Coppari, D. G. Hicks, B. Yaakobi, D. E. Fratanduono, S. Hamel, J. H. Eggert, J. R. Rygg, R. F. Smith, D. C. Swift, D. G. Braun, T. R. Boehly et G. W. Collins : Solid iron compressed up to 560 Gpa. *Phys. Rev. Lett.*, **111**:065501, 2013.

[160] Queloz, D., Bouchy, F., Moutou, C., Hatzes, A., Hébrard, G., Alonso, R., Auvergne, M., Baglin, A., Barbieri, M., Barge, P., Benz, W., Bordé, P., Deeg, H. J., Deleuil, M., Dvorak, R., Erikson, A., Ferraz Mello, S., Fridlund, M., Gandolfi, D., Gillon, M., Guenther, E., Guillot, T., Jorda, L., Hartmann, M., Lammer, H., Léger, A., Llebaria, A., Lovis, C., Magain, P., Mayor, M., Mazeh, T., Ollivier, M., Pätzold, M., Pepe, F., Rauer, H., Rouan, D., Schneider, J., Segransan, D., Udry, S. et Wuchterl, G. : The CoRoT-7 planetary system : two orbiting super-earths. *A&A*, **506**:303–319, 2009.

[161] A. Raji et S. Scandolo : Theoretical X-ray absorption near-edge structure signatures of solid and liquid phases of iron at extreme conditions. *High Pressure Research*, **34**:250–258, 2014.

[162] A. Ravasio : *Novel diagnostics for Warm Dense Matter : Application to shock compressed target*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 2007.

[163] A. Ravasio, G. Gregori, A. Benuzzi-Mounaix, J. Daligault, A. Delserieys, A. Y. Faenov, B. Loupias, N. Ozaki, M. Rabec le Gloahec, T. A. Pikuz, D. Riley et M. Koenig : Direct observation of strong ion coupling in laser-driven shock-compressed targets. *Phys. Rev. Lett.*, **99**:135006, 2007.

[164] V. Recoules et S. Mazevet : Temperature and density dependence of XANES spectra in warm dense aluminum plasmas. *Phys. Rev. B*, **80**:064110, 2009.

[165] J. J. Rehr, K. Jorissen, A. Ankudinov et B. Ravel : The feff project : User's guide. Rap. tech., Unicersity of Washington, 2013.

[166] A. Rousse, K. T. Phuoc, R. Shah, A. Pukhov, E. Lefebvre, V. Malka, S. Kiselev, F. Burgy, J.-P. Rousseau, D. Umstadter et D. Hulin : Production of a keV X-ray

beam from synchrotron radiation in relativistic laser-plasma interaction. *Phys. Rev. Lett.*, **93**:135005, 2004.

[167] D. E. Sayers, E. A. Stern et F. W. Lytle : New technique for investigating noncrystalline structures : Fourier analysis of the extended X-ray absorption fine structure. *Phys. Rev. Lett.*, **27**:1204–1207, 1971.

[168] J. Seres, E. Seres, A. J. Verhoef, G. Tempea, C. Streli, P. Wobrauschek, V. Yakovlev, A. Scrinzi, C. Spielmann et F. Krausz : Laser technology : Source of coherent kiloelectronvolt X-rays. *Nature*, **433**:596, 2005.

[169] G. Shen, V. B. Prakapenka, M. L. Rivers et S. R. Sutton : Structure of liquid iron at pressures up to 58 GPa. *Phys. Rev. Lett.*, **92**:185701, 2004.

[170] I. P. Shkarofsky, T. W. Johnston et M. P. Bachynski : *The Particle Kinetics of Plasmas*. Addison-Wesley, 1966.

[171] R. F. Smith, J. Eggert, R. Jeanloz, T. S. Duffy, D. G. Braun, J. R. Patterson, R. E. Rudd, J. Biener, A. E. Lazicki, A. V. Hamza, J. Wang, T. Braun, L. X. Benedict, P. M. Celliers et G. W. Collins : Ramp compression of diamond to five terapascals. *Nature*, **511**:330–333, 2014.

[172] R. F. Smith, J. H. Eggert, A. Jankowski, P. M. Celliers, M. J. Edwards, Y. M. Gupta, J. R. Asay et G. W. Collins : Stiff response of aluminum under ultrafast shockless compression to 110 GPa. *Phys. Rev. Lett.*, **98**:065701, 2007.

[173] R. F. Smith, J. H. Eggert, M. D. Saculla, A. F. Jankowski, M. Bastea, D. G. Hicks et G. W. Collins : Ultrafast dynamic compression technique to study the kinetics of phase transformations in bismuth. *Phys. Rev. Lett.*, **101**:065701, 2008.

[174] R. A. Snavely, M. H. Key, S. P. Hatchett, T. E. Cowan, M. Roth, T. W. Phillips, M. A. Stoyer, E. A. Henry, T. C. Sangster, M. S. Singh, S. C. Wilks, A. MacKinnon, A. Offenberger, D. M. Pennington, K. Yasuike, A. B. Langdon, B. F. Lasinski, J. Johnson, M. D. Perry et E. M. Campbell : Intense high-energy proton beams from petawatt-laser irradiation of solids. *Phys. Rev. Lett.*, **85**:2945–2948, 2000.

[175] K. Sokolowski-Tinten, C. Blome, C. Dietrich, A. Tarasevitch, M. Horn von Hoegen, D. von der Linde, A. Cavalleri, J. Squier et M. Kammler : Femtosecond X-ray measurement of ultrafast melting and large acoustic transients. *Phys. Rev. Lett.*, **87**:225701, 2001.

[176] F. Soubiran, S. Mazevet, C. Winisdoerffer et G. Chabrier : Helium gap in the warm dense matter regime and experimental reflectivity measurements. *Phys. Rev. B*, **86**:115102, 2012.

[177] D. K. Spaulding, R. S. McWilliams, R. Jeanloz, J. H. Eggert, P. M. Celliers, D. G. Hicks, G. W. Collins et R. F. Smith : Evidence for a phase transition in silicate melt at extreme pressure and temperature conditions. *Phys. Rev. Lett.*, **108**:065701, 2012.

[178] L. Spitzer et R. Härm : Transport phenomena in a completely ionized gas. *Phys. Rev.*, **89**:977–981, 1953.

[179] D. Strickland et G. Mourou : Compression of amplified chirped optical pulses. *Optics Communications*, **56**:219–221, 1985.

[180] M. Suggit, G. Kimminau, J. Hawreliak, B. Remington, N. Park et J. Wark : Nanosecond X-ray Laue diffraction apparatus suitable for laser shock compression experiments. *Review of Scientific Instruments*, **81**:083902, 2010.

[181] M. Taillefumier, D. Cabaret, A.-M. Flank et F. Mauri : X-ray absorption near-edge structure calculations with the pseudopotentials : Application to the K edge in diamond and alpha-quartz. *Phys. Rev. B*, **66**:195107, 2002.

[182] T. Takahashi et W. A. Bassett : High-pressure polymorph of iron. *Science*, **145**:483–486, 1964.

[183] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov et G. E. Scuseria : Climbing the density functional ladder : Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Phys. Rev. Lett.*, **91**:146401, 2003.

[184] S. Tateno, K. Hirose, Y. Ohishi et Y. Tatsumi : The structure of iron in earth's inner core. *Science*, **330**:359–361, 2010.

[185] M. Torrent et N. A. W. Holzwarth : A user's guide for Atompaw code. Rap. tech., 2010.

[186] R. F. Trunin : Shock compressibility of condensed materials in strong shock waves generated by underground nuclear explosions. *Physics-Uspekhi*, **37**:1123, 1994.

[187] R. F. Trunin, M. A. Podurets, L. V. Popov, B. N. Moiseev, G. V. Simakov et A. G. Sevast'yanov : Determination of the shock compressibility of iron at pressures up to 10 Tpa (100 Mbar). *Sov Phys - JETP*, **76**:1095, 1993.

[188] T. Tsuchiya et J. Tsuchiya : Prediction of a hexagonal sio_2 phase affecting stabilities of $Mgsio_3$ and $Casio_3$ at multimegabar pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **108**:1252–1255, 2011.

[189] M. E. Tuckerman, C. J. Mundy et G. J. Martyna : On the classical statistical mechanics of non-hamiltonian systems. *EPL (Europhysics Letters)*, **45**:149, 1999.

[190] K. Umemoto, R. M. Wentzcovitch et P. B. Allen : Dissociation of mgsio3 in the cores of gas giants and terrestrial exoplanets. *Science*, **311**:983–986, 2006.

[191] A. Van de Walle et G. Ceder : Correcting overbinding in local-density-approximation calculations. *Phys. Rev. B*, **59**:14992–15001, 1999.

[192] D. Vanderbilt : Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, **41**:7892–7895, 1990.

[193] M. J. Walter et R. G. Tronnes : Early earth differentiation. *Earth and Planetary Science Letters*, **225**:253–269, 2004.

[194] C. Wang, X.-T. He et P. Zhang : Thermophysical properties for shock compressed polystyrene. *Physics of Plasmas*, **18**:082707, 2011.

[195] F. M. Wang et R. Ingalls : Iron bcc-hcp transition : Local structure from X-ray-absorption fine structure. *Phys. Rev. B*, **57**:5647–5654, 1998.

[196] J. Wang, R. F. Smith, J. H. Eggert, D. G. Braun, T. R. Boehly, J. Reed Patterson, P. M. Celliers, R. Jeanloz, G. W. Collins et T. S. Duffy : Ramp compression of iron to 273 Gpa. *Journal of Applied Physics*, **114**:023513, 2013.

[197] C. E. Weir, E. R. Lippincott, A. Van Valkenburg et E. N. Bunting : Infrared studies in the 1- to 15-micron region to 30,000 atmospheres. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **63.A**:55–62, 1959.

[198] S. T. Weir, A. C. Mitchell et W. J. Nellis : Metallization of fluid molecular hydrogen at 140 GPa (1.4 Mbar). *Phys. Rev. Lett.*, **76**:1860–1863, 1996.

[199] K. Widmann, T. Ao, M. E. Foord, D. F. Price, A. D. Ellis, P. T. Springer et A. Ng : Single-state measurement of electrical conductivity of warm dense gold. *Phys. Rev. Lett.*, **92**:125002, 2004.

[200] S. C. Wilks, A. B. Langdon, T. E. Cowan, M. Roth, M. Singh, S. Hatchett, M. H. Key, D. Pennington, A. MacKinnon et R. A. Snavely : Energetic proton generation in ultra-intense laser-solid interactions. *Physics of Plasmas*, **8**:542–549, 2001.

[201] Q. Williams et E. J. Garnero : Seismic evidence for partial melt at the base of earth's mantle. *Science*, **273**:1528–1530, 1996.

[202] Q. Williams, R. Jeanloz, J. D. Bass, B. Svendsen et T. J. Ahrens : The melting curve of iron to 250 gigapascals : A constraint on the temperature at earth's center. *Science*, **236**:181–182, 1987.

[203] Q. Williams, E. Knittle et R. Jeanloz : The high-pressure melting curve of iron : A technical discussion. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, **96**:2171–2184, 1991.

[204] B. Yaakobi, T. R. Boehly, D. D. Meyerhofer, T. J. B. Collins, B. A. Remington, P. G. Allen, S. M. Pollaine, H. E. Lorenzana et J. H. Eggert : EXAFS measurement of iron bcc-to-hcp phase transformation in nanosecond-laser shocks. *Phys. Rev. Lett.*, **95**: 075501, 2005.

[205] B. Yaakobi, F. J. Marshall, T. R. Boehly, R. P. J. Town et D. D. Meyerhofer : Extended X-ray absorption fine-structure experiments with a laser-imploded target as a radiation source. *J. Opt. Soc. Am. B*, **20**:238–245, 2003.

[206] C. S. Yoo, N. C. Holmes, M. Ross, D. J. Webb et C. Pike : Shock temperatures and melting of iron at earth core conditions. *Phys. Rev. Lett.*, **70**:3931–3934, 1993.

[207] J. Yu, Z. Jiang, J. C. Kieffer et A. Krol : Hard X-ray emission in high intensity femtosecond laser-target interaction. *Physics of Plasmas*, **6**:1318–1322, 1999.

[208] Y. B. Zel'dovich et Y. P. Raizer : *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*. New York : Academic Press, 1967.

[209] D. Zhu, M. Cammarata, J. M. Feldkamp, D. M. Fritz, J. B. Hastings, S. Lee, H. T. Lemke, A. Robert, J. L. Turner et Y. Feng : A single-shot transmissive spectrometer for hard X-ray free electron lasers. *Applied Physics Letters*, **101**:034103, 2012.

[210] P. Ziesche, S. Kurth et J. P. Perdew : Density functionals from LDA to GGA. *Computational Materials Science*, **11**:122–127, 1998.