



HAL
open science

Etude des propriétés du cuivre sous conditions extrêmes et hors de l'équilibre thermique

Noémie Jourdain

► **To cite this version:**

Noémie Jourdain. Etude des propriétés du cuivre sous conditions extrêmes et hors de l'équilibre thermique. Astrophysique [astro-ph]. Université de Bordeaux, 2018. Français. NNT : 2018BORD0175 . tel-01973026

HAL Id: tel-01973026

<https://theses.hal.science/tel-01973026>

Submitted on 8 Jan 2019

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.

École doctorale n° 209 : Sciences Physiques et de l'Ingénieur

THÈSE DE DOCTORAT

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Bordeaux

Spécialité : "Astrophysique, Plasmas, Nucléaire"

par

Noémie Jourdain

Etude des propriétés du cuivre sous conditions extrêmes et hors de l'équilibre thermique

Présentée et soutenue publiquement le 25 octobre 2018
devant le jury composé de :

Mme. Sakura Pascarelli,	Rapporteur
M. Olivier Peyrusse,	Rapporteur
M. Stefan Dilhaire,	Président du jury
M. Patrick Audebert,	Membre du jury
M. Patrick Renaudin,	Membre du jury
M. Fabien Dorchies,	Directeur de thèse
M. Ludovic Lecherbourg,	Encadrant de thèse

Remerciements

Mis à part celui des cathédrales ou des rires et des champs, il semblerait que soit venu le temps des remerciements.

Je remercie dans un premier temps l'ensemble des membres du jury pour avoir pris le temps de lire et d'évaluer ce travail, ainsi que pour leurs nombreuses questions et remarques. Merci particulièrement à Sakura Pascarelli et Olivier Peyrusse d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse.

Durant ces trois ans, j'ai eu la chance de travailler au sein d'une équipe composée de gens aussi excellents que sympathiques. S'il faut blâmer quelqu'un pour le nombre de pages de cette thèse, adressez-vous surtout à eux pour tout le travail préalable qui a conduit aux résultats des pages suivantes.

Un grand merci à Fabien Dorchies grâce à qui tout a commencé il y a maintenant plus de trois ans. Merci pour m'avoir introduite à toute cette thématique, et formée que ce soit pendant les expériences, leurs analyses, ou encore lors des répétitions par téléphone (pas facile!). Merci aussi pour ta confiance, ta rigueur, ta disponibilité malgré tes multiples fonctions dont celle de Ultra-Flash Gordon des montagnes et autres sentiers pentus, et merci également pour avoir fait régner cette ambiance de travail si conviviale et décontractée. Tout cela pour dire que j'aurais difficilement pu espérer meilleur encadrement, et que je garderai de très bons souvenirs de ces années.

Je remercie chaleureusement Ludovic Lecherbourg (avec un nom comme ça, ça ne pouvait que bien se passer) dont la tâche la plus ardue aura sûrement été de devoir me supporter quotidiennement. Merci pour tout : ta disponibilité permanente, ta patience, toutes les relectures, tes remarques, questions, DAP, etc. En dehors de l'aspect professionnel, je retiendrai aussi quelques moments comme ta visite-ravitaillements lorsque j'étais légèrement éclopée. Un de mes plus grands souhaits restera de te voir un jour faire équipe avec Holak *et al.* Et aussi que tu puisses prendre ta revanche au Matador. Je m'arrête ici, il faudrait sûrement une vingtaine de pages de plus pour faire tenir l'ensemble des anecdotes.

Je tiens aussi à remercier Vanina Recoules qui m'a initiée au monde de l'ab-initio. J'ai vraiment apprécié travailler sur cet aspect théorique, en partie aussi grâce à ta pédagogie, ta rigueur et ta gentillesse. Merci également pour ta bienveillance pendant les petits moments de fatigue de fin de thèse.

Merci à Patrick Renaudin pour son intérêt et son investissement dans l'ensemble de ces travaux. Cela aura donné naissance à de nombreuses réflexions et discussions, couvrant un large éventail de domaines qui s'étend du choix controversé de la palette de couleurs à des concepts physiques plus complexes.

Merci à Kim Ta Phuoc et Benoît Mahieu d'avoir géré le φ^3 comme des chefs. Cette manip rythmée par les bip-bip de la Salle Jaune, les pizzas arrosées de sirop de sapin aux heures tardives et par quelques tours de magie époustouflants fut tout de même très chouette (productive en plus!). Une vraie *drime-time* comme on dit. Merci aussi pour les fameuses journées du LOA, qui ont notamment mis un terme prématuré à ma carrière de chanteuse. Dommage. J'en profite pour remercier l'ensemble du laboratoire pour votre accueil chaleureux nous ayant permis de nous sentir « comme à la maison » durant nos nombreuses visites.

Merci aux collègues du LDEE avec qui j'ai eu plaisir à partager ce couloir mi-chauffé mi-climatisé, ainsi que d'innombrables pauses dans notre luxueuse salle de repos. De Beuvry à la ménagerie de Limoges, l'ambiance était au rendez-vous. Merci également aux collègues de l'étage supérieur pour leur sympathie et leur efficacité vis-à-vis de tout ce qui est administratif. Je vous souhaite à tous une (très) bonne continuation, et surtout attention aux dates limites des inscriptions.

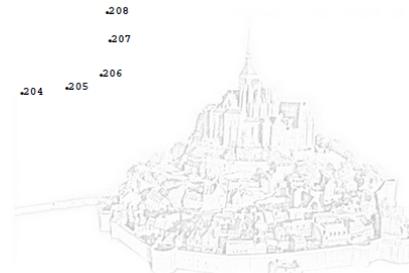
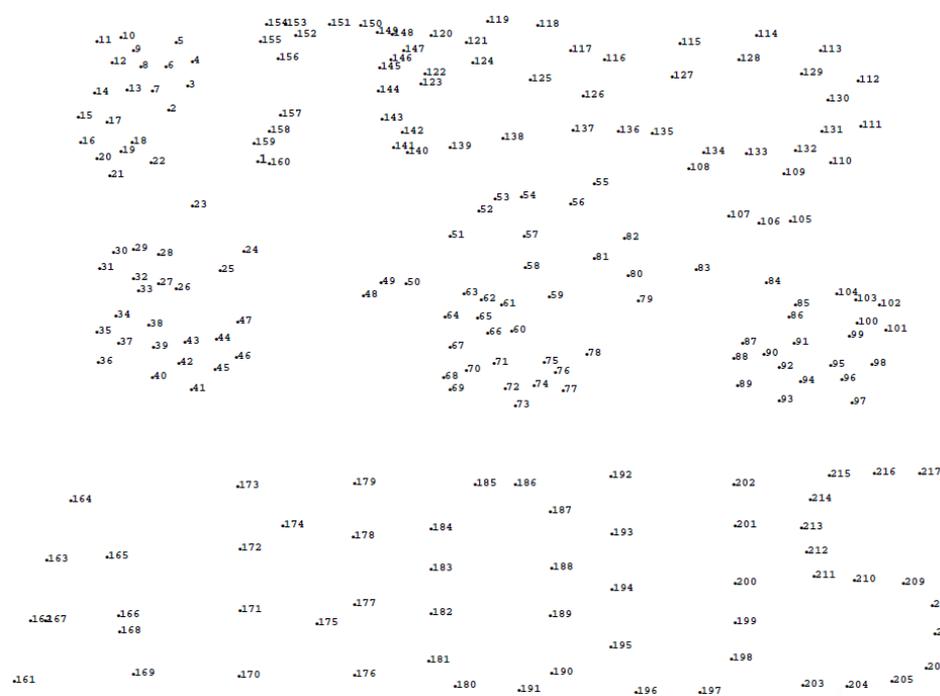
J'en arrive maintenant aux copains bien sûr, toujours au rendez-vous pour vous sortir la tête du travail, mais pas que. Merci notamment à la RVL¹ family, amis de toujours qu'on ne présente plus ☺; aux copains d'Erasmus, une folle amitié sans limite géographique et sans faille, mais pleine de maux de tête les samedis matin; à Joce (*Non à la 5^{ème}!*) et Micha, la plus grosse promo de M2 de l'histoire, et à toutes nos aventures de ces quatre dernières années qui mériteraient bien un roman voire une assiette décorative; au complément de cette promo provinciale: Fabien, champion des chaises musicales, et Florian, acolyte de vadrouilles parmi lesquelles cette école avec vue imprenable al forno; à proto-Kevin (je reste convaincue que le co-bureautage aurait fait quelques dégâts), et à Fabi qui s'est moqué – entre autres – de ce douloureux « Madison of shame » au Duplex; *merseu* à la Team 505, ou la coloc mythique/mystique qui aura fait vibrer les Chartrons et ses TDM jusque dans ses bas-fonds; à Paul pour nos farces à ventilateurs et autres virées nocturnes mémorables; aux copains de prépa que j'ai lâchement abandonnés il y a quelques années, uniquement pour mieux vous retrouver; à Dr Tif Geiger, collègue de fac préf'; à Soso & le Woody's; à Bérangère pour cette sieste de la résurrection; et à Jonathan parce qu'il me l'a gentiment demandé. Merci aussi à tous les doctorants que j'ai pu côtoyer et avec qui j'ai partagé de nombreux cafés/pots/buffets/apéros, passe-temps qui font naturellement parties intégrantes d'une thèse.

Un dernier merci à mes parents et mention spéciale pour leur patience infinie (encore désolé pour la CB). Pour finir, une pensée pour ma boule de poils préférée qui aura courageusement attendu que l'école soit finie.



1. Ne signifie pas Radio Val de Loire

Et puis comme je ne suis plus à une page près, un petit jeu destiné à ceux qui aiment les chiffres, histoire de meubler les longs trajets en transports en commun, attentes interminables à la laverie ou autres. Et surtout pour mettre fin à l'ultime débat.



Allez, boujou.

Liste des acronymes

ADU	Analog Digital Unit
ADU	Analog Digital Unit
CCD	Charged Coupled Device
CELIA	CEntre des Lasers Intenses et des Applications
DFT	Density Functional Theory
DOS	Density Of States
ELNES	Electron Loss Near Edge Spectroscopy
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FCI	Fusion par Confinement Inertiel
FDI	Fourier Domain Interferometry
FEG	Free Electron Gas
GGA	Generalized Gradient Approximation
HHG	High Harmonic Generation
IP	Image Plate
LDA	Local Density Approximation
LDOS	Local Density Of States
LOA	Laboratoire d'Optique Appliquée
PAW	Projected Augmented Wave
PDOS	Projected Density Of States
PP	Polypropylène
QMD	Quantum Molecular Dynamics
IP	Self-Amplified Spontaneous Emission
SOP	Streaked Optical Pyrometer
WDM	Warm Dense Matter
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
X-FEL	X-ray Free Electron Laser

Résumé

Le développement des sources laser ultra-brèves permet de nos jours de porter la matière dans des conditions extrêmes de pression et de température ($\sim 10\,000$ K) correspondant au régime de la matière dense et tiède. Le fait de travailler avec des lasers de durée femtoseconde induit des situations hors-équilibre où une énergie importante est déposée dans les électrons alors que les atomes restent froids. Par le biais de la spectroscopie **XANES**, il est possible de suivre l'évolution ultra-rapide de la structure électronique et de l'ordre local à courte portée après irradiation d'un tel laser. Nous sommes de plus aujourd'hui capable de simuler la matière dense et tiède avec la dynamique moléculaire quantique. En contrôlant indépendamment les températures électronique et ionique, des spectres **XANES** ont été calculés dans une gamme de températures et de densité correspondant à celle sondée dans nos différentes expériences. La comparaison des données expérimentales et de ces simulations permet une compréhension approfondie des phénomènes entrant en jeu et de leurs évolutions. L'étude proposée ici vise à caractériser l'absorption X près des flancs $L3$ et $L2$ du cuivre (respectivement à 932 et 952 eV). Les calculs montrent l'apparition d'une structure de pré-seuil avant le flanc sur les spectres, et son évolution permet de suivre la dynamique de la température électronique. Nous avons constaté par ces mêmes simulations que la perte de l'ordre cristallin doit se traduire par une disparition des structures post-seuil. Plusieurs séries d'expériences ont été réalisées avec le laser Eclipse du laboratoire **CELIA** et une station expérimentale « de table » dédiée aux mesures **XANES** résolues en temps. Dans un premier temps, des spectres **XANES** ont été obtenus avec une source X produite en irradiant une cible solide de CsI. La résolution temporelle était limitée par la durée relativement longue de la source ~ 10 ps rms (\sim temps attendu pour l'équilibre thermique du cuivre). Un jet d'agrégats de xénon a ensuite été utilisé pour produire une source X d'émissivité comparable, mais avec une durée significativement plus courte ($\leq 1,5$ ps rms). De nombreux spectres **XANES** hors équilibre ont été ainsi enregistrés, et pour différents degrés de chauffage. Le rapport signal sur bruit permet de résoudre l'évolution des structures post-seuil et de déduire la dynamique de la perte d'ordre cristallin. Enfin, une dernière expérience mettant en œuvre une source X issue du rayonnement béatron a été menée au laboratoire **LOA**. Avec cette source, une résolution temporelle de l'ordre de quelques dizaines de femtosecondes a été atteinte et permet de caractériser le processus de chauffage instantané des électrons par le laser, ainsi que des états en fort déséquilibre thermique.

Summary

Ultrashort laser sources development enables nowadays the possibility for matter to reach both extreme pressure and temperature ($\sim 10\,000$ K) conditions, or what we call « Warm Dense Matter ». Working with femtosecond lasers leads to out-of-equilibrium phenomena during which a large amount of energy is deposited in the electrons while the lattice remains cold. We used [XANES](#) spectroscopy to follow both the ultrafast evolution of the electronic structure and the local atomic order after the irradiation of such a laser. Moreover, we can nowadays employ Quantum Molecular Dynamics to simulate Warm Dense Matter. We computed [XANES](#) spectra for thermal out-of-equilibrium situations ($T_e \neq T_i$) and in thermodynamic configurations similar to the experimental ones. The confrontation of experimental data and these calculations brings a deep understanding of the phenomena involved and their evolutions. The present study deals with the X-ray absorption near copper $L3$ and $L2$ edges (respectively 932 and 952 eV). Calculations show a pre-edge structure in the spectra, the evolution of which gives the electronic temperature dynamics. These simulations also suggest that the loss of the crystalline order should give rise to the disappearance of the post-edge structures. Several experiments have been realized using Eclipse laser and a table-top station dedicated to time-resolved [XANES](#) measurements at [CELIA](#) laboratory. At first, some [XANES](#) spectra have been acquired using an X-ray source produced by the irradiation of a CsI solid target. This source duration of ~ 10 ps rms – approximately the thermal equilibration timescale for copper – restrained our temporal resolution. We then used a xenon clusters gas jet to produce an X-ray source of comparable emissivity but a significantly shorter duration (≤ 1.5 ps rms). Numerous out-of-equilibrium [XANES](#) spectra have been acquired and for different excitation degrees. The excellent signal-to-noise ratio allows us to follow the evolution of the post-edge structure and deduce the associated dynamics of the loss of crystalline structure. Finally, we performed the same experiment with an X-ray source coming from the betatron radiation at [LOA](#) laboratory. With this source, a temporal resolution of ~ 100 fs was achieved and allows us to fully characterize the instantaneous heating of the electrons by the laser and far-from-equilibrium states.

Table des matières

Introduction	1
1 Etat de l'art : matière dense et tiède en régime sub-ps	7
1.1 Interaction d'une impulsion laser sub-ps avec une cible fine de matière	8
1.2 Etat de l'art dans les études expérimentales de la WDM en régime sub-ps	17
1.3 Spectroscopie XANES	30
1.4 Pourquoi le cuivre?	34
2 Simuler la WDM par la Dynamique Moléculaire Quantique	43
2.1 Introduction	44
2.2 Calcul quantique de la structure électronique	45
2.3 La structure atomique guidée classiquement par la dynamique moléculaire . . .	54
2.4 Calcul de spectres XANES dans le formalisme PAW	55
3 Calculs de spectroscopie XANES ab-initio aux flancs L3 et L2 du cuivre	59
3.1 Représentation du cuivre dans sa structure cristalline cubique à face centrée . .	60
3.2 Structure électronique et atomique du cuivre à 300 K	65
3.3 Relaxation de l'orbitale électronique 2p avec la densité et la température	74
3.4 Calculs de spectres XANES à la densité du solide	78
3.5 Calculs en situation détendue	85
3.6 Relation entre le pré-seuil et la température électronique	90
3.7 Evolution de la structure électronique en fort déséquilibre thermique	93
3.8 Calcul de la capacité calorifique électronique C_e à partir des DOS	96
3.9 Gamme de densités et températures simulées	98
4 Station et techniques expérimentales pour les expériences de XANES résolues en temps	101
4.1 Dispositif expérimental	103
4.2 Synchronisation temporelle et superposition spatiale	112
4.3 Procédure d'obtention de spectres XANES	116
5 Développement de sources de rayonnement X ultra-courtes pour la spec- troscopie XANES résolue en temps	123
5.1 Démarche	125
5.2 Source de rayonnement X créée par l'interaction d'un laser avec une cible solide	128

5.3	Source de rayonnement X créée par l'interaction d'un laser avec un jet d'agrégats	133
5.4	Facteurs limitant la résolution temporelle	147
5.5	Simulations dynamiques des émissions X	148
6	Expériences de spectroscopie XANES résolues en temps sur le cuivre dense et tiède au CELIA	153
6.1	Mesure du taux d'absorption laser des échantillons de cuivre	154
6.2	Résultats expérimentaux avec la cible solide de CsI comme source de rayonnement X	163
6.3	Résultats expérimentaux avec les agrégats de xénon comme source de rayonnement X	172
6.4	Détermination de la résolution temporelle	176
7	Interprétations sur la relaxation électron-ion	183
7.1	Le code ESTHER et les coefficients du modèle à deux températures	184
7.2	Simulations ESTHER sans effets hydrodynamiques	194
7.3	Simulations ESTHER avec effets hydrodynamiques	196
8	Etude expérimentale de la dynamique de disparition de l'ordre atomique	207
8.1	L'ordre atomique à longue portée à partir des spectres XANES	208
8.2	Disparition des structures post-seuil sur les spectres expérimentaux à faible fluence	213
8.3	Perte de structure des spectres expérimentaux à de plus fortes fluences de chauffage	217
8.4	Etude de la transition de phase du solide au liquide avec ESTHER	218
8.5	Comparaison des estimations avec les données expérimentales	223
9	Spectroscopie XANES femtoseconde avec le rayonnement bétatron	225
9.1	Le rayonnement bétatron : une source X adaptée pour les expériences de spectroscopie d'absorption	226
9.2	Dispositif et techniques expérimentales	231
9.3	Résultats expérimentaux	237
9.4	Spectre XANES du cuivre froid	238
9.5	Spectres XANES chauffés résolus en temps	250
9.6	Interprétations hydrodynamiques	254
	Conclusion et perspectives	265
	Bibliographie	269

Introduction

UN des objectifs de la physique contemporaine reste de connaître ou d'être capable de prédire les réponses dynamiques des matériaux sur une gamme de pression (ρ) et de température (T) la plus étendue possible.

De nombreuses installations expérimentales permettent de nos jours de porter les matériaux dans des conditions (ρ, T) contrôlées. Les conditions de compression et de température pouvant être atteintes dépendent des contraintes appliquées et donc des techniques mises en oeuvre. Ces installations, représentées sur la Figure 1, sont de plus accessibles aux scientifiques pour qu'ils puissent réaliser leurs études. Comme on peut le voir sur cette figure, il est aujourd'hui possible de porter la matière sous de nombreux états tels que l'état liquide, gazeux ou encore de plasma dense.

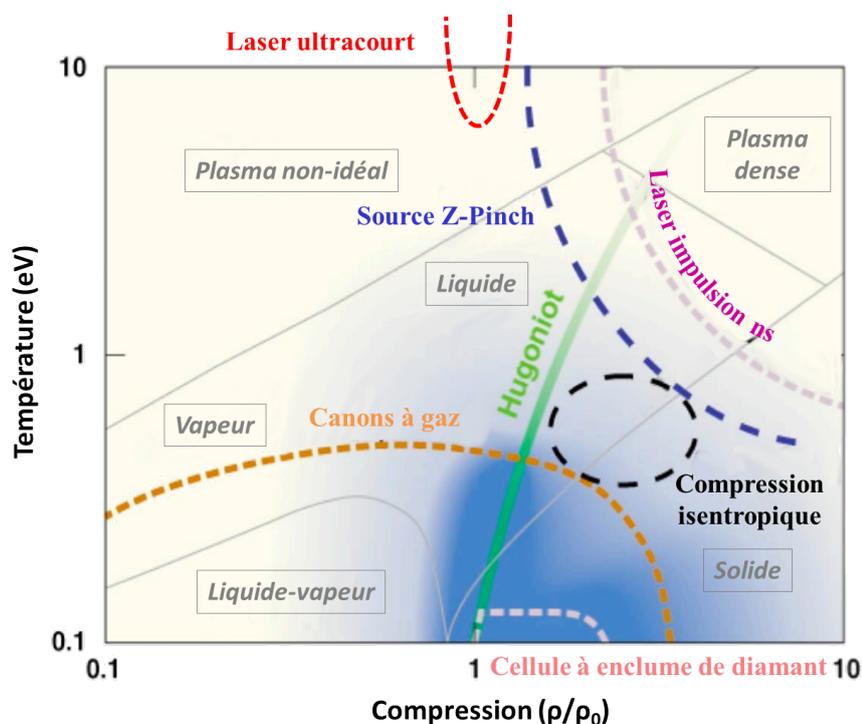


Figure 1 – Catégories d'installations expérimentales pouvant donner lieu aux différents régimes (ρ, T). Figure adaptée de [1].

Parmi ces installations, on peut par exemple citer les cellules à enclumes de diamants qui permettent d'atteindre de hauts taux de compression ou encore les canons à gaz légers pour des compressions dynamiques à des pressions plus modérées.

L'utilisation des lasers est aussi très répandue pour transformer un matériau initialement froid. En effet, l'irradiation d'une cible de matière avec un laser engendre un plasma à sa surface. Ce plasma très chaud (T de l'ordre du keV) au comportement « idéal » est dit « cinétique ». De plus, il existe des techniques dérivées de l'interaction laser-plasma donnant lieu à des états de plus faibles températures T et à des densités ρ plus élevées. Dans ce contexte, les lasers de durées nanosecondes et d'énergie de l'ordre du kJ sont employés pour induire des chocs dans la matière. On appelle « Hugoniot » la courbe retraçant les états (ρ, T) atteints par la matière après un choc. Des méthodes de compression quasi-insentropiques ont aussi été développées plus récemment et permettent d'atteindre des états hors de l'Hugoniot.

Le comportement de la matière sous forme de plasma est notamment régi par le niveau de corrélation que les ions entretiennent entre eux. Ainsi, au sein de cet état, on regroupe les plasmas dits « idéaux » pouvant être modélisés comme des fluides. Ils s'opposent aux plasmas « non-idéaux », plus difficiles à décrire. Cette classification dépend du degré d'interaction entre les ions, de la nature des effets de potentiels et aussi des températures mises en jeu.

Les plasmas « non-idéaux », indiqués en haut à gauche de la Figure 1, correspondent à des plasmas denses ($\rho \sim \rho_0$) à des températures plus faibles ($T \sim \text{eV}$). On les rencontre notamment dans la phase de compression des cibles de FCI. Ils peuvent aussi être générés directement à partir de l'interaction entre un laser sub-ps et la matière. Bien que de nos jours les théories soient très performantes quant à la description de la matière condensée (c'est-à-dire jusqu'à des températures $\leq T_{fusion}$) ainsi que dans le régime plasma (c'est-à-dire pour des températures $> T_{Fermi}$), il reste difficile de dégager un consensus quant aux modèles raccordant ces deux régions correspondant aux plasmas « non-idéaux ».

La matière dense et tiède

On retrouve dans cette catégorie des plasmas « non-idéaux » un régime de la matière particulier que l'on appelle *Warm Dense Matter* (WDM) ou régime de la matière dense et tiède. Les propriétés très singulières de la matière dense et tiède ainsi que sa présence dans de nombreux domaines de la physique ont engendré un intérêt tout particulier dans le monde de la recherche ces dernières années. Ce régime reste difficile à décrire, car il est situé entre le solide et le plasma. Comme on peut le voir sur la Figure 2, il met en jeu des températures de l'ordre de quelques eV et des densités allant de 0,1 à 10 fois celle du solide. On retrouve la matière dense et tiède au coeur de planètes géantes comme Jupiter ou Saturne, mais aussi dans la fusion par confinement inertiel lors de la phase de compression de la cible par des impulsions lasers.

La matière dense et tiède, située à l'interface du solide et du plasma dans le diagramme de phase, établit ainsi un clivage entre la description des physiciens de la matière condensée et celle des physiciens des plasmas. Du point de vue de la physique de la matière condensée, la WDM se réfère à des états dont la densité est proche de celle du solide ρ_0 et à des températures de l'ordre de la température de Fermi T_F . Pour un physicien des plasmas, la WDM correspond à de la matière sous forme de plasma, mais trop froid et/ou trop dense pour être traitée par les approches standards généralement appliquées aux plasmas.

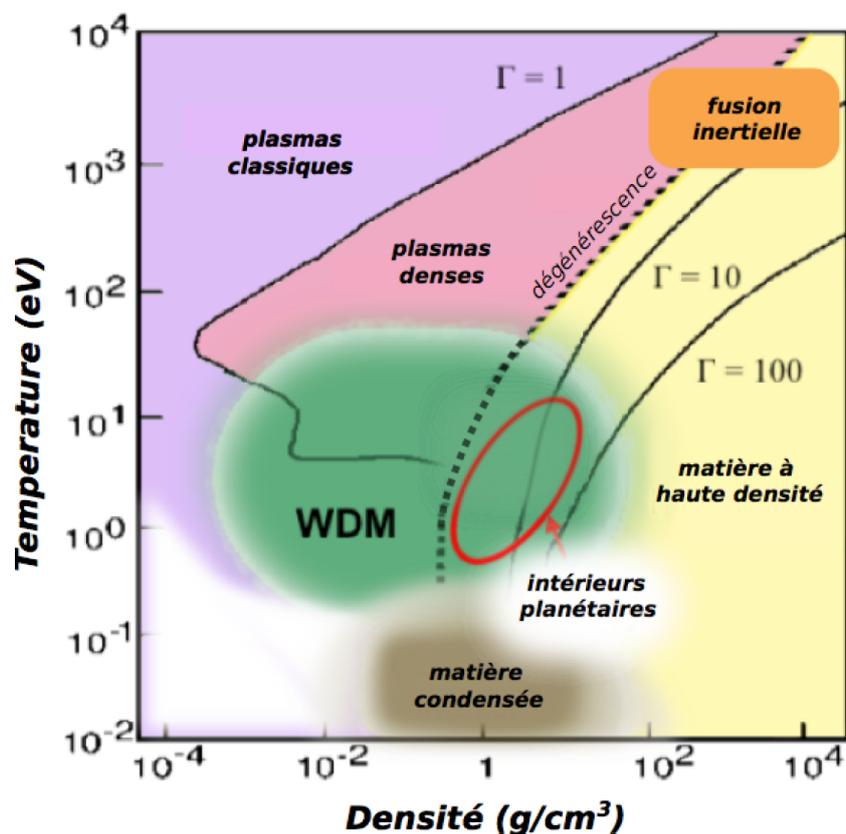


Figure 2 – Diagramme de phase pour différentes conditions de la matière. La matière dense et tiède se situe à l’interface de nombreux modèles, ce qui rend sa description très complexe.

Cette thématique a vu un attrait grandissant ces dernières années du fait de développements considérables à la fois du côté expérimental et de la théorie. L’amélioration des outils et techniques expérimentaux combinée aux progrès constants dans les descriptions théoriques (notamment ab-initio) et aux avancées technologiques liées aux performances des super-calculateurs ont permis l’émergence de cette nouvelle discipline qu’est l’étude de la **WDM**. Un des enjeux principaux reste de déterminer les propriétés optiques, électriques et thermodynamiques des différents matériaux dans ce régime, tout en essayant de bénéficier d’une théorie qui permette d’englober l’ensemble des conditions (ρ, T) pouvant être rencontrées. Des efforts particuliers se portent sur la description des transitions de phase dans ce régime et sur la détermination des équations d’états (où la majeure difficulté reste de bien décrire l’évolution de l’équilibre entre les espèces atomiques moléculaires et les espèces ionisées).

Au cours de ces dernières années, la modélisation de la matière dense et tiède par des calculs numériques de dynamique moléculaire quantique (**QMD**) a fait l’objet de constantes évolutions. Il s’agit de simuler la physique à l’échelle microscopique (dynamique moléculaire pour les ions et traitement quantique pour les électrons) afin de déterminer les propriétés macroscopiques de la matière dans ce régime, telles que les coefficients de transport, ou même les équations d’états.

En parallèle de ces simulations complexes et très coûteuses en temps de calcul, les expériences dans le régime dense et tiède sont particulièrement difficiles à mettre en oeuvre. Il a d’abord fallu développer de nouvelles techniques de mesures expérimentales adaptées

à ces plasmas denses et plus opaques que ceux étudiés antérieurement. De plus, du fait des fortes pressions générées, la **WDM** n'est atteinte que de façon transitoire. Cela a pour conséquence de contraindre les mesures puisque ces dernières doivent être effectuées pendant le temps effectif d'existence de la matière dense et tiède.

Deux stratégies sont employées dans les expériences réalisées dans le régime dense et tiède. On peut mesurer directement ces états extrêmes de pression et/ou de température générés afin de construire des tables, qui permettent par exemple de relier les variables d'états entre elles. Par exemple, dans une expérience où la matière est choquée par un laser, on peut remonter à une densité ρ à partir de la vitesse du choc en face arrière de l'échantillon, et à la température T par des mesures de « **SOP** » (*Streaked Optical Pyrometer*). Cette première méthode est une approche empirique où les variables d'étude sont directement déterminées par les mesures. Il reste toutefois difficile de caractériser très précisément les conditions (densité et température) à laquelle la matière dense et tiède a été créée car elles ne sont pas forcément contrôlées avec la précision souhaitable. Il est possible d'envisager une seconde stratégie où les données expérimentales sont reproduites (ou non) en se comparant aux simulations. Ces prédictions numériques sont pour la plupart réalisées par le biais de simulations de dynamique moléculaire quantique introduites plus haut.

Néanmoins, ces calculs complexes nécessitent l'emploi de quelques approximations, comme celle de la fonctionnelle d'échange et de corrélation pour décrire les interactions mutuelles entre les électrons du système modélisé. Cet aspect accentue la nécessité de confrontation des calculs avec des expériences, notamment dans le présent régime de la **WDM** où les modélisations sont très complexes et le choix des approximations peut dépendre des cas étudiés. A cela s'ajoute le fait que le calcul de grandeurs macroscopiques à partir de grandeurs microscopiques implique l'emploi de modèles (par exemple le modèle de Drude pour les mesures optiques) dont l'applicabilité dans le régime de la matière dense et tiède n'est pas forcément acquise. Ainsi, en cas de désaccord entre ces simulations prédictives et les résultats expérimentaux, il n'est pas simple d'établir d'où provient cette déviation.

Les simulations de **QMD** permettent de calculer les structures électroniques et ioniques. En utilisant dans les expériences des diagnostics sensibles aux grandeurs microscopiques, on peut alors comparer directement les données expérimentales à ces calculs ab-initio, et valider (ou non) les modèles. En effet, dans l'optique de comparer les données avec les simulations de dynamique moléculaire quantique, de telles expériences s'avèrent de première importance puisqu'elles ne nécessitent pas d'intermédiaires (comme des modèles analytiques) pour une comparaison immédiate. L'idéal reste donc d'utiliser une technique expérimentale capable de venir sonder directement la matière à l'échelle microscopique.

Pour ce faire, on utilise le rayonnement X, qui peut pénétrer la matière en volume et dont la longueur d'onde est de l'ordre de la taille des atomes. Parmi les techniques expérimentales utilisant ce rayonnement (présentées plus en détails dans le chapitre 1), on retrouve principalement les expériences de diffraction, de diffusion Thomson, d'émission ou fluorescence, et de spectroscopie d'absorption. Cette dernière et notamment la spectroscopie **XANES** permet de caractériser la structure électronique ainsi que la structure atomique locale de manière très fine. De plus, le calcul de spectres **XANES** ab-initio dans le régime **WDM** est aujourd'hui réalisable, ce qui laisse envisager une comparaison directe des simulations aux spectres d'absorption **XANES** obtenus dans les expériences.

La matière dense et tiède à deux températures

Il apparaît au travers de la Figure 1 que la matière dense et tiède peut être générée par un laser ultra-court. On appelle ultra-court un laser dont la durée est plus petite que celles des principaux processus de relaxation, c'est-à-dire la relaxation électron-ion, la conduction thermique et la détente hydrodynamique. Les expériences caractérisant la matière à l'échelle sub-ps sont primordiales pour l'étude de ces processus physiques fondamentaux.

Le chauffage ultra-court par laser optique provoque l'excitation des électrons de conduction par les photons sur des échelles de temps inférieures à la picoseconde, et il devient possible d'étudier la matière dans des conditions hors de l'équilibre thermique entre les électrons et les ions. On a alors affaire, aux premiers instants après l'irradiation du laser, à des situations où les électrons ont une température plus grande que celle des ions, restés froids car ils n'ont pas eu le temps de répondre à l'excitation du laser du fait de leur masse plus importante. Ces conditions hors de l'équilibre thermique peuvent conférer à la matière des propriétés atypiques. En effet, les propriétés de la matière hors de l'équilibre thermique peuvent se révéler considérablement différentes de celles qui lui sont conférées lorsque les températures électroniques et ioniques sont équilibrées. La première formulation historiquement introduite pour décrire les interactions électron-ion durant cette phase hors de l'équilibre thermique est le modèle à deux températures. Il s'agit d'un modèle basé sur un couple d'équations différentielles permettant de calculer les évolutions temporelles de la température électronique $T_e(t)$ et ionique $T_i(t)$.

Ainsi, pour des fluences de chauffage assez élevées (\sim quelques J.cm^{-2}) capables de porter la matière à des températures de l'ordre de l'électron-volt, et pour des impulsions laser sub-ps, il est possible de générer de la matière à la fois dans le régime WDM et aussi dans un état hors de l'équilibre thermique où $T_e \neq T_i$. La complexité de la modélisation se voit donc amplifiée : il faut d'une part être capable de modéliser des états denses et tièdes, où les corrélations entre les ions existent et les électrons sont dégénérés, et d'autre part des états hors de l'équilibre thermique, où les électrons et les ions ne sont pas à la même température. C'est pourquoi les expériences réalisées dans ces conditions présentent un grand intérêt. En effet, la comparaison des résultats expérimentaux et des simulations ab-initio permet une compréhension approfondie de l'interaction dynamique entre les électrons et les ions, phénomène de première importance pour l'étude de la WDM.

L'étude proposée dans cette thèse traite des propriétés du cuivre dans des conditions denses et tièdes hors de l'équilibre thermique. Le cuivre, métal noble tout comme l'argent et l'or, possède une structure électronique particulière du fait de sa bande $3d$ très localisée en énergie. Cette dernière est notamment suspectée de lui conférer des propriétés particulières dans des conditions de fort déséquilibre thermique. Pour mener cette étude, une approche mêlant expériences de spectroscopie XANES résolues en temps et simulations de dynamique moléculaire quantique a été employée.

Plan de la thèse

Motivé par les développements opérés ces dernières années dans la discipline de la spectroscopie XANES ultra-rapide et par l'étude de l'évolution de la structure électronique du cuivre (notamment sa bande $3d$) dans des conditions extrêmes de pression et de température,

ce travail de thèse s'articule autour de deux grands axes que sont les expériences et les simulations, et dont la comparaison offre une compréhension fine des phénomènes mis en jeu dans l'interaction laser-matière à l'échelle sub-ps.

Dans un premier temps, une revue des expériences notables liées au régime de la matière dense et tiède hors de l'équilibre thermique sera exposée.

On présentera ensuite au deuxième chapitre la description des fondements de la théorie de la dynamique moléculaire quantique. Cette théorie entremêle les aspects classiques et quantiques dans le but de calculer la structure électronique et d'autres propriétés qui interviennent dans l'analyse des spectres [XANES](#).

L'application de cette théorie au cas du cuivre et du calcul de l'absorption X près de son flanc L fera l'objet du troisième chapitre. Ce chapitre expose notamment les répercussions des variations de paramètres tels que la densité ρ , la température des électrons T_e et la température ionique T_i sur la structure électronique du cuivre et donc sur le spectre d'absorption [XANES](#). Il permettra de plus d'introduire des outils pour l'interprétation des spectres expérimentaux. C'est ensuite l'aspect expérimental qui sera abordé dans les chapitres suivants. Après une présentation de la station expérimentale dédiée aux mesures [XANES](#) du laboratoire [CELIA](#), on présentera les résultats obtenus et les analyses réalisées dans les expériences de [XANES](#) résolues en temps sur le cuivre, effectuées sur cette installation.

Enfin, la même expérience, mais réalisée au [LOA](#) et mettant en oeuvre une source de rayonnement X femtoseconde issue du rayonnement bétatron sera présentée dans le dernier chapitre. On verra comment la faisabilité d'une expérience de spectroscopie d'absorption avec une résolution temporelle femtoseconde ouvre la porte à de nombreuses perspectives.

Etat de l'art : matière dense et tiède en régime sub-ps

1.1 Interaction d'une impulsion laser sub-ps avec une cible fine de matière . . .	8
1.1.1 Création d'états hors de l'équilibre thermique	8
1.1.2 Le modèle à deux températures	10
1.2 Etat de l'art dans les études expérimentales de la WDM en régime sub-ps	17
1.2.1 Expériences liées aux mesures optiques	17
1.2.2 Diagnostics X	27
1.3 Spectroscopie XANES	30
1.3.1 Absorption X et nomenclature	30
1.3.2 Principe du processus de photoabsorption	31
1.3.3 Etude de la transition du solide au plasma	32
1.4 Pourquoi le cuivre ?	34
1.4.1 Dynamique de transition de phase dans le cas d'un chauffage sub-ps	34
1.4.2 Le cuivre, un métal noble	38

LES compétences et le savoir-faire acquis dans le domaine des lasers depuis leur avènement dans les années 1960 ont permis d'atteindre des durées d'impulsion de plus en plus infimes au cours du temps. De nos jours, nous sommes à même d'en délivrer sur des échelles de quelques attosecondes (10^{-18} s) par génération d'harmoniques [2, 3], laissant envisager l'accès à la zep-toseconde (10^{-21} s) pour les années à venir [4]. Par conséquent, des phénomènes physiques ayant lieu sur ces mêmes échelles de temps peuvent potentiellement être mis en lumière et étudiés. La caractérisation de processus sur des échelles de temps aussi courtes, que ce soit par des techniques expérimentales ou par des simulations numériques, pousse quotidiennement la technologie à ses limites de faisabilité et requiert une innovation constante du savoir-faire des scientifiques.

Outre cet attrait pour des durées d'impulsions toujours plus courtes, nous avons vu dans l'introduction que le chauffage d'une cible fine de matière par un laser optique sub-ps ouvrait l'accès à des états hors de l'équilibre thermique où les électrons ont une température plus importante que celle des ions. Pour des degrés de chauffage suffisamment importants, cette méthode de chauffage permet aussi de générer des états denses et tièdes de manière transitoire. Ce premier chapitre présente l'état de l'art des expériences réalisées ces dernières années dans le régime de la matière dense et tiède et hors de l'équilibre thermique.

1.1 Interaction d'une impulsion laser sub-ps avec une cible fine de matière

1.1.1 Création d'états hors de l'équilibre thermique

En régime sub-ps, le dépôt de l'énergie du laser dans le système électronique et le transfert thermique aux ions ne se produisent plus sur des temps comparables et peuvent être découplés. Une vision schématique de l'évolution des conditions dans les structures électronique et atomique depuis l'irradiation du laser ultra-court jusqu'à l'atteinte d'une situation équilibrée est représentée sur la Figure 1.1.

Lorsqu'un laser ultra-court interagit avec la matière initialement en conditions ambiantes de pression et température (Figure 1.1 (a)), il dépose son énergie dans l'épaisseur de peau. Dans le cas des métaux, les électrons libres, très mobiles, sont parfois comparés à un gaz d'électrons dans une structure ionique métallique fixe. C'est pourquoi la plus grande partie de l'énergie d'un laser irradiant un métal est absorbée par ces électrons libres par le processus de Bremsstrahlung inverse [5, 6]. Cette absorption provoque alors une forte hausse de la température électronique.

Aux premiers instants suivant l'irradiation du laser sub-ps, le matériau possède un réseau atomique froid ($T_i = 300$ K) et un système électronique à une température $T_e \gg T_i$ élevée (Figure 1.1 (b)). L'existence de tels états hors de l'équilibre thermique entre les électrons et les ions perdurant quelques picosecondes après le chauffage fut pour la première fois énoncé par Kaganov *et al.* [7]. Ces conditions particulières où les ions et les électrons ne sont pas à la même température ($T_i \neq T_e$) peuvent conférer à la matière des propriétés qui diffèrent de celles de l'équilibre thermique. C'est notamment le cas des propriétés structurales [8], des

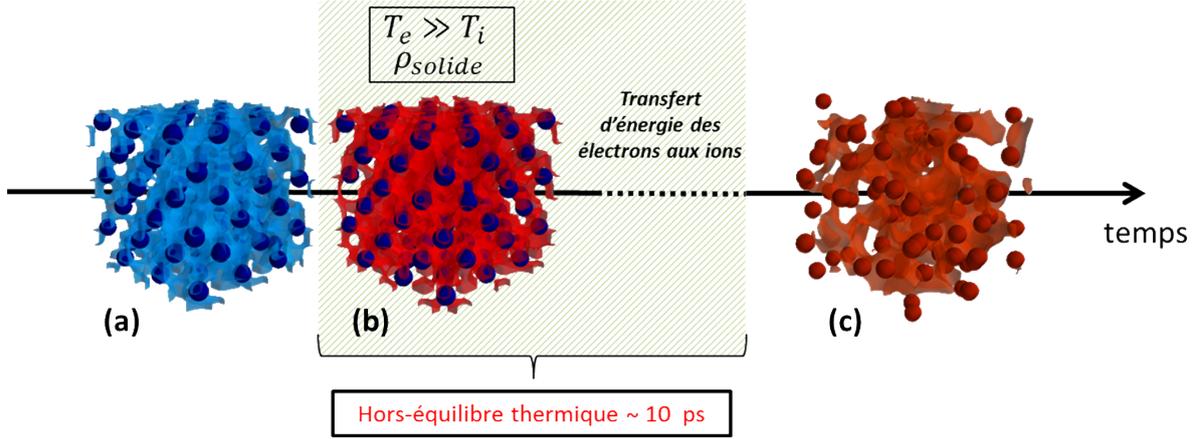


Figure 1.1 – Chauffage sub-ps du système électronique suivi de la relaxation électronique.

coefficients de transports [9], des propriétés optiques [10] ou encore des équations d'états [11, 12].

Une fois les électrons thermalisés par le biais des collisions électrons-électrons, ces derniers transfèrent leur énergie au réseau cristallin [5]. Ce phénomène donne lieu à la production de quanta de vibration de la structure atomique appelées phonons, et par conséquent à un transfert thermique à l'intérieur du matériau. Lorsque les températures électroniques et ioniques sont équilibrées $T_e = T_i$ (Figure 1.1 (c)), on assiste à la fusion ou à l'ablation de la cible suivant les caractéristiques du laser et les propriétés intrinsèques du matériau [13, 14, 15].

Nous avons vu dans l'introduction que de tels lasers pouvaient générer de la matière à la fois **WDM** et aussi hors de l'équilibre thermique. L'équilibre thermique entre les électrons et les ions est atteint lorsque ces deux espèces atteignent une même température $T_e = T_i = T$, alors que la définition de la matière dense et tiède dépend notamment du degré d'interaction entre les ions et de la valeur de la température des électrons T_e par rapport à la température de Fermi T_F .

Plus précisément, on introduit en général le coefficient de couplage Γ pour qualifier le niveau de corrélations entre les ions. Il est défini comme :

$$\Gamma = \frac{E_p}{E_{th}} \quad (1.1)$$

où E_p désigne l'énergie potentielle d'interaction entre les ions et E_{th} l'énergie thermique.

Le choix de la description mise en œuvre est guidé par la valeur de ce paramètre Γ . En effet, si $\Gamma \ll 1$, c'est-à-dire pour des températures élevées et/ou des densités relativement faibles, les effets de potentiels peuvent être négligés et la matière est dite sous forme de plasma cinétique ou idéal. En revanche, si $\Gamma > 1$, les effets de corrélation entre les ions doivent être pris en compte, ce qui est réalisable avec des modèles de physique de la matière condensée pour de très fortes corrélations (cas d'un solide cristallin par exemple).

Aujourd'hui, il existe une multitude de modèles, aussi bien dans la discipline de la physique condensée que celle liée aux plasmas cinétiques. Cependant, il existe un domaine intermédiaire où les corrélations ioniques peuvent être importantes, et les températures assez élevées pour ne pas pouvoir négliger les effets thermiques. C'est ce régime intermédiaire entre le solide et le plasma où $\Gamma \approx 1$ qui correspond à celui de la matière dense et tiède.

L'existence des corrélations entre les particules à des températures bien au-delà du point de fusion ne peut être décrite par les théories établies aujourd'hui, ce qui rend la compréhension des propriétés de la **WDM** très complexe.

Un autre paramètre important est le rapport entre la température des électrons T_e et la température de Fermi T_F [16]. Cette dernière fait intervenir leur densité n_e , leur masse m_e , et est définie par :

$$T_F = \frac{\hbar^2(3\pi^2n_e)^{2/3}}{2m_e} \quad (1.2)$$

Pour le cuivre, la température de Fermi en conditions ambiantes tabulée vaut $T_F = 7,03$ eV [16].

Il y a nécessité d'utiliser un traitement quantique des électrons lorsque leur température devient voisine ou inférieure à la température de Fermi, comme pour la matière dense et tiède où $T_e \approx T_F$.

Echelles de temps mises en jeu

On présente sur la Figure 1.2 les résultats d'un calcul basé sur le modèle à deux températures (introduit dans la suite de ce chapitre). On y retrouve les évolutions temporelles des températures électronique $T_e(t)$ et ionique $T_i(t)$ d'un échantillon mince de cuivre induites par un chauffage ultra-court et engendrant des états denses et tièdes.

Le dépôt de l'énergie du laser au temps $t = 0$ provoque immédiatement une augmentation de la température des électrons T_e , qui, dans ce cas de figure à une fluence de chauffage absorbée de $\sim 0,5 \text{ J.cm}^{-2}$, atteint une valeur maximale d'environ 2 eV. Le transfert d'énergie thermique des électrons aux ions par les collisions électrons-phonons assure ensuite la hausse de la température ionique T_i jusqu'à l'équilibre thermique, atteint intégralement après une vingtaine de picosecondes.

Il apparaît au travers de ce calcul que des conditions de fort déséquilibre thermique (où $T_e \gg T_i \approx 300 \text{ K}$) persistent durant les premières picosecondes après l'irradiation du laser. Durant cet intervalle de temps, la matière peut se présenter sous un état atypique, impactant fortement ses propriétés par rapport à celles de l'état fondamental. Ces états exotiques ont déjà mis en évidence de fortes corrélations entre la structure électronique et le réseau atomique, impactant notamment la transition du solide au liquide par rapport à son comportement à l'équilibre thermique $T_e = T_i$ [17, 18, 19].

De plus, la limite entre des conditions isochores ($\rho = \rho_0$) et le début de la détente hydrodynamique provoquant la chute de la densité reste floue. Il en va de même quant à l'intervalle de temps où la matière dense et tiède va perdurer à l'état transitoire. En effet, la **WDM** étant définie comme possédant une densité proche du solide et des températures de l'ordre de l'eV, il est difficile de définir la durée de ce régime transitoire.

1.1.2 Le modèle à deux températures

C'est historiquement en 1958, c'est-à-dire avant même l'apparition des premiers lasers, que Kaganov et son équipe [7] émirent l'idée d'un modèle à deux températures pour décrire le chauffage très rapide d'un métal par un laser. Selon eux, après un chauffage ultra-court, l'absorption du laser par les électrons libres confère au système électronique une température

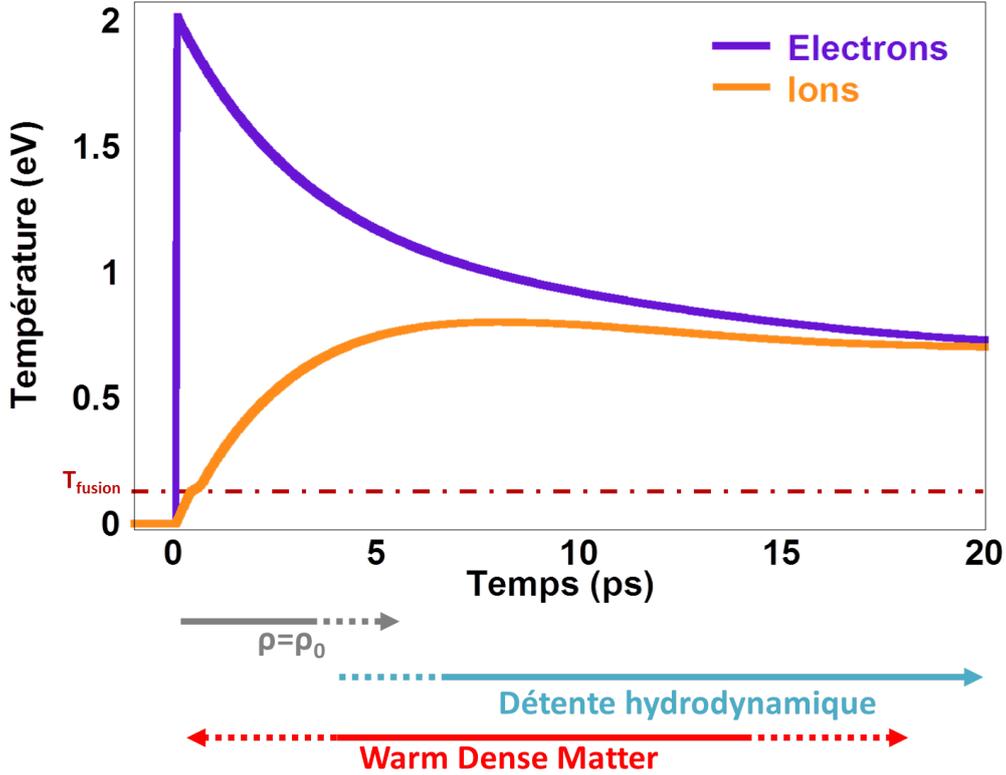


Figure 1.2 – Evolutions temporelles des températures électroniques et ioniques issues d'un calcul basé sur le modèle à deux températures appliqué au cas du cuivre.

T_e plus importante que celles des ions T_i . C'est ensuite la dynamique de l'équilibre entre ces deux espèces, pouvant être décrite comme une simple relaxation s'effectuant sur un temps caractéristique τ_{eq} , qui s'installe jusqu'à atteindre l'équilibre thermique.

En 1974, S.I. Anisimov [20] introduit ensuite la formulation de ce modèle à deux températures la plus largement utilisée aujourd'hui, dans le but de décrire au mieux le comportement des métaux irradiés par un laser sub-ps, et notamment les interactions électrons-ions sous-jacentes. Dans cette représentation, comme dans celle de Kaganov *et al.*, les électrons et les ions sont modélisés par leurs températures respectives. Les évolutions temporelles de ces grandeurs satisfont les deux équations différentielles couplées suivantes :

$$C_e \frac{dT_e}{dt} = -G(T_e - T_i) + S(t) \quad (1.3)$$

$$C_i \frac{dT_i}{dt} = G(T_e - T_i) \quad (1.4)$$

$S(t)$ désigne le terme source du laser sub-ps, généralement représenté par une fonction gaussienne. C_e et C_i sont les capacités calorifiques électronique et ionique, représentatives de la quantité d'énergie à apporter au système pour que la température de celui-ci augmente de 1 Kelvin. G désigne le coefficient de couplage électron-ion.

Bien que d'apparence simpliste du fait de cet unique couple d'équations succinctes, le modèle à deux températures met en jeu, à travers les coefficients qui le composent, de nombreux modèles physiques qui peuvent parfois se révéler complexes. En effet, comme on peut le voir dans les équations proposées par Anisimov *et al.*, une fois la perturbation

initiale fixée par le terme source du laser $S(t)$, les évolutions temporelles de la température électronique T_e et de la température ionique T_i sont principalement déterminées par les trois coefficients C_e , C_i et G . On présente ci-après les représentations utilisées pour les modéliser, associées aux valeurs expérimentales mesurées pour les métaux.

C_e - Gaz d'électrons libres : modèle de Drude

Dans les métaux, les électrons de valence ne sont pas localisés sur des atomes particuliers. On peut alors les imaginer comme formant un gaz dispersé dans la totalité du métal. Ce point est le fondement de la théorie du gaz d'électrons libres formulée par Drude. Les idées maîtresses de cette théorie sont les suivantes :

- les électrons ne subissent aucune interaction entre deux collisions si aucun champ électromagnétique externe n'est appliqué. Ils se déplacent alors de manière rectiligne et uniforme ;
- la diffusion électron-électron est négligée ;
- la probabilité par unité de temps qu'un électron subisse une collision vaut $1/\tau$. Ces collisions représentent le seul moyen par lequel le bain d'électrons se thermalisent.

Cette théorie décrit donc les électrons libres comme un gaz obéissant aux lois de la théorie cinétique des gaz. L'expression de la capacité calorifique électronique C_e dans le modèle de Drude s'écrit :

$$C_e^{Drude} = \gamma^{Drude} T_e \quad \text{avec} \quad \gamma^{Drude} = \frac{3}{2} \cdot \frac{N_e k_B}{T_F} \quad (1.5)$$

Cependant, cette formulation de C_e^{Drude} donne lieu pour certains éléments à des déviations d'un facteur ~ 100 par rapport aux valeurs expérimentales.

Bien qu'ayant été de nombreuses fois controversée du fait des écarts considérables entre ses prévisions et les valeurs expérimentales, et des difficultés conceptuelles qu'elle a soulevées, la théorie de Drude du début du 20^{ème} siècle peut toujours être employée pour avoir un ordre de grandeur ou des estimations grossières dans le cadre de la théorie de la conduction des métaux.

La prise en compte de la nature quantique de ce gaz électronique permet une amélioration conséquente de sa description. En particulier, le recours au principe d'exclusion de Pauli, reconnaissant les électrons comme des fermions, impose l'utilisation de la statistique de Fermi-Dirac pour décrire les états qu'ils occupent. Cette vision quantique du gaz d'électrons libres est plus connue sous la désignation de modèle de Sommerfeld.

C_e - Gaz d'électrons libres : modèle de Sommerfeld

Le modèle de Sommerfeld trouve son origine dans la résolution de l'équation de Schrödinger en 3 dimensions, dans le cas d'électrons indépendants, c'est-à-dire avec le potentiel $V=0$ pour $0 \leq x, y, z \leq L$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi_k = E_k \Psi_k \quad \text{avec} \quad \Psi_k(x+L, y+L, z+L) = \Psi_k(x, y, z) \quad (1.6)$$

On se place ici dans une approche mettant en oeuvre une base d'ondes planes dans l'espace des vecteurs d'ondes \mathbf{k} . Les fonctions d'onde sont alors de la forme $\Psi_k = A_k (1/L)^{3/2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, avec $k_i = 0, \pm (2\pi)/L, \dots, \pm (n_i 2\pi)/L$ pour $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}$.

Les valeurs propres de l'énergie s'écrivent :

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (1.7)$$

Avec ce formalisme, les surfaces où l'énergie est constante sont des sphères de rayon $k = \sqrt{2mE}/\hbar$.

La vision quantique du problème implique que l'occupation d'un système de N_e électrons respecte le principe d'exclusion de Pauli. Ainsi, à température nulle, on peut définir une sphère de rayon k_F et de volume $4/3\pi k_F^3$, appelée « sphère de Fermi », où tous les états sont occupés. Cette convention définit par la même occasion la surface de Fermi, d'énergie $E_F = (\hbar^2/2m) \cdot k_F^2$, et le vecteur d'onde de Fermi k_F .

De plus, le volume correspondant à chaque état autorisé dans l'espace des \mathbf{k} est $V_k = (2\pi/L)^3$. On peut alors établir l'expression des N_e électrons contenus dans la sphère de Fermi, de densité électronique $n_e = N_e/V$ (avec $V = L^3$ dans l'espace direct) :

$$N_e = 2 \cdot \frac{4\pi k_F^3}{3} / \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 \quad \text{avec} \quad k_F = (3\pi^2 n_e)^{1/3} \quad (1.8)$$

Ce qui donne pour l'énergie de Fermi E_F une définition en fonction de la densité électronique n_e :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_e)^{2/3} \quad (1.9)$$

Evaluons maintenant la densité d'états électroniques $g(E)$, ou **DOS** pour « *Density Of States* » ($g(E) = (1/V)dN_e/dE$), représentant la distribution en énergie des états électroniques, dans le cadre du modèle du gaz d'électrons libres.

A partir de $dN_e = 8\pi k^2 dk / (2\pi/L)^3$ et $dE = \hbar^2 k dk / m$, on obtient :

$$g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (1.10)$$

On constate finalement que la densité d'états électroniques $g(E)$ a une forme relativement simple dans ce modèle du gaz à électrons libres, notamment du fait de son évolution avec l'énergie comme $E^{1/2}$.

Approche qualitative Si on s'intéresse à la Figure 1.3, on voit que l'élargissement avec T_e de la fonction de distribution de Fermi-Dirac $f(E) = [1 + \exp((E - E_F)/k_B T_e)]^{-1}$ conduit à l'excitation thermique d'un nombre d'électrons compris dans une surface approximativement triangulaire, de hauteur $1/2 \cdot g(E_F)$ et de base $2 k_B T_e$. La différence par rapport à l'énergie totale E^{tot} à $T_e = 0$ K vaut :

$$E^{tot}(T_e) - E^{tot}(T_e = 0) \sim \frac{1}{2} g(E_F) (k_B T_e)^2 \quad (1.11)$$

En différenciant cette expression par rapport à la température électronique T_e , on voit apparaître la dépendance linéaire de la capacité calorifique électronique C_e avec la température des électrons T_e :

$$C_e \equiv \frac{\partial U_e}{\partial T_e} \propto g(E_F) k_B^2 T_e \quad (1.12)$$

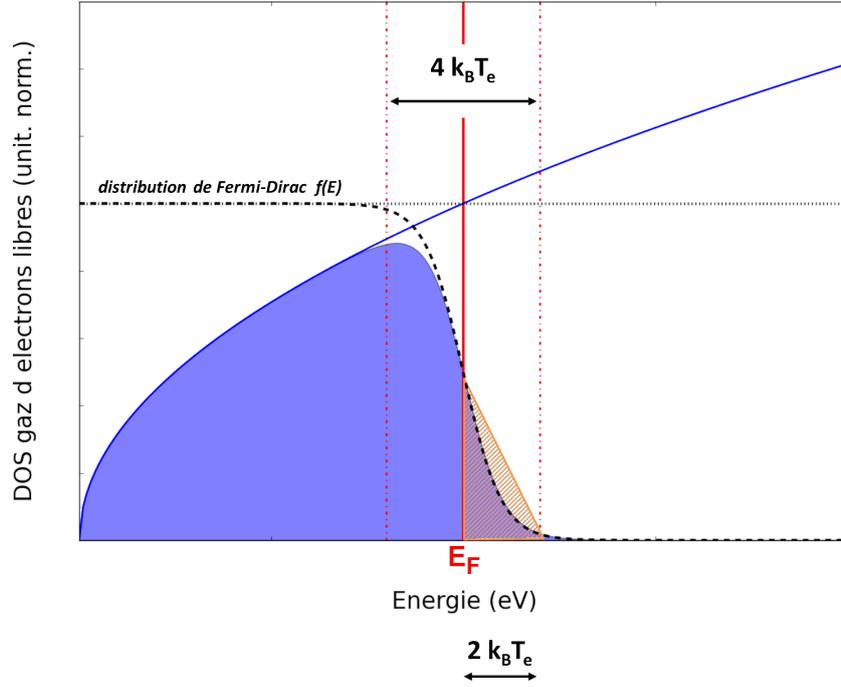


Figure 1.3 – Densité d'états électronique caractéristique du modèle du gaz d'électrons libres. A une température T_e donnée, l'élargissement de la fonction de distribution de Fermi-Dirac provoque le dépeuplement d'états électroniques d'énergies $\leq E_F$ au profit d'états au-delà de E_F .

De manière plus rigoureuse, il faut avoir recours à l'expansion de Sommerfeld pour la formulation de l'énergie interne électronique U_e :

$$U_e = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} E(\mathbf{k}) f(E(\mathbf{k})) = U_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T_e)^2 g(E_F) \quad (1.13)$$

On obtient alors :

$$C_e^{\text{Sommerfeld}} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T_e g(E_F) \quad (1.14)$$

A partir des expressions de E_F de (1.9) et $g(E)$ de (1.10), il vient ensuite :

$$g(E_F) = \frac{3}{2} \cdot \frac{n_e}{E_F} \quad (1.15)$$

Et on obtient finalement l'expression de la capacité calorifique électronique du modèle de Sommerfeld :

$$C_e^{\text{Sommerfeld}} = \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{n_e k_B^2 T_e}{E_F} = \gamma T_e \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{n_e k_B^2}{E_F} \quad (1.16)$$

Pour le cuivre, la valeur de γ^{Cu} a été mesurée expérimentalement dans des conditions ambiantes à $\gamma_{exp}^{Cu} = 96,8 \text{ J.m}^{-3}.\text{K}^{-2}$ [21]. Des calculs théoriques, rendent quant à eux une valeur plus faible de γ^{Cu} , estimée à $\gamma_{calc} = 70,1 \text{ J.m}^{-3}.\text{K}^{-2}$ [22].

C_i - Loi de Dulong-Petit

La loi de Dulong-Petit de 1819 [23] établit que la chaleur spécifique d'un solide, due aux vibrations de son réseau cristallin, vaut $3k_B$ par ion, et ce indépendamment de l'élément

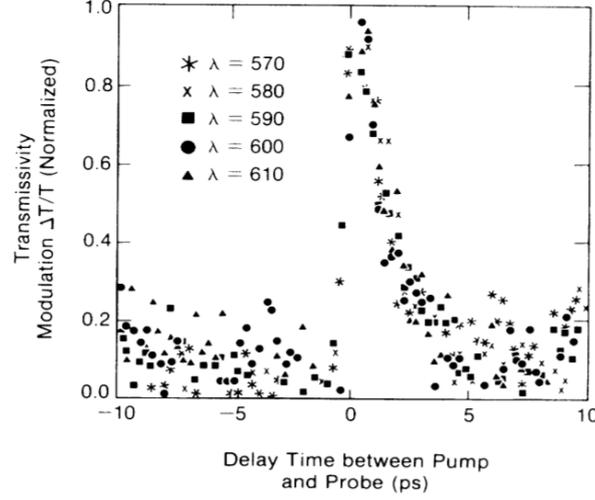


Figure 1.4 – Mesures de modulations de transmittivité pour l’obtention du coefficient de couplage électron-ion du cuivre issues de [25].

étudié.

Pour un solide monoatomique comme le cuivre, contenant $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ ions par mole, on emploie couramment la valeur molaire $c_v^{molaire} = 24,94 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Cette grandeur est reliée à la capacité calorifique ionique par l’expression $C_i = (\rho/M_{Cu}^{at}) \cdot c_v^{molaire}$.

On trouve pour le cuivre [24] :

$$C_i = \frac{8,96 \cdot 10^6}{63,55} \cdot 24,94 \sim 3,5 \cdot 10^6 \text{ J.m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1} \quad (1.17)$$

Valeur expérimentale de G dans le cas du cuivre

Une valeur du coefficient de couplage électron-ion du cuivre a été mesurée par Elsayed et son équipe [25], pour une température électronique maximale de 2200 K, donnant lieu à une température d’équilibre de 385 K. Ce coefficient de couplage vaut $G_0^{Cu} = 10^{17} \text{ W.m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$. Les mesures sont reportées sur la Figure 1.4.

Ces résultats ont été obtenus par des mesures de modulations dans la transmittivité d’échantillons de 20 nm de cuivre chauffés par une impulsion laser de 300 femtosecondes. De ces mesures et par comparaison avec des calculs basés sur le modèle à deux températures, il a été observé que le transfert d’énergie entre les électrons et les ions se faisait sur des temps compris entre 1 et 4 ps, durée augmentant avec la fluence du laser. Les densités d’énergie employées dans cette expérience, permettant d’atteindre une température électronique maximale T_e^{max} de $\sim 2000 \text{ K}$ sont beaucoup plus faibles que celles typiquement employées dans les expériences du régime de la matière dense et tiède.

Les études basées sur des systèmes en déséquilibre thermique et la relaxation résultante entre les électrons et les ions ont montré, notamment dans la comparaison avec des données d’expériences, la nécessité de prendre en compte l’évolution de ces coefficients avec la température. Différents modèles ont été développés à cette fin : on peut citer les travaux de Chen *et al.* [26] et Kirkwood *et al.* [27] pour la conductivité thermique électronique $\kappa(T_e)$ et la capacité calorifique électronique $C_e(T_e)$. Cette dernière a aussi été étudiée par Bévilion *et al.* [28] avec des calculs ab-initio. On recense aussi le modèle de Waldecker *et al.* [29]

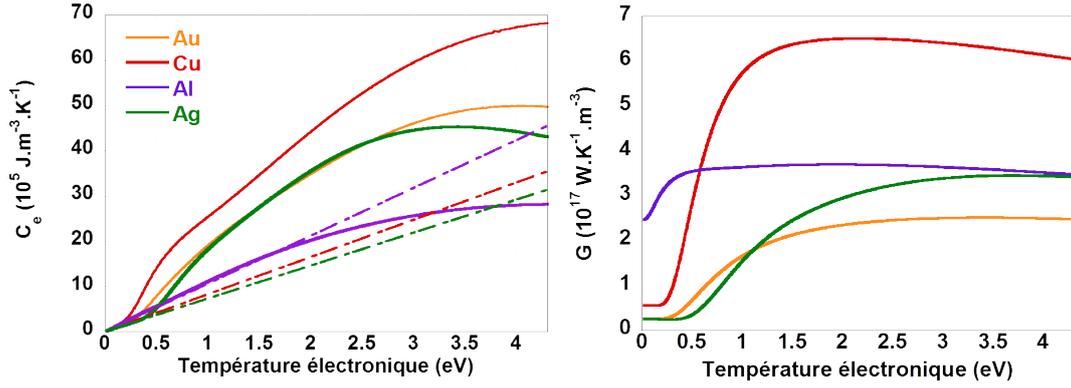


Figure 1.5 – Dépendance en température des capacités calorifique électronique $C_e(T_e)$ (gauche) et coefficients de couplage $G(T_e)$ (droite) calculés par Lin *et al.* [22]. Sur la figure de gauche, les valeurs de $C_e(T_e)$ calculées par le modèle du gaz d'électrons libres sont représentées en traits pointillés.

pour $C_i(T_i)$ où les différentes contributions des phonons sont prises en compte séparément, et ceux de Loboda *et al.* [30] et Chen *et al.* [26] pour le coefficient de couplage électron-ion $G(T_e)$.

Ces modélisations ne sont pas explicitées ici, et seuls les travaux de Lin *et al.* [22] sont présentés dans le paragraphe suivant.

Calculs de Lin *et al.* en situation de fort déséquilibre thermique L'effet de la température électronique sur la capacité calorifique électronique $C_e(T_e)$ ainsi que sur le coefficient de couplage électron-ion $G(T_e)$ a été estimé pour une dizaine de métaux par Lin *et al.*. Ces calculs ont été effectués à l'aide de simulations basées sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) qui permettent de calculer les structures électroniques ainsi que les spectres de phonons. Dans ces calculs, les densités d'états électroniques et les spectres de phonons ont tous été calculées pour des conditions de températures nulles ($T = 0$ K). Ils sont donc représentatifs des structures cristallines des métaux étudiés.

La capacité calorifique électronique correspond à la dérivée de la densité d'énergie électronique par rapport à la température électronique $C_e = \partial U_e / \partial T_e$. Elle s'exprime comme :

$$C_e(T_e) = \frac{\partial U_e}{\partial T_e} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f(E, \mu, T_e)}{\partial T_e} g(E) dE \quad (1.18)$$

L'expression du coefficient de couplage électron-ion, plus complexe, a été développée par Wang *et al.* [31]. Elle est liée à la fois à la densité d'états électroniques et au spectre de phonons :

$$G(T_e) = \frac{\pi \hbar k_B \lambda \langle \omega^2 \rangle}{g(E_F)} \int_{-\infty}^{+\infty} g^2(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE \quad (1.19)$$

Dans ces deux expressions, le terme $g(E)$ est la densité d'états électroniques, $\langle \omega^2 \rangle$ est le second moment du spectre de phonons et λ le paramètre d'augmentation de masse électron-phonon.

Comme on peut le voir sur la Figure 1.5 représentant des calculs de Lin *et al.* de $C_e(T_e)$ et $G(T_e)$ pour quelques métaux, les hypothèses d'une relation linéaire entre C_e et T_e ou d'un coefficient de couplage électron-ion constant ne sont pas réalistes (sauf pour l'aluminium)

dès lors que l'on a affaire à des températures électroniques $\geq 0,5$ eV. Ce n'est pas le cas de l'aluminium notamment aux faibles températures ($T_e \leq 2$ eV) du fait de sa densité d'états électroniques correspondant à celle mise en oeuvre dans le modèle du gaz d'électrons libres ($\propto E^{1/2}$).

Ces calculs de $C_e(T_e)$ et $G(T_e)$ proviennent de calculs de structure électronique et de densités d'états de phonons déterminées à $T = 0$ K où le métal est un cristal parfait. Il convient donc de s'interroger quant à leur validité lorsque cet ordre cristallin est perdu après l'atteinte de l'état liquide. De la même manière, des calculs ont montré que les densités d'états électroniques et de phonons pouvaient être fortement modifiées dans des conditions de fort déséquilibre thermique où $T_e \gg T_i = 300$ K [17]. Les valeurs de $C_e(T_e)$ et $G(T_e)$ déterminées par Lin *et al.* ne sont donc peut-être plus applicables dans ce régime de fortes excitations.

On rappelle que ce sont ces coefficients $C_e(T_e)$, $C_i(T_i)$ et $G(T_e)$ qui dictent l'évolution de T_e et T_i dans le modèle à deux températures exprimé par le couple d'équations 1.3 et 1.4. La formulation de ce modèle à deux températures reporte donc le problème à la détermination de ces coefficients et leur évolution avec T_e , T_i et aussi la densité ρ , notamment dans le régime de la matière dense et tiède. Comme on vient de le voir, de nombreux modèles et calculs existent, mais ils doivent être confrontés à des données expérimentales pour pouvoir être validés ou non.

1.2 Etat de l'art dans les études expérimentales de la WDM en régime sub-ps

Une fois la matière dense et tiède créée, il faut être en mesure de la caractériser, sur des échelles de temps comparables à son existence transitoire. Dans cette optique, de nombreuses techniques ont été développées, et continuent d'être optimisées pour définir le plus précisément possible ces états et ainsi comprendre l'ensemble des phénomènes physiques mis en jeu.

On recense deux grands ensembles de techniques de caractérisation, aussi appelées diagnostics : les mesures optiques, réalisées en surface des échantillons, et les mesures dans le domaine de rayonnement X (alternativement des électrons), assurant une sonde en volume du matériau et à l'échelle atomique. Une revue des techniques les plus employées et illustrées dans chaque cas par des résultats d'expériences notables est proposée dans la présente partie.

1.2.1 Expériences liées aux mesures optiques

L'apparition des lasers femtosecondes a motivé nombre d'études parmi lesquelles on retrouve les expériences de mesures optiques, que ce soit de réflectivité, de transmittivité. Le fait de travailler à des échelles aussi courtes induit l'assurance de caractériser des états dont la densité reste très proche de celle du solide. Dans ces conditions, les modèles employés dans ces expériences supposent une densité égale à celle du solide et négligent la détente hydrodynamique. Ces mesures optiques sont de plus le plus souvent interprétées par le biais de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ ou encore de la conductivité électrique $\sigma(\omega)$.

La plupart des simulations sur l'interaction de lasers femtosecondes avec les métaux utilisent des paramètres optiques constants [26, 32, 33, 34, 35]. L'absorption du laser étant

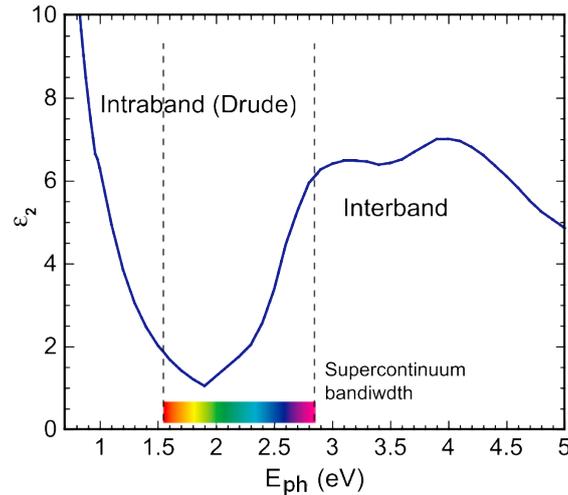


Figure 1.6 – Calcul de la fonction diélectrique de l’or pour des conditions ambiantes sur une large gamme spectrale [19]. On voit qu’une gamme spectrale de 1,5 à 2,85 eV permet de mettre en évidence les transitions intrabandes et interbandes.

régie par des propriétés telles que la réflectivité d’un matériau ou la longueur jusqu’à laquelle le laser peut pénétrer, il est important d’en avoir une représentation correcte, notamment dans le cadre d’un système à deux températures où $T_e \neq T_i$. Ces coefficients peuvent être calculés par des calculs ab-initio. Ces derniers offrent l’avantage de ne pas avoir à discriminer les électrons libres des électrons liés, limite qui peut être très floue, surtout dans le régime de la matière dense et tiède.

L’intérêt de telles mesures expérimentales dans la caractérisation d’états hors de l’équilibre thermique et dans le régime dense et tiède a été avancé par A. Ng en 1998 [36]. Dans cet article, il est expliqué que les lasers femtosecondes mis en commun à des mesures optiques, notamment les décalages de phases et leurs amplitudes, offrent des informations relatives à l’équilibre entre les électrons et les ions. Une large étude relative à ce sujet a alors été entreprise sur l’or quelques années plus tard, dans le but de caractériser l’évolution ultra-rapide de sa structure de bandes.

Des mesures directes de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ sur une large gamme de fréquence dans le domaine du visible permettent de remonter aux changements de structures de bandes dus à des changements structuraux induits par laser. En effet, la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ est une sonde sensible à la dynamique des électrons et peut ainsi fournir des informations sur l’état d’un matériau (par exemple solide, liquide, ordonné ou non). C’est ce qui est illustré sur la Figure 1.6 pour un calcul de $\epsilon_2(\omega)$ dans le cas de l’or solide [19]. On dissocie généralement la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ suivant une partie réelle et imaginaire $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ est la permittivité, et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ la conductivité.

Alors qu’à l’état solide, la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ a un comportement semblable à celui donné par le modèle de Drude pour des photons d’énergie de $h\nu = 0,5$ à 2 eV, un saut apparaît juste après $\sim h\nu = 2,3$ eV à cause de la transition entre états $-p$ et $-d$. Ces mesures optiques ainsi que celles issues d’autres expériences opérées sur de fins échantillons d’or chauffés par un laser ultra-court ont ensuite été comparées avec des simulations. L’ensemble des résultats obtenus a amené des analyses et discussions controversées, témoignant de la complexité de l’interprétation de résultats de mesures optiques

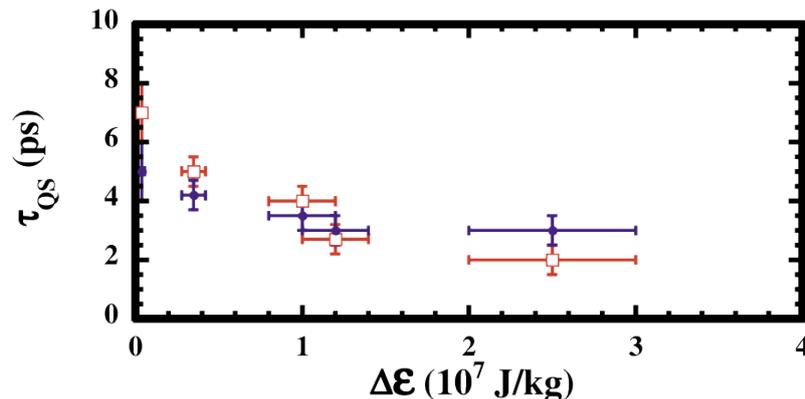


Figure 1.7 – Durée de l’état métastable observé dans l’expérience de [37] en fonction de la densité d’énergie déposée dans des échantillons d’or.

dans le régime de la *Warm Dense Matter*.

Interprétations controversées des mesures optiques sur l’or dense et tiède

En 2004, Widmann et son équipe sont parvenus, pour la première fois, à mesurer les propriétés d’états denses et tièdes de l’or hors-équilibre, lors de la transition du solide au liquide [37]. Pour ce faire, ils ont étudié les conductivités électriques $\sigma(\omega)$ à une énergie $h\nu = 1,55$ eV d’une feuille d’or chauffée par laser femtoseconde à des densités d’énergies de 10^5 - 10^7 J.kg $^{-1}$.

Afin de remonter aux valeurs des conductivités $\sigma(\omega)$, ils ont utilisé les mesures de réflectivité R et de transmittivité T afin de résoudre les équations de Helmholtz selon un modèle proposé par Forsman *et al.* [38]. Ces mesures de conductivité électrique montrent un état métastable exposé sur la Figure 1.7, dont la durée varie en fonction de la fluence de chauffage employée.

Ces données ont ensuite été mis en parallèle à des calculs ab-initio réalisés par Mazevet *et al.* [10]. Les calculs ab-initio ne restituent les résultats de Widmann *et al.* que si on considère des conditions où les électrons sont très chauds et les ions froids. L’état métastable des mesures de Widmann *et al.* a alors été interprété comme correspondant à un état où les ions n’ont pas encore répondu après l’excitation de la structure électronique générée par l’impulsion pompe.

Ping *et al.* [39] ont ensuite effectué des mesures de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ (sur le même principe opératoire que Widmann *et al.*) sur une large gamme de fréquence de $\lambda = 450$ à 800 nm, correspondant à des énergies de photons de $\sim 1,5$ à $2,85$ eV. Comme on peut le remarquer sur la Figure 1.6, cette région du spectre suffit pour donner des informations sur les transitions intrabandes et interbandes. De plus, l’impulsion sonde assure une mesure avec une résolution temporelle sub-ps. Dans un souci de comparaison avec les données de l’expérience de Widmann *et al.*, réalisée à une énergie de $1,55$ eV, le pas de temps employé est similaire. A gauche de la Figure 1.8 présentant les mesures, une seule courbe est utilisée pour des temps de $1,2$ à 4 ps car sur cette échelle de temps, $\epsilon_2(\omega)$ n’évolue pas, ce qui est cohérent avec les observations de l’état métastable de Widmann *et al.*

Un accord est aussi établi avec les calculs de σ_{ac} de Mazevet *et al.* sur le fait que cet état soit relié à des conditions hors de l’équilibre thermique où les ions sont froids et les électrons

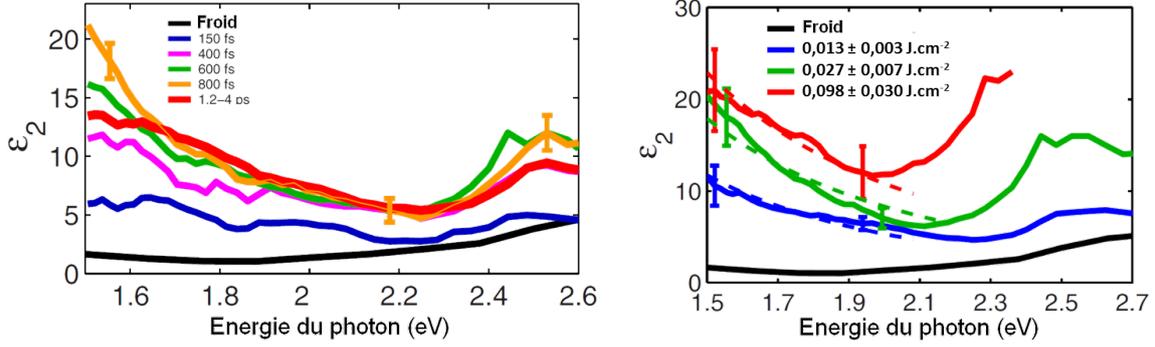


Figure 1.8 – Mesures de la fonction diélectrique large bande effectuées sur de fins échantillons d’or [39]. *Gauche* : Evolution temporelle de $\epsilon_2(\omega)$ pour une fluence de $0,015 \text{ J.cm}^{-2}$. *Droite* : Effet de la fluence de chauffage sur $\epsilon_2(\omega)$ à un délai fixé à $\sim 1,7 \text{ ps}$ (correspondant à l’état métastable). Pour des fluences $\geq 0,027 \text{ J.cm}^{-2}$, un saut apparaît dans $\epsilon_2(\omega)$. Cette discontinuité se déplace vers des énergies de photons incidents plus faibles avec la hausse de la fluence.

chauds. Toutefois, ils lèvent une contradiction puisque ces simulations ne restituent pas le décalage vers les basses énergies au delà de 2 eV dans le cas de fortes excitations et donc de fortes températures (voir Figure 1.8 à droite).

Ao *et al.* [40] proposèrent ensuite un modèle pour interpréter les mesures optiques dans le cadre des transitions de phases hors de l’équilibre thermique. Les simulations hydrodynamiques effectuées rendent compte que, dans ces conditions, la cible d’or semble se désassembler en $\sim 1 \text{ ps}$ après le chauffage quand le réseau atteint la température de fusion. Cette dissociation est interprétée comme la signature de la transition du solide au plasma.

Enfin, cet état métastable fut remis en question dans l’étude de Chen *et al.* [41]. De leur côté, il semble erroné que la conductivité électrique $\sigma_{AC}(\omega)$ puisse rester constante sur une durée de quelques picosecondes. En effet, une variation est attendue étant donné que sur cette échelle de temps, la température ionique T_i augmente et celle des électrons T_e diminue du fait de la relaxation électron-ion. Ces mauvaises interprétations seraient dues selon eux à des difficultés de reproductibilité des données. Pour régler ce problème, ils ont eux aussi mesuré $\epsilon_2(\omega = 1,55 \text{ eV})$, mais avec une technique ne nécessitant qu’un seul et unique tir pour remonter à ces grandeurs.

La comparaison à des simulations [42] a montré que ces calculs sont très sensibles au choix du coefficient de couplage électron-ion : les effets concurrentiels de la baisse de T_e et de la hausse de T_i durant la relaxation électron-ion dictent les variations de la partie réelle de la conductivité électrique σ_R . Toutefois, aucun accord n’est trouvé quant à sa partie imaginaire σ_i , ce qui marque le besoin d’améliorations dans la description théorique des transitions intrabandes. Enfin, ces résultats ont montré que les accords entre expériences et calculs se faisaient en utilisant un coefficient de couplage électron-ion G plus faible que celui considéré auparavant.

Finalement, on constate que les interprétations de résultats de ce type d’expérience reste très complexe, principalement à cause du fait de devoir systématiquement se rapporter à des modèles (dont les limites d’application sont floues dans ce régime) pour remonter à des grandeurs comme $\sigma(\omega)$ et $\epsilon(\omega)$.

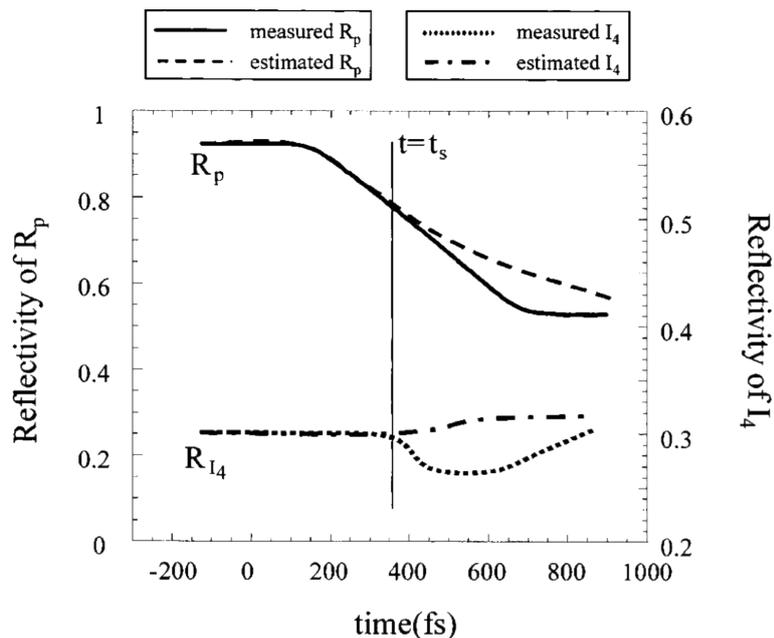


Figure 1.9 – Evolutions temporelles de la réflectivité d’une cible d’or dans le cas d’une polarisation P (trait plein « R_P ») et circulaire (pointillés fins « R_{I_4} ») pour une fluence de chauffage de $\sim 1,2 \text{ J.cm}^{-2}$ ($\lambda_{pompe} = 248 \text{ nm}$). Les estimations à partir de modèles sont représentées par les traits pointillés larges [43].

D’autres techniques expérimentales, ne mettant pas en oeuvre des mesures de réflexion ou de transmittivité optiques, sont aussi utilisées dans des expériences de type pompe-sonde.

Mesures d’ellipsométrie et détente hydrodynamique

Les mesures d’ellipsométrie permettent une évaluation directe et simultanée des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique complexe.

Cette technique a été mise en pratique sur des échantillons d’or, chauffés par un laser ultra-court de durée 300 fs, et sondés par une impulsion de 120 fs [43]. Il a été observé dans cette expérience que les évolutions temporelles des taux de réflectivité dans des cas de polarisation P et circulaire, représentées sur la Figure 1.9, ne sont plus en accord avec les modèles au delà d’un temps $t_s = 380 \text{ fs}$. Les données expérimentales peuvent être expliquées uniquement en prenant en compte l’expansion de la cible.

En effet, dans tout ce qui précède, on suppose que l’échantillon reste à la densité solide ou une densité très proche lors des premières picosecondes. Cette hypothèse est faite dans la plus grande partie des études expérimentales traitant de situations de déséquilibre thermique générées par lasers ultra-courts [24, 44, 45]. Cela simplifie le problème, puisqu’il ne faut pas prendre en compte la détente hydrodynamique, et tout ce qu’elle implique. Lorsque la matière se détend, sa densité diminue : il faut adapter les modèles employés, valides à la densité du solide. La matière mise en mouvement par cette détente hydrodynamique verra aussi sa température diminuer, du fait d’une perte d’énergie interne sous forme d’énergie cinétique.

Un des moyens de caractériser finement la vitesse d'expansion d'une cible solide est d'avoir recours à l'interférométrie dans le domaine de Fourier.

Interférométrie dans le domaine de Fourier (FDI) et temps de thermalisation

L'interférométrie dans le domaine de Fourier, développée au milieu des années 1990 [46, 47], permet notamment d'étudier la dynamique des électrons libres, avec une résolution spatiale pouvant être subnanométrique. Ce type de mesures fait intervenir deux impulsions laser sondes femtoseconde pouvant interférer après leur collection dans un spectromètre. Les spectres d'interférence sont une source d'information quant à l'intensité relative et au déphasage des champs électriques de ces deux impulsions sondes.

Ce diagnostic a permis de déterminer expérimentalement la dépendance en température électronique T_e du taux de collision des électrons $\nu_e = \nu_{ee} + \nu_{ph}$ d'un échantillon de 300 nm d'or porté à l'état dense et tiède et hors de l'équilibre thermique [48].

Une expression analytique de la collision électron-électron ν_{ee} est proposée dans [49]. Elle est basée sur le modèle du gaz d'électrons libres, dans le formalisme de la théorie de Landau sur les liquides de Fermi, et est valable pour des températures électroniques inférieures à la température de Fermi $T_e \ll T_F$. Toutefois, cette estimation n'est plus valable dans le régime dense et tiède et ne permet donc pas de caractériser ν_{ee} .

Dans l'expérience de Fourment *et al.* [48], la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, déterminée à partir de mesures de réflectivité et de décalage de phase, est reliée au nombre d'électrons de conduction. Ces derniers sont de plus en plus nombreux lorsque l'or est chauffé, d'autant plus lorsque des électrons de la bande $5d$ de l'or commencent à être affectés par cette excitation thermique. Le lien entre la température électronique T_e et le nombre d'électrons de conduction engendrés, pouvant être reliés au taux de collision ν_e , a été établi dans cette étude par des simulations ab-initio de DFT.

En possession des dépendances relatives entre la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ et le nombre d'électrons de conduction, et de celui-ci et ν_e avec la température des électrons, on en retire la représentation du taux de collision en fonction de la température électronique T_e couvrant une gamme de 0,6 à 5 eV, comme le montre la Figure 1.10.

De plus, la comparaison des données expérimentales avec différents modèles de simulations a mis en évidence le rôle primordial des électrons de la bande $5d$ de l'or dans les collisions électron-électron en régime dense et tiède.

Le taux de collisions entre les électrons ν_e gouverne le temps nécessaire au système électronique pour se thermaliser et atteindre une fonction de distribution de type Fermi-Dirac. En se référant à la Figure 1.10 et en considérant la gamme de températures électroniques $1 \text{ eV} < T_e < 5 \text{ eV}$, il ressort qu'un électron de l'échantillon d'or subit entre 1 et 5 collisions par femtoseconde. Toutefois, il n'existe pas de loi empirique reliant le nombre de collisions électron-électron nécessaires à la thermalisation complète du bain d'électrons.

Le temps de thermalisation des électrons ayant subi une perturbation sub-ps de densité d'énergie δu_e a aussi fait l'objet d'une étude numérique par Rethfeld *et al.* en 2002 [51]. Dans cette étude, le temps de thermalisation des électrons τ_{therm} , déterminé après résolutions des intégrales de collisions de l'équation de Boltzmann, est calculé pour des densités d'énergies allant jusqu'à $\delta u_e \sim 10^9 \text{ J.m}^{-3}$, ce qui correspond à une intensité de 7.10^9 W.cm^{-2} ou encore une fluence de $0,7 \text{ mJ.cm}^{-2}$. A titre indicatif, cela correspond à des fluences de chauffage ~ 1000 fois plus faibles que celles qui peuvent donner lieu à la matière dense et tiède.

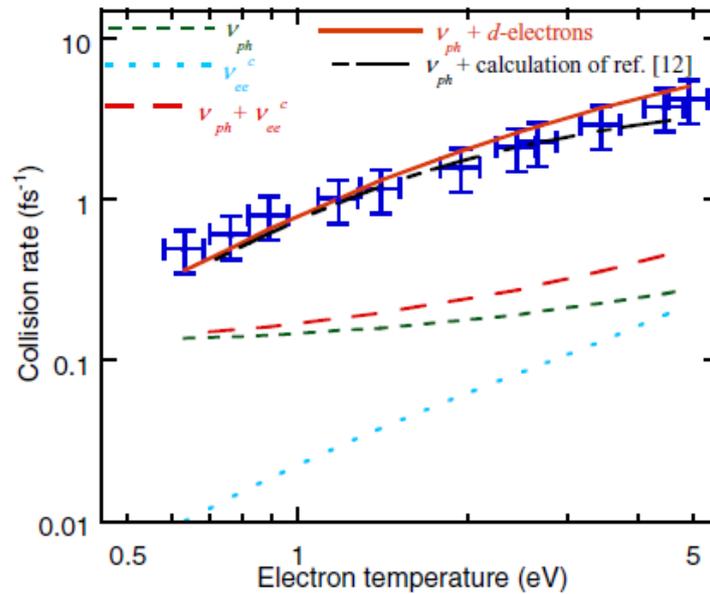


Figure 1.10 – Mesures du temps de collision électron-électron en fonction de la température des électrons T_e [48]. Les points correspondent aux mesures, les traits pointillés sont les taux de collisions des phonons ν_{ph} (vert foncé) et des électrons ν_{ee} (bleu clair) ainsi que la somme de ces deux contributions (rouge). Le trait plein rouge correspond à la somme de la contribution des phonons et de celles des électrons de la bande $5d$ de l'or. La courbe noire discontinue est issue de calculs provenant de la référence [50].

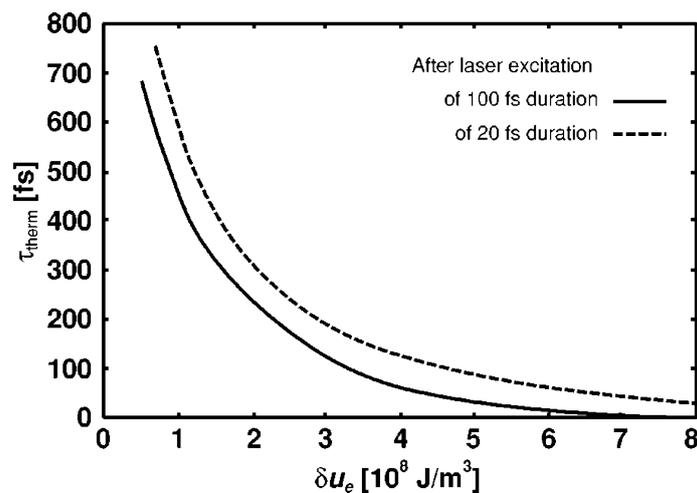


Figure 1.11 – Temps de thermalisation des électrons en fonction de la densité d'énergie déposée dans un film fin d'aluminium. Les résultats sont issus de simulations de la référence [51].

A la fluence maximale de $0,7 \text{ mJ.cm}^{-2}$, on peut voir sur la Figure 1.11 que les électrons atteignent une distribution de Fermi-Dirac en $\sim 50 \text{ fs}$ pour une impulsion de chauffage de 20 fs , et un temps encore moindre (peu visible sur la Figure 1.11) pour une impulsion de 100 fs . En outre, la comparaison avec les données de [48], qui indiquent des taux de collision croissants avec la hausse de T_e (dépendant elle-même de la densité d'énergie déposée via C_e) tendent vers des temps de thermalisation beaucoup plus courts à nos fluences d'intérêt.

On peut aussi mentionner la description du taux de collisions électron-électron de Spitzer, dédiée aux plasmas chauds [52]. Avec cette théorie, Spitzer considère qu'une distribution en vitesse de type Maxwellienne est atteinte après un temps comparable au temps de collision $\tau_{ee}^{Spitzer}$ défini comme :

$$\tau_{ee}^{Spitzer} = \frac{3e^4 n_e \ln \Lambda}{4\pi \epsilon_0 m_e^2 v_e^3} \quad (1.20)$$

avec $\ln \Lambda$ le logarithme coulombien. Si on considère des vitesses d'électron de l'ordre de la vitesse de Fermi $\sim 10^6 \text{ m.s}^{-1}$, on trouve des taux de collisions $\tau_{ee}^{Spitzer}$ aussi bas que 10^{-4} fs . Toutefois cette description n'est pas adapté au régime de la WDM car il considère des températures bien plus élevées que quelques eV.

Finalement, bien que non acquis de manière formelle, on supposera dans la totalité de la thèse étant donné ces considérations que les électrons se thermalisent en un temps extrêmement court et vraisemblablement inférieur à la résolution temporelle qu'il nous a été possible d'atteindre dans toutes les expériences.

Parcours balistique des électrons

Dans les expériences de chauffage d'échantillons très fins de la matière par un laser sub-ps, on emploie généralement l'hypothèse d'un chauffage homogène sur la totalité de la cible. En effet, il est souvent considéré que le dépôt d'énergie du laser de pompe se fait sur une longueur significativement plus importante que l'épaisseur de peau. Ce phénomène serait dû à la présence d'électrons dits « balistiques » non thermalisés, ayant la capacité de chauffer la matière sur des distances de l'ordre du libre parcours moyen des électrons [24]. Pour des matériaux tels que l'or ou le cuivre, ces distances avoisinent la centaine de nanomètres, ce qui est par conséquent l'épaisseur maximale des échantillons utilisés dans ce genre d'expériences.

Cependant, il semblerait que la distance pouvant être parcourue par les électrons balistiques soit réduite lorsque la matière est contrainte à une forte excitation comme dans le régime dense et tiède. Cette propriété a émergé de mesures d'interférométrie dans le domaine de Fourier (FDI) effectuées par Ogitsu *et al.* [44] sur des échantillons d'or de $\sim 30 \text{ nm}$. En remontant aux vitesses des faces avant et arrière des cibles à partir des valeurs des décalages de phase, des différences sont apparues suivant les fluences de chauffage appliquées.

En conditions ambiantes, les électrons balistiques peuvent parcourir jusqu'à $\sim 100 \text{ nm}$. La Figure 1.12 montre que pour une faible fluence absorbée $< 0,1 \text{ J.cm}^{-2}$ les résultats vont dans ce sens et donnent des vitesses semblables en face avant et face arrière. Toutefois, un écart de $\sim 25 \%$ entre celles-ci apparaît à la fluence absorbée de $\sim 0,14 \text{ J.cm}^{-2}$.

La vitesse de détente étant proportionnelle à $k_B T_e$, elle sera d'autant plus importante que les électrons seront chauds. Ainsi, une différence de vitesse rend compte d'un gradient de température dans la cible, et donc d'une distance balistique inférieure à son épaisseur dans le régime de la matière dense et tiède.

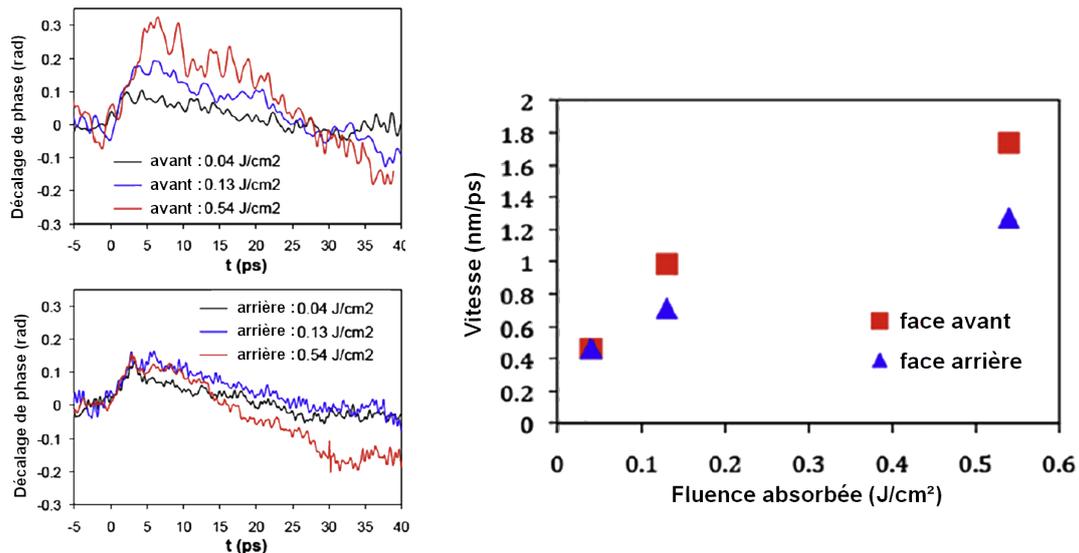


Figure 1.12 – *Gauche* : Mesures des décalages de phases et *Droite* : des vitesses déduites des faces avant et arrière sur des échantillons de 30 nm d’or denses et tièdes [44]. Un écart de vitesse entre les faces avant et arrière de l’échantillon apparaît pour des fluences $\geq 0,13 \text{ J.cm}^{-2}$, ce qui a été interprété comme la réduction du parcours balistique des électrons dans le régime dense et tiède.

La réduction de la longueur balistique dans le régime dense et tiède a aussi été observée dans des mesures de déflexion de nuages électroniques, créés sur les faces avant et arrière de fins échantillons de cuivre de 30 nm par un faisceau d’électrons. Quand ces échantillons sont chauffés à une fluence de $0,25 \text{ J.cm}^{-2}$, les évolutions temporelles des nuages d’électrons en face avant et face arrière ont un comportement semblable. L’emploi d’une fluence de chauffage plus importante de $4,5 \text{ J.cm}^{-2}$ voit quant à elle la naissance d’une dissymétrie entre les nuages électroniques entre les deux faces de la cible. Ce phénomène apparaît sur la Figure 1.13 au temps de sonde $t = 5,6 \text{ ps}$, où on devine un nuage électronique plus large sur la face avant que sur la face arrière. L’origine de cette différence à ce niveau d’excitation important a été interprété comme provenant d’une émission multiphotonique, et de la présence d’un gradient de température dans l’échantillon. Ce dernier point va, tout comme les conclusions établies par Ogitsu *et al.*, à l’encontre d’un chauffage homogène causé par des électrons balistiques [53].

Implémentation de la conduction thermique dans le modèle à deux températures

Supposer un chauffage homogène a pour conséquence de faciliter la mise en équation du problème dans le modèle à deux températures défini par les équations (1.3) et (1.4). Il n’est en effet pas nécessaire d’introduire les termes de conduction thermique dans l’hypothèse d’un dépôt d’énergie par les électrons balistiques dans l’échantillon.

Un modèle plus sophistiqué du modèle à deux températures tenant compte des flux de chaleur $\mathbf{j}_Q = -\kappa \nabla T$ s’écrit :

$$C_e(T_e) \frac{dT_e}{dt} = -G(T_e)(T_e - T_i) - \nabla \cdot (\kappa_e \nabla T_e) + S(t) \quad (1.21)$$

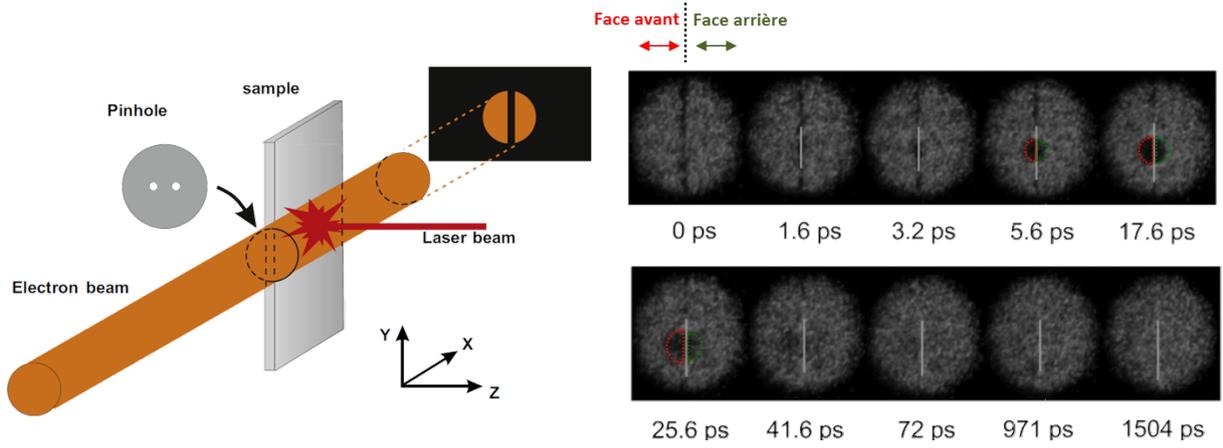


Figure 1.13 – Mesures de la déflexion du nuage électronique en face avant (pointillés rouges) et arrière (pointillés verts) d'échantillons de 30 nm de cuivre pour différents temps de sonde après un chauffage ultra-court à une fluence de $4,5 \text{ J.cm}^{-2}$ [53].

$$C_i(T_i) \frac{dT_i}{dt} = G(T_e)(T_e - T_i) - \nabla \cdot (\kappa_i \nabla T_i) \quad (1.22)$$

On remarque qu'avec ce formalisme, une température homogène sur la totalité de l'échantillon, c'est-à-dire un gradient de température nul, conduit à un terme de conduction nul, et on retrouve bien le modèle à deux températures simplifié.

Parmi les nombreux modèles cherchant à quantifier les valeurs de conductivité thermique, on retrouve celui de Spitzer *et al.* [54], valable dans le régime de plasma dense, celui de Lee-More [55], les modèles d'atomes moyens de Rinker *et al.* et Sterne *et al.* [56, 57], de dynamique moléculaire de Kuhlbrodt *et al.* [58], ou encore de calculs de DFT de Desjarlais *et al.* [59]. Bon nombre de ces théories ne s'accordent pas dans le régime de la matière dense et tiède, et des valeurs expérimentales sont nécessaires pour améliorer nos connaissances sur ces transferts thermiques.

A ce propos, des mesures de conductivité thermique sur l'aluminium dense et tiède chauffé par protons ont récemment été conduites par l'équipe de McKelvey [60]. Cette expérience a été effectuée sur la laser Titan à Livermore, aux Etats-Unis. Les mesures s'étendent sur des gammes de densité allant de $0,5$ à $2,7 \text{ g.cm}^{-3}$, et des températures de 2 à 10 eV . Des cibles d'aluminium de différentes épaisseurs ont été utilisées, chacune d'entre elle étant accolée à une couche de 100 nm d'or. L'utilisation de ces deux matériaux de numéros atomiques très différents permet de générer un gradient de température dans la cible, et ainsi d'étudier le transfert thermique se produisant à l'intérieur de celle-ci. Leurs résultats expérimentaux sont en accord avec des simulations hydrodynamiques pour des temps $> 15 \text{ ps}$, mais montrent des disparités avec celles-ci aux temps plus courts, lorsque les températures électronique et ionique sont différentes.

Les développements des techniques de mesures optiques pratiquées dans le régime de la matière dense et tiède et/ou en situation de déséquilibre thermique ont permis des avancées remarquables dans ce domaine ces dernières années. Toutefois, elles sont limitées à des longueurs de pénétration très courtes et de l'ordre de l'épaisseur de peau, surtout dans ce régime de la WDM où les densités sont très proches de celles du solide. De plus, elles sont

toujours interprétées par des modèles physiques comme celui de Drude, qui dépendent de l'élément considéré et du niveau d'excitation.

Le recours à des diagnostics mettant en oeuvre le rayonnement X permet des mesures directes, c'est-à-dire pouvant être interprétées sans emploi de modèles annexes, en volume, et à l'échelle atomique. On s'intéresse dans la prochaine partie à cette alternative pour la caractérisation de la matière dense et tiède en régime sub-ps.

1.2.2 Diagnostics X

En vue d'obtenir des informations à l'échelle atomique, une attention particulière est portée sur des diagnostics utilisant le rayonnement X. En effet, pour sonder la matière sur l'ordre de la distance interatomique (\sim Angströms), il faut une onde électromagnétique de l'ordre de

$$\hbar\omega = \frac{hc}{10^{-10}m} \sim 10^4 \text{ eV} \quad (1.23)$$

Ces énergies de plusieurs milliers d'électrons-volt sont caractéristiques du rayonnement X.

Lorsque des rayons X rencontrent de la matière dense, ils peuvent soit être diffusés inélastiquement ou élastiquement (c'est-à-dire avec ou sans perte d'énergie) par des électrons ou des ions. Ils peuvent aussi être absorbés ou même être transmis si leur énergie est suffisamment élevée.

Diffusion Thomson X

La diffusion Thomson est apparue comme un outil de diagnostic plasma dans les années 60, où elle était à l'époque opérée par laser optique. Le développement des sources X ultra-courtes et de plus en plus puissantes a ensuite amené l'opportunité de pouvoir sonder la matière très dense en profondeur.

Le principe des expériences réside dans l'irradiation d'un plasma par une source X à une longueur d'onde λ_0 de vecteur d'onde \mathbf{k}_0 . On collecte ensuite le rayonnement diffusé de vecteur d'onde \mathbf{k}_s sous un angle θ tel que :

$$k_s = |\mathbf{k}| = \frac{4\pi}{\lambda_0} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1.24)$$

Une expérience remarquable a été conduite par Glenzer *et al.* en 2007 [61], où les effets collectifs d'un plasma de béryllium chauffé de manière isochore ont été caractérisés, procurant pour la première fois une mesure des plasmons dans le régime WDM. La fréquence des plasmons, qui sont une quantification de la fréquence plasma ω_p , est sensible à la densité électronique n_e par le niveau d'ionisation. Comme on peut le voir sur la Figure 1.14, un spectre de diffusion présente typiquement deux composantes : un pic central dit pic de « Rayleigh », dont la largeur est représentative des interactions électrons-ions, autour duquel on retrouve des structures liées aux plasmons, offrant une mesure de la densité et de la température électronique.

Le facteur de structure dynamique $S(k, \omega)$ est le principal paramètre entrant en jeu dans l'interprétation des spectres de diffusion, et relie les sections efficaces de diffusion aux fluctuations de densité électronique dans le plasma. Dans la plupart des cas, il est décomposé en trois termes selon J. Chihara [62] :

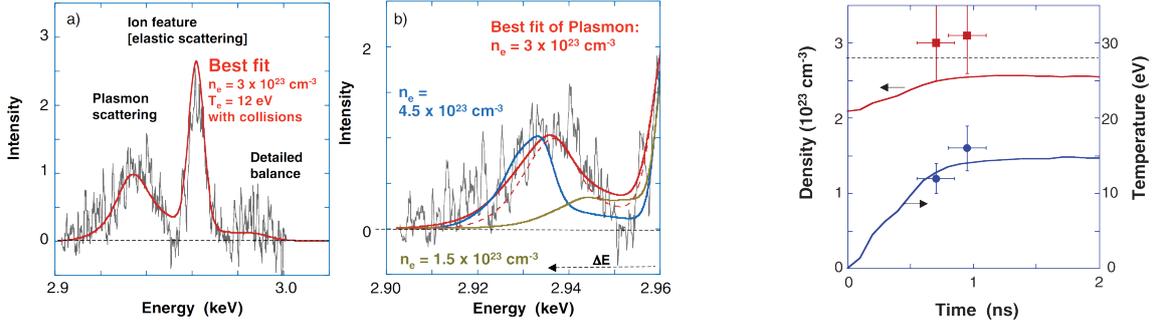


Figure 1.14 – *Gauche* : Spectre de diffusion expérimental sur le béryllium chauffé de manière isochore, et comparaison à des calculs pour trois densités électronique n_e différentes [61]. *Droite* : Evolution temporelle de la densité électronique n_e et de la température du plasma.

$$S(k, \omega) = |f_l(k) + \rho(k)|^2 S_{ii}(k, \omega) + Z_f S_{ee}(k, \omega) + S_{bf}(k, \omega) \quad (1.25)$$

Ces trois termes peuvent être interprétés comme les contributions de différents processus de diffusion X. Le premier terme contient les diffusions des électrons liés, le second des Z_f électrons libres, et le dernier terme des électrons liés qui sont photoionisés.

Alors que cette description s'est révélée très pertinente dans de nombreuses études, il est difficile de l'appliquer dans le régime de la WDM. Cela est dû au fait que la distinction entre électrons libres et liés n'est plus aussi directe dans ce régime de température et de pression extrêmes. C'est ce point qui a été récemment abordé dans [63].

Diffraction X

La diffusion des photons X peut aussi être cohérente dans le cas d'un solide ordonné comme un cristal. Ce phénomène est appelé diffraction X. En effet, l'illumination par un faisceau de photons X d'un réseau cristallin constitué de plans d'atomes équidistants et arrangés engendre des motifs particuliers appelés motifs de diffraction. Ces derniers sont caractéristiques de l'ordre atomique de chaque élément.

Une interférence constructive est donnée par une différence de chemin égale à un nombre entier de longueurs d'onde. Cette propriété est généralement formulée selon la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (1.26)$$

avec λ la longueur d'onde du photon X, d la distance séparant deux plans d'atomes et θ l'angle d'incidence entre ces derniers.

La première expérience de diffraction X femtoseconde a été menée par Rischel *et al.* [64] en 1997, où l'évolution de l'intensité du pic de Bragg d'un échantillon de cadmium Cd ($Z=48$) a permis de caractériser la perte ultra-rapide de l'ordre atomique. Les mesures correspondantes sont reportées sur la Figure 1.15. Elles montrent une forte décroissance de l'intensité du pic de Bragg (par rapport à l'intensité en conditions ambiantes) après une picoseconde de chauffage du fait du désordre atomique provoqué au sein de l'échantillon.

L'intensité du pic de Bragg n'est pas la seule grandeur d'intérêt dans les expériences de diffraction X. Les changements de distance entre les plans d'atomes Δd d'une structure ordonnée sont quantifiables par le décalage $\Delta\theta$ du pic de Bragg :

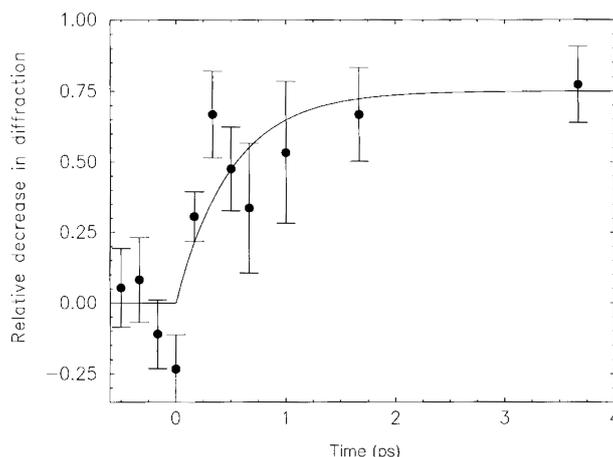


Figure 1.15 – Premières mesures sub-ps de diffraction X sur un échantillon de cadmium issues de [64].

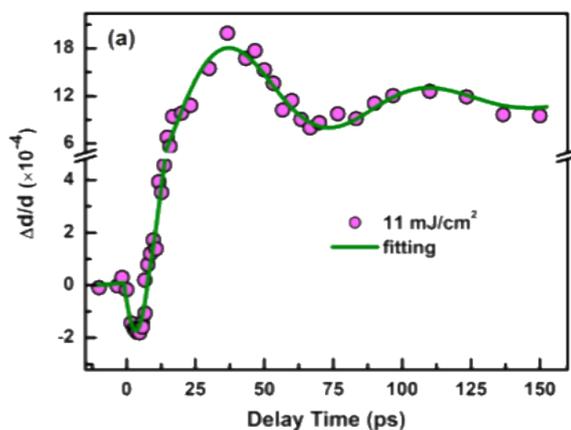


Figure 1.16 – Mesures de diffraction X sur un échantillon de cuivre issues de [66] et caractérisant le décalage du pic de Bragg $\Delta d/d$. Le décrochement aux premiers instants est dû à l'onde de choc induite dans l'échantillon.

$$\Delta d/d = -\Delta\theta / \tan \theta \quad (1.27)$$

Etant donné que la définition de ce décalage implique l'existence permanente du pic de Bragg étudié, la totalité des mesures dans ce type d'expériences doivent être réalisées sous le seuil de dommage dans le but d'engendrer uniquement des phénomènes réversibles [65]. Les mesures du décalage $\Delta d/d$ opérées sur un échantillon de cuivre chauffé par un laser sub-ps sont présentées sur la Figure 1.16. Avec ce décalage, la perte de l'ordre atomique à longue portée a été estimée se produire une dizaine de picosecondes après le chauffage, à une fluence de $\sim 10 \text{ mJ.cm}^{-2}$ [66].

La diffraction se révèle utile pour des systèmes ordonnés. Par conséquent, une fois l'ordre atomique à longue portée perdu, c'est à dire l'état liquide atteint, l'évolution des figures de diffraction restera monotone, ne procurant plus d'informations pertinentes. Si on se réfère à la Figure 1.2, on voit que la température de fusion est atteinte très rapidement pour une fluence caractéristique des expériences liées à la WDM. Ainsi, une étude par diffraction dans ce régime requiert soit une résolution temporelle femtoseconde, soit l'emploi de fluence de chauffage beaucoup plus modérées pour atteindre la fusion sur des temps plus longs.

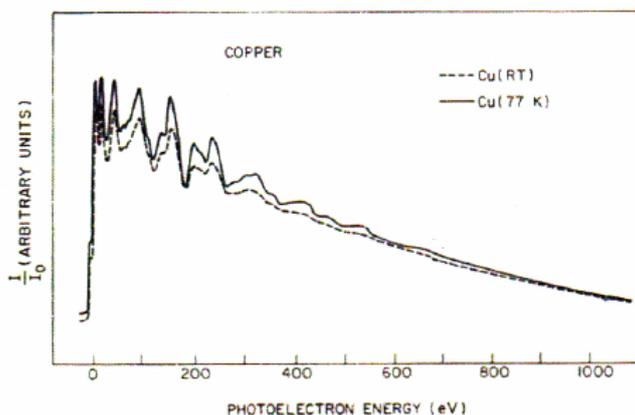


Figure 1.17 – Premier spectre d’absorption X mesuré au flanc K du cuivre et obtenu à Stanford dans les années 1970 [67]. « RT » fait ici référence à « Room Temperature » et donc au spectre du cuivre enregistré dans des conditions ambiantes. L’axe des abscisses correspond à l’énergie du photoélectron, et son origine désigne l’énergie du flanc K du cuivre ($E = 8,98$ keV).

On présente enfin une dernière technique expérimentale faisant partie de cette catégorie des diagnostics X et qui semble particulièrement adaptée à ces études de la [WDM](#) à l’échelle sub-ps. Il s’agit de la spectroscopie d’absorption X, et plus particulièrement de la spectroscopie [XANES](#) qui offre à la fois des informations sur la structure électronique mais aussi l’ordre atomique local, qui, lui, perdure sur un temps plus long par rapport à l’ordre à longue portée. C’est notamment ce diagnostic que nous avons utilisé dans ce travail de thèse.

1.3 Spectroscopie XANES

Le premier spectre expérimental d’absorption X obtenu sur une installation synchrotron, avec un rayonnement issu de méthodes encore employées aujourd’hui, a été enregistré au milieu des années 1970 au Stanford Synchrotron Radiation Facility (SSRF, maintenant SSRL). Il est présenté sur la Figure 1.17. L’absorption d’un échantillon de cuivre a ainsi été caractérisée [67]. L’amélioration de ~ 4 ordres de grandeurs dans la brillance d’une telle source en matière de photons fut considérable par rapport aux précédentes expériences similaires. En effet, le temps d’acquisition du spectre d’absorption fut réduit à une vingtaine de minutes, contre 2 semaines auparavant.

Depuis, la thématique de spectroscopie d’absorption X a grandement contribué au raffinement à la fois des théories et des développements apportés aux sciences de la matière.

1.3.1 Absorption X et nomenclature

La spectroscopie d’absorption X consiste en une mesure de l’absorption des photons X en fonction de leur énergie $E = \hbar\omega$. La représentation du coefficient d’absorption en fonction de l’énergie présentée sur la Figure 1.18 possède en général trois caractéristiques : la décroissance générale du coefficient d’absorption avec l’énergie, la présence de discontinuités appelées flancs ou seuils, et une série d’oscillations modulant l’absorption au-delà des flancs [68].

Chacun de ces flancs correspond à une transition quantiquement permise entre un électron de cœur vers les premiers états disponibles dans le continuum en absorbant un photon :

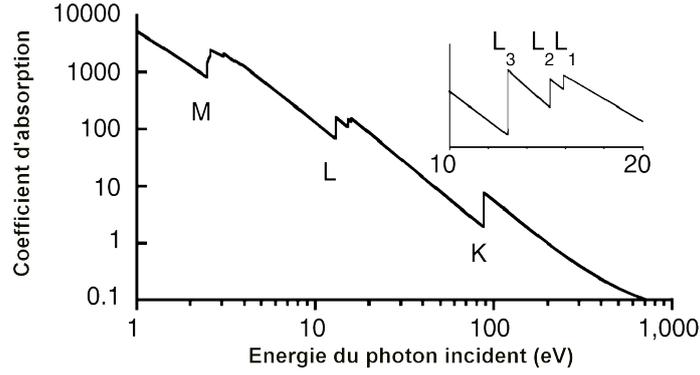


Figure 1.18 – Allure du coefficient d’absorption en fonction de l’énergie du photon incident [69].

c’est la photoabsorption. Celui-ci devient alors un électron libre communément appelé photoélectron.

La terminologie des flancs d’absorption X indique l’origine de ce niveau de cœur, on a alors :

- les flancs K lorsque les électrons excités proviennent d’une couche où $n = 1$;
- les flancs L pour $n = 2$;
- les flancs M pour $n = 3, \dots$

Pour chaque atome, le flanc K possède une seule énergie, contrairement au flanc L dont la structure est plus complexe (multiple), en raison des différentes orbitales $2s$ et $2p$, donnant lieu à différentes valeurs d’énergies seuils. Les énergies des flancs $L2$ et $L3$ diffèrent à cause d’effets relativistes de spin-orbite. Du fait de cette interaction, les états initiaux $2p$ sont divisés en niveaux $2p^{1/2}$ et $2p^{3/2}$, donnant lieu à ces deux flancs.

De plus, la transition s’effectue toujours vers des états inoccupés au dessus du niveau de Fermi, et laisse une lacune électronique dans le cœur de l’atome. Les énergies des flancs, ou énergies d’ionisation, sont caractéristiques de l’élément qui absorbe les rayons X.

1.3.2 Principe du processus de photoabsorption

La probabilité w de la photoabsorption de l’état lié initial ϕ_i vers l’état final proche du continuum ϕ_f est donnée par la règle d’or de Fermi au premier ordre de la théorie des perturbations :

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \phi_f | H' | \phi_i \rangle|^2 \rho(E_i) \quad (1.28)$$

où $\rho(E_i)$ est la densité des états finaux à l’énergie initiale E_i et H' la perturbation, $H' = A \exp^{ikr}$, correspondant au photon X. La section efficace correspondante s’exprime alors comme :

$$\sigma_{if}(h\nu) = a(h\nu) |\langle \phi_f | \mathbf{R} | \phi_i \rangle|^2 (1 - f(E)) \quad (1.29)$$

\mathbf{R} désigne l’opérateur dipolaire-électrique, imposant la règle de sélection $\Delta l = \pm 1$. Concernant le flanc $L3$ du cuivre, sur lequel nous nous focaliserons par la suite, les électrons sont initialement dans l’état $2p^{3/2}$, on a donc $l_i = 1$. Cela implique que l’état final aura pour valeur de $l_f = 0$ ou 2 , c’est-à-dire des états s ou d .

$f(E)$ représente le facteur d’occupation des états d’énergie E donné par la statistique de Fermi Dirac :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - \mu(T_e)}{k_B T_e}\right)} \quad (1.30)$$

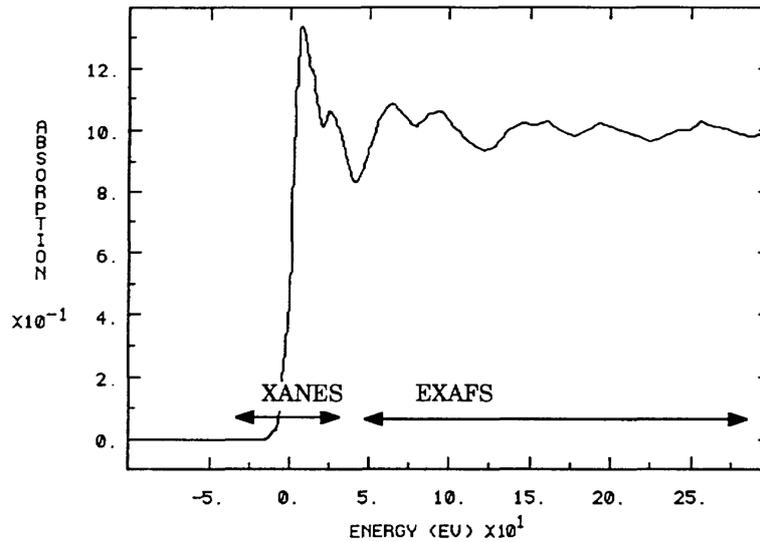


Figure 1.19 – Zones de délimitation entre XANES et EXAFS sur le spectre d'absorption XAFS du cuivre au flanc K [70].

avec $\mu(T_e)$ le potentiel chimique, égal à l'énergie de Fermi E_F à température nulle. La fonction d'onde $|\phi_f\rangle$ est définie comme la superposition de celle du photoélectron libre $|\phi_{libre}\rangle$, et de sa diffusion sur les atomes voisins. Cette dernière dépend de l'organisation des ions environnants, autrement dit de l'ordre local, et particulièrement de la distance interatomique entre l'atome absorbeur et les plus proches voisins.

La lacune électronique créée suite à l'absorption du photon X est instable. Elle se comble en un temps très court voisin de la femtoseconde. De plus, la création d'une lacune positivement chargée change le potentiel effectif ressenti par les électrons résiduels, ce qui donne lieu à des changements de la fonction d'onde du photoélectron et du coefficient d'absorption des photons X.

XANES et EXAFS

Ce sont ensuite les diffusions du photoélectron sur les atomes voisins qui vont moduler la section efficace d'absorption. La Figure 1.19 présente un spectre typique d'absorption. Sur ce dernier, on distingue une zone d'absorption des rayons X dite près des flancs (XANES), et une autre sur une gamme plus étendue (EXAFS).

La frontière (qui reste assez large) entre ces deux zones est établie suivant la nature de la diffusion de l'électron considéré, comme on peut le voir sur la Figure 1.20. Pour de faibles énergies, le photoélectron a un libre parcours moyen très long ($\sim 10 - 100 \text{ \AA}$). Il faut alors tenir compte des diffusions multiples et les modulations dans le spectre sont importantes. Aux plus hautes énergies, le libre parcours moyen du photoélectron est très court (\sim quelques \AA) : on peut ne considérer que des diffusions simples et les modulations sont plus faibles. Tous ces phénomènes génèrent des ondes qui contribuent à la section efficace d'absorption, avant que l'atome absorbant retourne dans son état fondamental.

1.3.3 Etude de la transition du solide au plasma

Ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité de récents développements dans les expériences de XANES résolues en temps et comparées avec des simulations ab-initio vi-

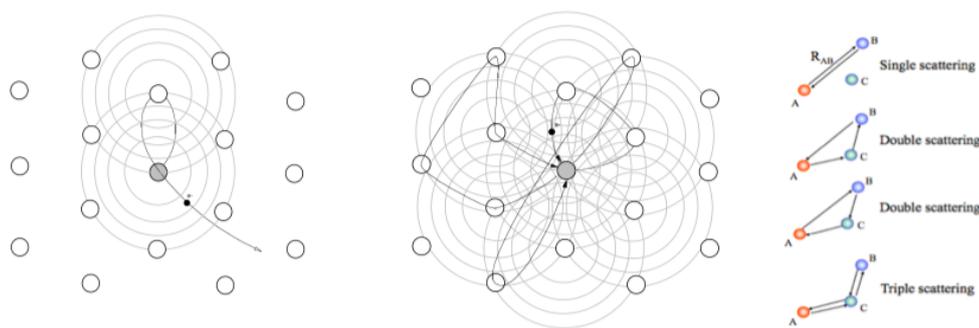


Figure 1.20 – Phénomènes des diffusions en fonction de l'énergie du photoélectron : à gauche la région de l'**EXAFS** pour les énergies plus élevées où l'on a affaire à des diffusions simples, et à droite la région **XANES** pour les énergies les plus proches du flanc d'absorption où les diffusions sont multiples [71].

sant à caractériser les évolutions ultra-rapides des structures électronique et ionique d'un matériau lors de la transition du solide au plasma hors de l'équilibre thermique [72].

La compréhension des phénomènes mis en jeu est complexe et intrinsèque à chaque matériau, car intimement lié à leurs structures électronique et atomique.

C'est pourquoi le premier matériau d'étude a été l'aluminium ($Z = 13$). Sa structure électronique, semblable à celle du gaz d'électrons libres, est facilement modélisable, et a permis une première approche vers une étude mettant en oeuvre la spectroscopie **XANES** dans le domaine dense et tiède et en conditions hors de l'équilibre thermique, à la fois expérimentale et théorique. Les résultats obtenus au flanc K de l'aluminium ($\sim 1,6$ keV) ont mis en évidence le lien étroit entre la pente de ce flanc et l'élargissement de Fermi-Dirac lors de l'augmentation de la température électronique [73]. De plus, des états sondés à partir de 20 ps après le chauffage ultra-rapide ont révélé l'apparition d'une structure fine dans le spectre d'absorption. Cette dernière est due à une relocalisation d'électrons de la bande $3p$ vers des orbitales atomiques lorsque la densité de l'aluminium décroît, et que la distance entre les atomes augmente fortement.

C'est ensuite le molybdène ($Z = 42$), métal de transition, qui a été traité au flanc $L3$ ($\sim 2,5$ keV) en suivant la même démarche [74]. Cet élément est un métal de transition et sa bande électronique $4d$ est à moitié remplie dans son état fondamental ($4d^5$). Les calculs de **XANES** ab-initio au flanc $L3$ du Mo indiquent que le changement de densité du solide au liquide n'a pas d'impact sur un éventuel décalage du spectre, ce qui n'est plus le cas lorsque la densité atteint 5 g.cm^{-3} et $2,5 \text{ g.cm}^{-3}$ et que le spectre s'écarte du cas à densité solide de respectivement 1 et 2 eV vers les basses énergies.

On s'intéresse dans cette thèse aux propriétés du cuivre dans le cadre de ces expériences de **XANES** résolues en temps et d'interprétations supportées par les calculs de dynamique moléculaire quantique.

1.4 Pourquoi le cuivre ?

Ce sont à la fois les particularités structurales du cuivre et de récentes études sur les métaux nobles (Ag, Au, Cu) qui ont fait naître un intérêt pour l'étude du cuivre par la spectroscopie d'absorption XANES. Un retard dans sa transition de phase du solide au liquide est notamment suspecté dans des conditions de fort déséquilibre thermique.

1.4.1 Dynamique de transition de phase dans le cas d'un chauffage sub-ps

La transition de phase du solide au liquide est difficile à qualifier de manière absolue. La perte de l'ordre cristallin peut aujourd'hui être mesurée finement de manière dynamique, mais un critère est nécessaire pour différencier le solide du liquide et établir ou non que la transition de phase a eu lieu.

Transition de phase thermique

Dans un cristal, les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre. Lorsque la température augmente, l'amplitude de ces vibrations augmente. Le critère de Lindemann établit que l'état liquide est atteint quand la racine carrée du déplacement moyen entre les atomes dépasse une fraction comprise entre 0,2 et 0,25 fois la dimension de la cellule primitive du cristal [75].

Partant du principe que tous les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre à la même fréquence ν_E (aussi appelée fréquence d'Einstein), on exprime l'énergie de vibration thermique moyenne comme $E = m4\pi^2\nu_E^2 \langle u^2 \rangle = k_B T$ où u est le déplacement moyen entre les atomes. En introduisant les coefficients de Lindemann c_L (constants pour les cristaux de même structure) qui établissent avec le paramètre de maille a un seuil sur le déplacement moyen thermique de vibration $\langle u^2 \rangle = c_L a^2$, on peut exprimer la température de fusion comme :

$$T_{fusion} = \frac{4\pi^2 m c_L a^2}{k_B} \quad (1.31)$$

Le modèle à deux températures traite le comportement des électrons et des ions à travers leurs températures respectives T_e et T_i . Dans ce modèle, ce sont les collisions entre les électrons et les phonons qui entraînent un transfert d'énergie des électrons vers le réseau cristallin. On convient que la transition du solide au liquide a eu lieu lorsque la température des ions T_i atteint la température de fusion T_{fusion} . Cette vision de la fusion correspond à une transition de phase dite « thermique ».

Cas de fortes excitations électroniques : transition de phase non thermique

Dans des conditions de très fort déséquilibre thermique, il a été observé qu'une transition de phase « non thermique » pouvait aussi se produire, et proviendrait d'un réarrangement du réseau atomique aux instants où $T_e \gg T_i$. Ce phénomène a lieu sur des échelles de temps relativement plus courtes que celles liées à l'atteinte de l'équilibre thermique, et témoigne des fortes corrélations existant entre les structures électronique et atomique.

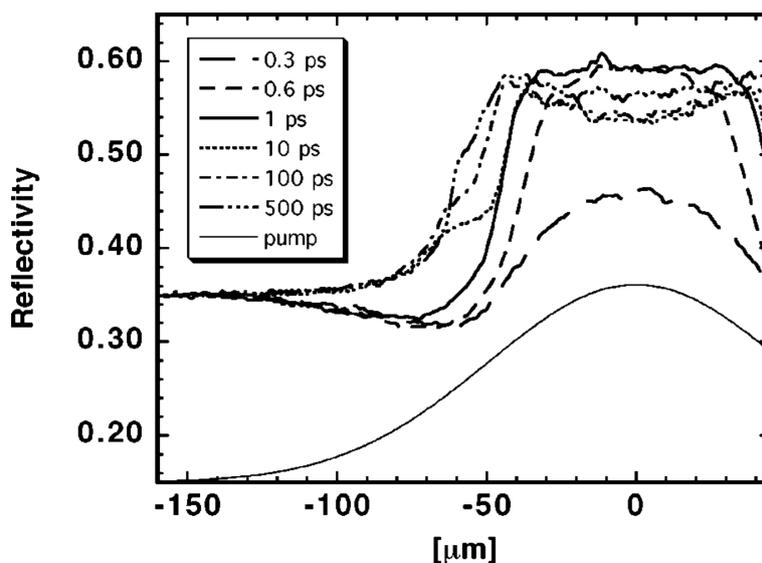


Figure 1.21 – Mesures de microscopie électronique sur le GaAs [77]. A une fluence de chauffage de $0,21 \text{ J.cm}^{-2}$, la réflectivité au niveau de la zone la plus chaude, au centre (autour de $0 \mu\text{m}$), varie quasi instantanément et témoigne d’une transition de phase plus rapide que prévue. Sur les zones plus froides aux bords de la zone chauffée, la réflectivité change beaucoup plus lentement.

On présente ici deux aspects de ces transitions de phases non-thermiques, suivant que celles-ci se passent sur des temps plus courts que prévus (« *bond-softening* ») ou plus longs (« *bond-hardening* »).

Affaiblissement du réseau cristallin ou « Bond softening » La fusion ultra-rapide non thermique a été observée expérimentalement la première fois par Shank *et al.* en 1983 [76], par le biais de mesures de réflectivité sur le silicium chauffé par laser optique de durée de 90 fs. Dans cette expérience, un état instable persistant sur quelques picosecondes est apparu quand le silicium était dans un état hautement excité, correspondant à une fraction de $\sim 10 \%$ des électrons initialement dans leur état fondamental.

Un peu plus tard, en 1998, Sokolowski-Tinten *et al.* [77] ont quant à eux réussi à atteindre à la fois la transition de phase thermique et non thermique sur le même élément, de l’arséniure de gallium GaAs. Le paramètre gouvernant ces deux phénomènes reste le degré de chauffage. Pour des fluences $< 150 \text{ mJ.cm}^{-2}$, ils ont assisté à la fusion thermique sur quelques picosecondes. Aux plus fortes excitations, l’état liquide était atteint après seulement quelques centaines de femtosecondes. Cette étude dont les mesures sont présentées sur la Figure 1.21, a été menée par microscopie résolue en temps, procurant une résolution spatiale micrométrique. Avec cette résolution spatiale très fine, il est possible de dissocier sur les acquisitions, le centre du faisceau de chauffage de ses bords beaucoup moins chauds, en raison de son profil spatial gaussien. Au centre, la réflectivité change très vite du fait d’une fusion quasi instantanée, ce qui n’est pas le cas sur les bords, où ce phénomène s’étend sur des échelles de l’ordre de la centaine de ps.

Huang *et al.* [78] ont ensuite réussi à encadrer expérimentalement les régimes de fluence qui donnent lieu ou non à la fusion non-thermique du GaAs. Cette étude consiste en une mesure, sur une gamme spectrale de 1,5 à 3,5 eV, de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ d’échantillons

de GaAs excités à $h\nu = 1,9$ eV (635 nm) par un laser optique de 70 fs. Les régimes de fluence établis et leur conséquence sur la nature du matériau se divisent en trois groupes :

- pour des fluences de chauffage $F < 0,5 \cdot F_{seuil}$ où $F_{seuil} = 0,1$ J.cm⁻² : la fonction diélectrique 4 ps après le chauffage coïncide avec les calculs effectués pour une température ionique $T_i = 770$ K. Une analyse sur plusieurs fluences de cette gamme indique que le chauffage de la structure cristalline se produit sur un temps caractéristique de ~ 7 ps ;
- pour $0,6 \cdot F_{seuil} < F < 0,8 \cdot F_{seuil}$: le désordre atomique apparaît ~ 4 ps après l'excitation optique, et la fonction diélectrique est proche de celle du GaAs amorphe, témoin d'un changement irréversible sur la perte de l'ordre cristallin ;
- pour des fluences $F > 0,8 \cdot F_{seuil}$: on assiste à une rupture des liaisons covalentes par les excitations électroniques et plus tard à la transition du semi-conducteur au métal liquide après quelques picosecondes.

Le germanium est aussi sujet à une transition de phase non thermique et plus particulièrement au *bond-softening*. Ce fait a été mis en évidence en 1999 par Siders *et al.* [79] dans une expérience de diffraction X ultra-rapide. Ils ont déduit à partir de leurs signaux qu'à peu près 20 % d'un échantillon de 160 nm de Ge, soit une épaisseur de 35 nm était devenu désordonnée en quelques picosecondes, et que cette perte d'ordre atomique ne pouvait pas être expliquée par une transition thermique conventionnelle

Le même effet a été visualisé par diffraction X ultra-rapide sur l'InSb par Rouse *et al.* [80] en 2001. Dans cette étude, la perte de l'ordre atomique à longue portée dans le cristal est apparue sur des temps aussi courts que 350 femtosecondes (voir Figure 1.22). La cause de cet effet n'a pas été élucidée à cause d'incertitudes sur la durée du laser et du rapport signal sur bruit.

Cet élément a aussi fait l'objet d'une expérience menée par Lindenberg en 2005 [81], où c'est l'hypothèse d'un état intermédiaire entre le solide et le liquide durant les premières centaines de femtosecondes qui fut prôné dans ce cas.

Renforcement du réseau cristallin ou « bond-hardening » Un affaiblissement dans la force des liaisons atomiques ou « *bond-softening* » lors d'une forte excitation électronique induite par laser ultra-court n'est pas le seul phénomène à avoir été avancé dans cette théorie des transitions de phase non thermiques. Contrairement au premier cas où la transition solide-liquide aurait lieu sur un temps plus rapide que prévu, un retard à la fusion dû à un renforcement du réseau cristallin a aussi été évoqué, notamment pour expliquer certains résultats obtenus avec les métaux nobles (Au, Ag, Cu).

Aspect théorique Ce retard à la fusion pour les métaux nobles a dans un premier temps été mis en évidence par des calculs de spectres de phonons ab-initio sur l'or. La comparaison des spectres calculés en conditions ambiantes à 300 K et dans des conditions de fort déséquilibre thermique $T_e = 6$ eV $\gg T_i = 300$ K (semblables à celles atteintes par irradiation de la matière par laser ultra-court de ~ 100 fs) a montré que dans ce dernier cas, les fréquences de certains modes (branche acoustique transverse) des spectres de phonons augmentent considérablement. Cette modification conséquente dans le spectre de phonons a pour conséquence de stabiliser le réseau cristallin, et aussi de donner lieu à une température de fusion trois fois plus grande que la température expérimentale de 1337 K [17]. Le même type de simulations a été effectué sur le silicium, et la conclusion fut que l'instabilité en fort

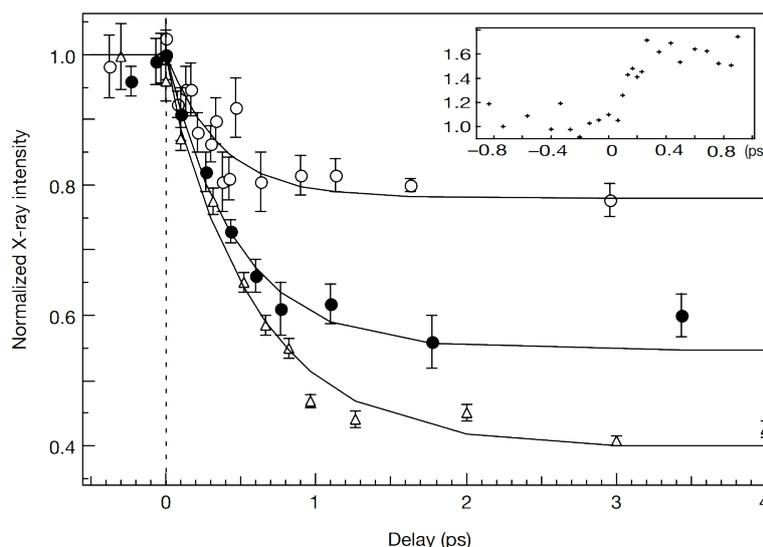


Figure 1.22 – Mesures de diffraction X sur l’InSb [80]. La fluence de chauffage est ici de $\sim 0,12 \text{ J.cm}^{-2}$. Les trois séries de mesures correspondent à trois épaisseurs de cibles différentes : 350 nm (cercles blancs), 170 nm (cercles noirs) et 120 nm (triangles). L’axe des ordonnées désigne l’intensité normalisée du signal X diffracté (au niveau du pic de Bragg $\langle 111 \rangle$). La chute sur le signal, se produisant ici respectivement après 350, 420 et 610 fs témoigne de l’apparition d’un fort désordre atomique. Ces durées sont bien plus courtes que celles compatibles avec la fusion thermique (\sim quelques ps).

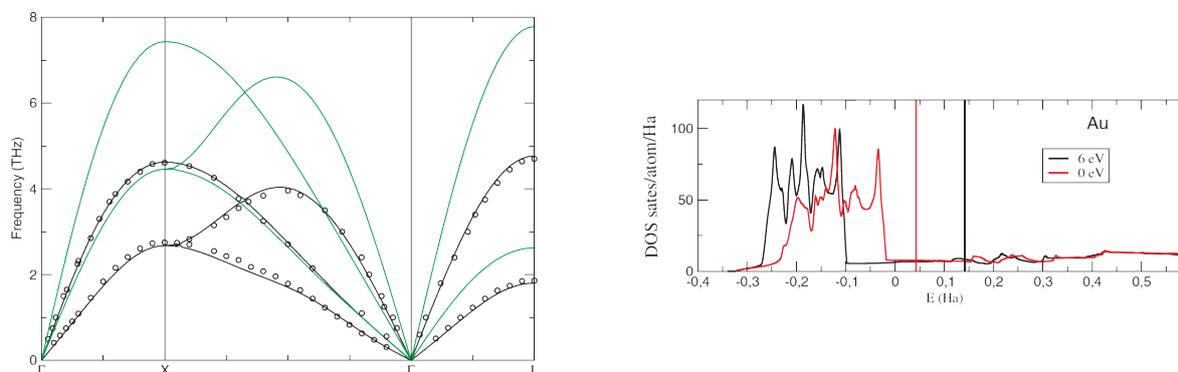


Figure 1.23 – *Gauche* : Spectre de phonons et *Droite* : DOS électronique de l’or en situation de très fort déséquilibre thermique calculés par la dynamique moléculaire quantique [17].

déséquilibre thermique du mode transverse acoustique du spectre de phonons mène à une instabilité du réseau cristallin provoquant le « *bond-softening* ».

Pour comprendre l’effet sur la structure électronique avec de telles contraintes de températures, les densités d’états électroniques de l’or dans ces conditions extrêmes ont aussi été calculées. On voit sur celles-ci, représentées sur la Figure 1.23, que la DOS se décale de manière conséquente vers les basses énergies et rétrécit avec la hausse de la température des électrons. Le décalage de la bande électronique $5d$ de l’or et par conséquent d’un grand nombre d’électrons très localisés en énergie provoquerait une réduction de l’écrantage et rendrait le potentiel électron-ion plus attractif, ce qui engendrerait ce renforcement du réseau atomique.

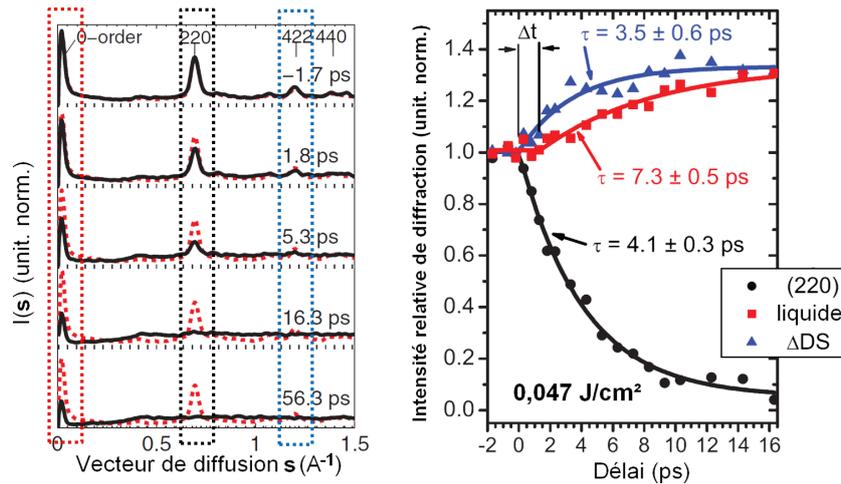


Figure 1.24 – Expérience de diffraction d’électrons sur l’or [18]. A gauche, les pics de Bragg d’intérêt. A droite : Evolution temporelle de ces pics de Bragg mettant en évidence un retard à la fusion.

Aspect expérimental Ce phénomène a été mis en évidence en 2009 par une expérience de diffraction d’électrons par le groupe de Ernstorfer *et al.* [18].

Dans cette expérience, un échantillon d’or d’une épaisseur de 20 nm est chauffé par un laser optique de longueur d’onde de 387 nm ($h\nu = 0,97$ eV) jusqu’à des fluences de 0, 11 J.cm⁻². Les variations dynamiques de trois pics de Bragg présentés sur la Figure 1.24 permettent de rendre compte de l’évolution temporelle de la structure atomique de l’or et notamment de la transition du solide au liquide. Le premier, large pic de diffraction, est représentatif de l’ordre cristallin (zone rouge), le troisième est relié à la température ionique T_i (zone bleue), alors que le second pic dans la zone noire est fonction à la fois de l’ordre atomique et de T_i .

En reportant l’évolution de ces trois structures en fonction du temps, il est apparu un décalage Δt entre les hausses des intensités des pics liés à la montée de la température ionique et du désordre atomique. Il a donc été montré expérimentalement que la perte de l’ordre cristallin jusqu’à l’état liquide est retardée par rapport à l’agitation thermique et la hausse de T_i jusqu’à des températures supérieures à la température de fusion de l’or (1337 K).

Ces données ont été comparées à celle d’une expérience d’interférométrie dans le domaine de Fourier (FDI) réalisée sur des échantillons d’or épais de ~ 25 nm excités à des fluences comparables [19]. Les mesures de décalage de phase reportées sur la Figure 1.25 ont mis en évidence un état métastable entre l’état solide et l’état liquide dont la durée dépend du niveau d’excitation de l’échantillon. La comparaison avec les données de Ernstorfer *et al.* montre un accord certain entre les résultats.

Enfin, on peut mentionner une récente étude numérique effectuée sur le magnésium, qui suggère que cet élément pourrait connaître à la fois un renforcement et un affaiblissement de son réseau cristallin suivant la fluence d’irradiation du laser femtoseconde mise en oeuvre dans le chauffage [83].

1.4.2 Le cuivre, un métal noble

Le cuivre, de numéro atomique $Z = 29$, est un métal noble, tout comme l’or ($Z = 79$) et l’argent ($Z = 47$). Le regroupement de ces trois métaux provient d’une similarité dans leur structure électronique, dont celle du cuivre fait l’objet de la Figure 1.26. Il apparaît par

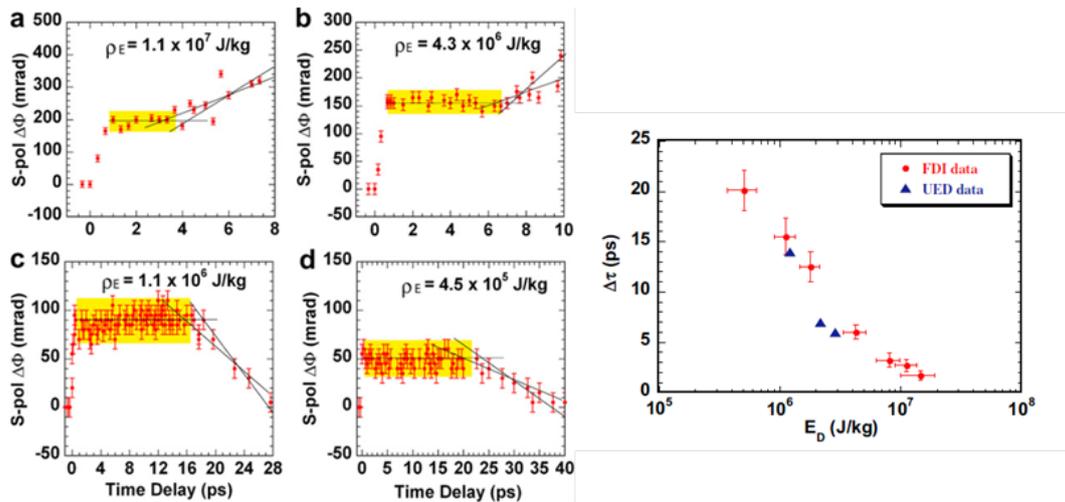


Figure 1.25 – Mesures de FDI effectuées sur l’or pour différents densités d’énergie [82]. Les durées des états métastables (en jaune), sont reportées sur la figure de droite et comparées aux données de l’expérience de [18].

conséquent, tout comme l’or et l’argent, comme un candidat potentiel au renforcement du réseau cristallin.

En effet, chacun de ces matériaux possède une bande électronique $-d$ ($3d$ pour le cuivre, $4d$ pour l’argent et $5d$ pour l’or) très localisée en énergie, située quelques eV avant l’énergie de Fermi E_F et dont tous les états sont occupés en conditions ambiantes comme on le voit sur la Figure 1.26.

Cette structure particulière joue fortement sur leurs propriétés physiques. On a vu par exemple que les électrons de la bande $5d$ de l’or jouaient un rôle crucial dans le taux de collisions électron-électron, ou encore que les changements dans la structure de cette bande en conditions de très fort déséquilibre thermique ($T_e \gg T_i = 300$ K) pouvait avoir de fortes répercussions sur le réseau cristallin. C’est une des raisons pour laquelle il paraît intéressant d’étudier les propriétés du cuivre et de ses états électroniques $3d$.

Comme établi dans la partie précédente, la spectroscopie XANES permet de suivre à la fois la structure électronique et l’ordre local atomique. Elle est donc en mesure d’apporter des informations sur l’évolution de la structure électronique du cuivre et de sa bande $3d$. Considérons alors la règle de sélection dipolaire électrique $\Delta l = \pm 1$: des états $3d$ ($l = 2$) peuvent potentiellement être caractérisés par des transitions de photons engendrées depuis une couche $-p$ ($l = 1$) ou $-f$ ($l = 3$). Compte tenu de la structure électronique du cuivre, seuls les états $-p$ sont envisageables, nous laissant l’opportunité de travailler soit au flanc d’absorption L à ~ 950 eV (transitions de l’état initial $2p$), soit au flanc M à ~ 75 eV (transitions de l’état initial $3p$) [84].

Dans les expériences pompe-sonde de spectroscopie d’absorption X, la photoabsorption est générée par une impulsion X sonde, et on verra quelles sont ses propriétés requises pour donner lieu à des spectres XANES exploitables dans les chapitres suivants. Il est notamment nécessaire d’avoir un nombre de photons important collectés sur le détecteur, ainsi qu’une intensité du flanc d’absorption assez marquée. Pour cela, il faut travailler avec des échantillons d’épaisseur de quelques dizaines de nanomètres, associés à des photons assez énergétiques pour ne pas être complètement absorbés par la matière. On constate sur

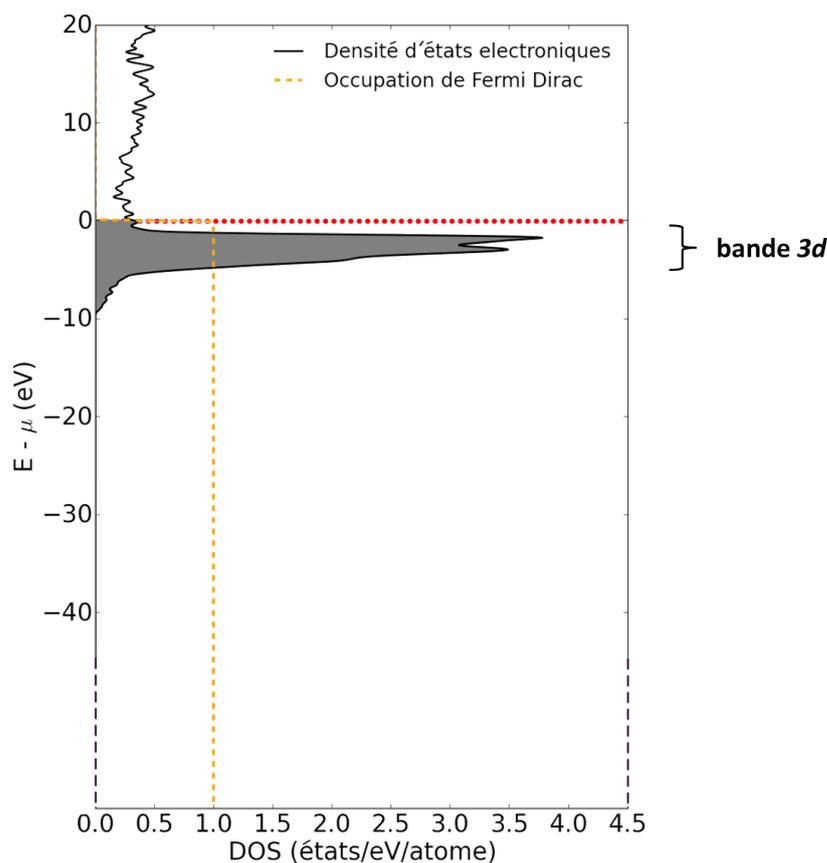


Figure 1.26 – Densité d'états électroniques (DOS) du cuivre issue d'un calcul ab-initio.

la Figure 1.27 qu'avec de telles épaisseurs, une étude au flanc M à des énergies de ~ 75 eV ne semble pas envisageable du fait du taux de transmission de photons quasiment nul.

Pour ces raisons, notre attention s'est portée au flanc d'absorption L du cuivre, où la transmission des photons est beaucoup plus importante, et nous avons travaillé avec des échantillons de cuivre d'une épaisseur de 80 nm.

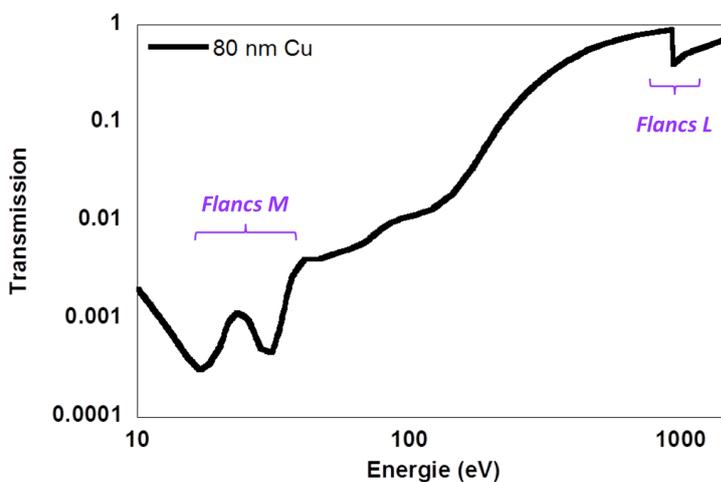


Figure 1.27 – Transmission des photons X pour une épaisseur de 80 nm de cuivre.

Nous avons vu dans ce chapitre que le chauffage du système électronique par un laser ultra-court engendre des situations hors de l'équilibre thermique $T_e \neq T_i$ et que cet écart en température entre les deux populations électronique et ionique pouvait s'en trouver très marqué aux premiers instants après l'irradiation. La relaxation résultante entre les électrons et les ions, donnant lieu à l'équilibre des deux températures, continue de faire l'objet de nombreuses études, expérimentales ou théoriques, et dont la confrontation a permis de grandes avancées ces dernières années. De plus, la complexité dans la modélisation des systèmes denses et tièdes, générés de façon transitoire par ces lasers ultra-courts, et notamment les distinctions entre états libres, liés ou les corrélations existant entre les systèmes électronique et ionique, peut conduire à des interprétations parfois longues et délicates.

Ce travail de thèse s'inscrit dans la dynamique de l'étude des phénomènes ultra-rapides et tire profit des développements opérés ces dernières années dans la discipline de spectroscopie **XANES** résolue en temps. Il propose une étude de l'évolution de la structure électronique du cuivre (notamment sa bande $3d$) dans des conditions extrêmes de pression et de température. Il s'articule autour de deux grands axes qui sont les expériences et les simulations. On introduit dans le chapitre suivants les principes fondamentaux de la **DFT** permettant les calculs de spectroscopie **XANES** ab-initio.

Simuler la WDM par la Dynamique Moléculaire Quantique

2.1	Introduction	44
2.2	Calcul quantique de la structure électronique	45
2.2.1	La théorie de la fonctionnelle de la densité	45
2.2.2	Résolution numérique des équations de Kohn-Sham avec le code ABINIT	48
2.2.3	L'approximation du coeur gelé et le formalisme PAW	50
2.2.4	Implémentation de l'aspect thermique dans la DFT	52
2.3	La structure atomique guidée classiquement par la dynamique moléculaire	54
2.4	Calcul de spectres XANES dans le formalisme PAW	55
2.4.1	Génération d'une configuration (ρ, T_e, T_i) : simulation de la pompe	55
2.4.2	Calcul de la section efficace d'absorption : simulation de la sonde	56
2.4.3	Le XANES comme reflet de la densité d'états électroniques	56

2.1 Introduction

AVEC le développement simultané des techniques expérimentales et des sources X ultra-brèves, les résultats obtenus dans les expériences de spectroscopie d'absorption X révèlent des structures de plus en plus fines sur des échelles de temps de plus en plus brèves. Pour pouvoir les interpréter, les calculs de structure électronique sont indispensables. Du point de vue de la théorie, ce genre de calcul est très exigeant, car il est nécessaire d'avoir une représentation précise des états fondamentaux et excités pour restituer un spectre d'absorption dans des conditions extrêmes de température et de pression [85].

Au cours de ces dernières années, les méthodes ab-initio se sont révélées très efficaces dans le cadre de l'étude de la matière dense et tiède. Ces techniques sont dites ab-initio, ou « des premiers principes », car elles sont dérivées de considérations des plus basiques sur les interactions microscopiques entre les particules.

Une comparaison absolue entre une expérience visant à qualifier l'évolution temporelle de la structure électronique d'un échantillon porté à l'état de WDM et des simulations de dynamique moléculaire quantique n'est toutefois pas réaliste. En effet, les conditions de températures et de densité que la matière rencontre après avoir été chauffée par un laser ultra-court sont nombreuses, et la reproduction de tous ces états (quelques centaines d'heures de calcul / CPU pour une simulation) demanderait un temps de calcul colossal. Par conséquent, on utilise les simulations de dynamique moléculaire quantique pour une compréhension fine des phénomènes mis en jeu quand la densité ρ , la température des électrons T_e ou des ions T_i varie, dans des gammes similaires à celles rencontrées dans les expériences. Ainsi, on se sert des simulations pour générer de multiples conditions thermodynamiques (ρ, T_e, T_i), afin d'en retirer une vision globale des changements induits dans les structures électronique et ionique.

Dans notre cas, la dynamique moléculaire quantique peut alors être vue comme un outil de compréhension et d'interprétation des variations dynamiques rencontrées dans nos spectres expérimentaux résolus en temps. On présente dans ce chapitre les aspects fondamentaux de cette théorie basée sur les premiers principes.

La dynamique moléculaire quantique met en oeuvre deux représentations pour déterminer les structures électronique et ionique : les électrons sont traités par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), alors que les ions le sont par la mécanique classique. L'emploi de calculs différents pour les électrons et les ions est justifié par l'application de l'approximation de Born-Oppenheimer. En effet, du fait de l'écart de masse entre ces deux espèces, et donc de leur temps de réponse aux excitations, il est possible de séparer leurs mouvements respectifs. De plus, l'usage combiné de la dynamique moléculaire pour les ions et de la DFT pour les électrons permet de prendre en compte à la fois les corrélations ioniques et les effets quantiques. Cet aspect est primordial pour avoir une bonne représentation des systèmes denses et tièdes avec lesquels on ne peut négliger ces corrélations entre les ions

et la dégénérescence des électrons.

On présente dans ce chapitre la théorie de la **DFT**, basée sur les travaux de Hohenberg, Kohn et Sham réalisés au milieu des années 1960, puis les méthodes de résolution numériques qui seront appliquées aux calculs de spectroscopie **XANES** ab-initio dans le chapitre suivant.

2.2 Calcul quantique de la structure électronique

La caractérisation des propriétés d'un système de N particules implique au premier abord la résolution du problème à N corps. Cela se ramène à déterminer l'Hamiltonien de ce système en prenant en compte toutes les interactions entre les électrons et les noyaux. Une fois déterminé, il faut procéder à la résolution de l'équation de Schrödinger électronique, où la fonction d'onde du système à N électrons $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ satisfait :

$$H\Psi = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N v(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

et que l'on peut réécrire sous la forme :

$$[E_{cin} + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{e-e}(\mathbf{r})] \Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

Ici, E_{cin} est l'énergie cinétique du système, V_{ext} le potentiel externe représentant les interactions entre les électrons et les ions du fait de l'interaction Coulombienne, et V_{e-e} désigne le terme d'interaction entre les électrons.

C'est principalement ce dernier terme V_{e-e} qui complexifie la résolution du problème, et la **DFT** fut en partie introduite au milieu des années 1960 dans l'optique de faciliter sa représentation.

2.2.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité

Les théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964)

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn de 1964 [86] sont un élément fondateur de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Dans la littérature, il sont formulés de la sorte :

(1) *La densité électronique de l'état fondamental détermine de manière unique (à une constante près) le potentiel externe (et par conséquent toutes les propriétés du système).*

Ce faisant, il existe une fonctionnelle universelle de la densité $F[n]$, ne dépendant pas explicitement de $V_{ext}(\mathbf{r})$, définie comme

$$F[n] = E_{cin}[n] + V_{e-e}[n] \quad \text{avec} \quad \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N \quad (2.3)$$

(2) *L'énergie totale peut se mettre sous la forme $E \equiv E[n] = F[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ où la densité de l'état fondamental minimise cette fonctionnelle de l'énergie :*

$$E_0 = \min_n \left[F[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right] \quad (2.4)$$

La formulation du théorème de Hohenberg et Kohn implique en principe une simplification conséquente du problème. En effet, la résolution du problème est désormais centrée sur la densité électronique, pouvant être déterminée beaucoup plus facilement que l'ensemble des fonctions d'onde. Toutefois, la forme explicite de la fonctionnelle $F[n]$ n'est pas connue, du fait du terme lié aux interactions mutuelles des électrons V_{e-e} .

La méthode de Kohn-Sham (1965)

Pour s'affranchir de cette inconnue, Kohn et Sham ont ensuite pensé à décrire le système comme fictif et composé de N électrons indépendants ($V_{e-e} = 0$).

Dans ce cas, il est possible de représenter les N électrons par le biais de N orbitales monoélectroniques ϕ_i . L'état fondamental de ce système fictif est alors le déterminant de Slater composé de ces N orbitales ϕ_i des électrons, et dont la densité électronique est semblable à celle du système en interaction.

Cela simplifie l'expression de la densité électronique, que l'on peut écrire comme :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.5)$$

Cette égalité permet de définir analytiquement, pour ce système fictif d'électrons indépendants, les fonctionnelles de l'énergie cinétique $T_s[n]$ et celle de l'énergie Coulombienne ou énergie d'Hartree (énergie de répulsion électrostatique) $E_H[n]$.

$$E_{cin}^S[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.6)$$

$$E_H[n] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.7)$$

L'indice « s » renvoie ici à « single » pour l'aspect indépendants des N électrons constituant le système fictif.

Enfin, c'est par l'introduction d'un terme dit d'échange et de corrélation E_{xc} et par identification avec l'expression (2.3) que l'on établit le lien entre les deux systèmes fictifs et en interaction.

$$F[n] = E_{cin}^S[n] + E_H[n] + (E_{cin}[n] - E_{cin}^S[n] + V_{e-e}[n] - E_H[n]) \quad (2.8)$$

$$F[n] = E_{cin}^S[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] \quad (2.9)$$

Ce nouveau terme $E_{xc}[n] = E_{cin}[n] - E_{cin}^S[n] + V_{e-e}[n] - E_H[n]$, prenant en compte les interactions des électrons entre eux, peut être supposé petit devant $E_{cin}^S[n] + E_H[n]$.

On peut par conséquent appliquer le principe variationnel, et aboutir aux équations de Kohn-Sham [87] :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

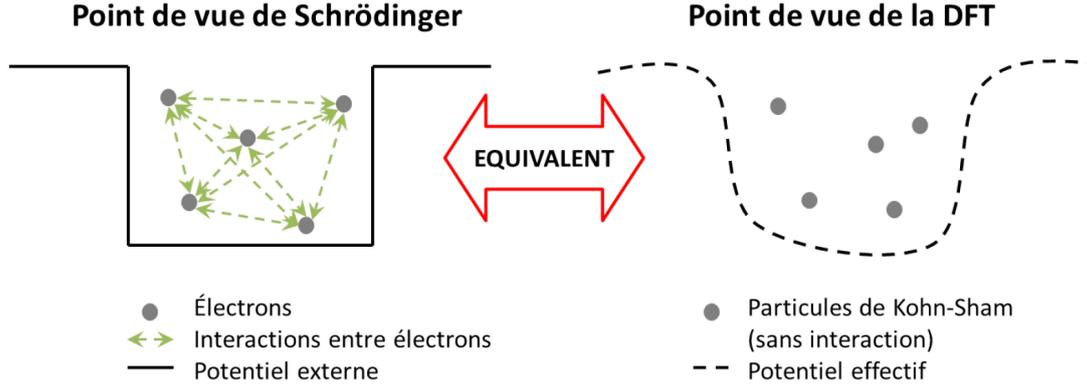


Figure 2.1 – Reformulation du problème à N corps vu par Schrödinger : la DFT par Kohn et Sham.

Il ressort de (2.11) que la méthode de Kohn-Sham peut être vue comme une reformulation du problème à N corps de Schrödinger, où les électrons, dans ce cas indépendants, sont soumis à un potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$ comme présenté sur la Figure 2.1.

Après résolution de (2.11), comme exposée dans [88], on peut remonter de manière générale à toutes les valeurs propres E^{DFT} :

$$E^{DFT} = \langle \phi^{KS} | \hat{H} | \phi^{KS} \rangle = \sum_i \epsilon_i - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n] - \int V_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

Jusqu'ici, la théorie de la DFT reste une formulation exacte. La première approximation intervient du fait que le terme $V_{xc}(\mathbf{r}) = \delta E_{xc} / \delta n(\mathbf{r})$ ne possède pas de solution analytique. Plusieurs approximations permettent de mettre en équation le terme d'échange et de corrélation. On s'intéresse ici aux plus répandues : les approximations de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA).

Approximations sur le terme d'échange et de corrélation E_{xc}

Approximation de la densité locale (LDA).

L'approximation de la densité locale LDA fut elle aussi introduite par Kohn et Sham [87]. Elle permet d'exprimer l'énergie d'échange et de corrélation comme :

$$E_{xc}^{LDA} \equiv \int \epsilon_{xc}^{unif}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

où ϵ_{xc}^{unif} est le terme d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électron uniforme infini et de densité n :

$$\epsilon_{xc}^{unif}[n] = \epsilon_x[n] + \epsilon_c[n] \quad (2.14)$$

Le premier terme d'échange $\epsilon_x[n]$ possède une expression analytique, correspondant à l'énergie d'échange de Dirac :

$$\epsilon_x[n] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{1/3} \quad (2.15)$$

Quant au second terme de corrélation $\epsilon_c[n]$, il faut avoir recours à des méthodes comme des simulations Monte-Carlo quantiques pour le déterminer exactement [89].

Approximation du gradient généralisé (GGA).

Pour aller plus loin que l'approximation LDA, on peut aussi considérer une fonctionnelle d'échange et de corrélation qui dépend à la fois de la densité $n(\mathbf{r})$ et de son gradient $|\nabla n(\mathbf{r})|$. Cette représentation est l'approximation dite du gradient généralisé (ou GGA pour *Generalized Gradient Approximation*) :

$$E_{xc}^{GGA} \equiv \int f_{xc}[n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.16)$$

Une des difficultés reste que les gradients sont des grandeurs qui peuvent être difficiles à manipuler. Il existe des centaines de fonctionnelles GGA, les plus réputées étant B88, LYP et la fonctionnelle PBE [90, 91, 92].

Aucune règle n'est établie par rapport au choix de la représentation du terme d'échange et de corrélation, et dans la pratique, des essais numériques sont nécessaires pour déterminer quelle fonctionnelle il faudra utiliser.

Résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham

Un schéma itératif auto-cohérent comme présenté sur la Figure 2.2 est adopté pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Le potentiel effectif V_{eff} est dans un premier temps déterminé à partir d'une densité électronique initiale $n_1(\mathbf{r})$ fixée et du potentiel V_{ext} imposé par la configuration de départ des atomes. Les équations de Kohn-Sham sont ensuite résolues par (2.11) avec ce potentiel effectif, ce qui donne naissance à une nouvelle densité électronique $n_2(\mathbf{r})$ définie comme dans (2.5).

C'est alors qu'intervient le critère de convergence sur la densité électronique δ , défini par l'utilisateur : s'il est satisfait, la structure électronique est convergée et le calcul s'arrête ; si ce n'est pas le cas, un nouveau cycle est lancé en se basant cette fois-ci sur une densité initiale $n_2(\mathbf{r})$, et ainsi de suite.

2.2.2 Résolution numérique des équations de Kohn-Sham avec le code ABINIT

Tous les calculs de dynamique moléculaire présentés dans cette thèse ont été réalisés avec le code ABINIT [93]. D'un point de vue de la résolution numérique, ABINIT a recours à une base d'ondes planes. La boîte de simulation est composée d'un nombre fini de particules auxquelles on applique des conditions périodiques.

La mise en oeuvre de systèmes périodiques est très adaptée aux solides. Cependant, la question se pose quant à la description de systèmes moins ordonnés tels que les liquides ou les plasmas. Pour que cette approche reste valide, la taille de la boîte de simulation doit être assez grande pour assurer une représentation correcte du comportement collectif global dans cette cellule de base.

Système périodique et théorème de Bloch

Si on s'intéresse au cas d'un seul électron au sein d'un cristal (ce qui est pertinent dans le cas de la résolution des équations de Kohn-Sham), on peut supposer que celui-ci subit un

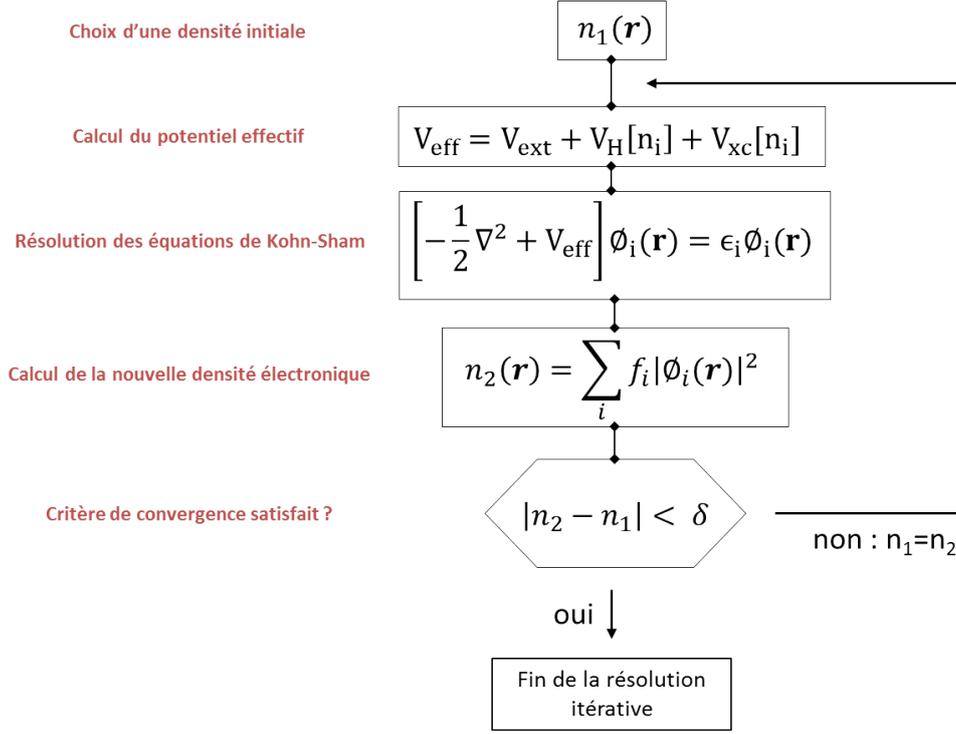


Figure 2.2 – Schéma itératif pour la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham.

potentiel $U(\mathbf{r})$ dont la période est la même que celle du réseau de Bravais du cristal, soit $U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$, pour tout vecteur \mathbf{R} du réseau de Bravais [94]. On a alors l'équation de Schrödinger à un seul électron :

$$H\Psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right) \Psi = E\Psi \quad (2.17)$$

On appelle « électrons de Bloch » les électrons solutions de cette équation à un seul électron dans un potentiel périodique.

En pratique, on applique plutôt ce raisonnement au réseau de Bravais dans l'espace réciproque, composé d'un ensemble de vecteurs d'onde $\mathbf{K} = \{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N\}$. Un vecteur d'onde \mathbf{k} est un nombre quantique caractéristique de la symétrie de translation du potentiel périodique.

De plus, chaque point \mathbf{k} peut se mettre sous la forme :

$$\mathbf{k} = a_1\mathbf{b}_1 + a_2\mathbf{b}_2 + a_3\mathbf{b}_3 \quad (2.18)$$

avec $\{\mathbf{b}_i\}$ l'ensemble des vecteurs réciproques du réseau qui vérifient $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$.

Il convient dans cette représentation de désigner la fonction d'onde par son point \mathbf{k} et son indice de bande n . La fonction d'onde Ψ peut alors s'exprimer comme le produit d'une onde plane (de périodicité égale à celle du réseau de Bravais dans l'espace direct) et d'un terme de phase :

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.19)$$

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

Par ce théorème de Bloch, il apparaît que tout point \mathbf{k} peut être relié à un autre situé dans la première zone de Brillouin, qui est la maille primitive du réseau réciproque. En effet, considérons un point \mathbf{k}' tel que :

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G} \quad (2.21)$$

avec \mathbf{G} combinaison linéaire de vecteurs réciproques $\{\mathbf{b}_i\}$, et \mathbf{k} un vecteur d'onde appartenant à la première zone de Brillouin.

La fonction d'onde en ce point \mathbf{k}' s'exprime alors comme :

$$\Psi_{n,\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}'}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} = [u_{n,\mathbf{k}'}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}] e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = u_{n',\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \Psi_{n',\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

On exprime ensuite $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ comme une expansion sur un nombre fini d'ondes planes et à partir des vecteurs réciproques \mathbf{G} du cristal :

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{G}} \cdot e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.23)$$

On peut finalement, par le théorème de Bloch, développer les fonctions d'onde à un électron sur une base d'ondes planes :

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \cdot e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.24)$$

Cette somme, à première vue infinie sur le nombre de points \mathbf{k} , peut être en pratique tronquée jusqu'à une énergie de coupure E_{coupure} , définie par :

$$E_{\text{coupure}} \leq \frac{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{2} \quad (2.25)$$

Trouver un bon compromis entre une précision satisfaisante de calcul (E_{coupure} grand), et un temps de calcul limité (E_{coupure} petit) fait partie des étapes cruciales lors de la mise en oeuvre de calculs de dynamique moléculaire quantique.

Finalement, le théorème de Bloch restreint la résolution du problème à la première zone de Brillouin, et le nombre d'ondes planes employées est limité par E_{coupure} .

Le choix du maillage en points \mathbf{k} est aussi un point crucial du calcul. Dans nos calculs de structure électronique, nous avons adopté l'échantillonnage de type Monkhorst-Pack pour définir la grille de points \mathbf{k} [95].

2.2.3 L'approximation du coeur gelé et le formalisme PAW

Approximation du coeur gelé

Le nombre de fonctions d'ondes monoélectroniques à calculer par la **DFT** n'est généralement pas égal au nombre d'électrons présents dans l'atome (ici 29 pour le cuivre). En effet, on emploie généralement une approximation dite du « coeur gelé » : certains électrons très proches du noyau et ne jouant, potentiellement, pas un rôle important dans les propriétés physiques et chimiques du système (formations de liaisons notamment), seront considérés comme « gelés ». Par « gelés », cela signifie qu'on ne les traite pas explicitement lors de la résolution des équations de Kohn et Sham.

Les fonctions d'onde de tels électrons sont déterminées par la résolution du problème atomique pour un atome dans son état fondamental ($T = 0$ K et $P = 0$ Pa) et restent figées à

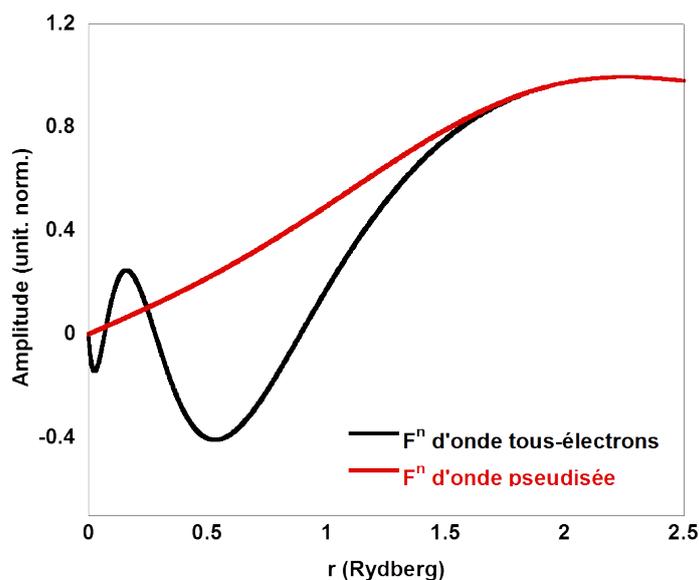


Figure 2.3 – Fonctions d’onde calculées par résolution du problème atomique exact (« tous-électrons », courbe noire) et en appliquant un pseudo-potentiel (courbe rouge) jusqu’à $r_{coupure}$, ici égal à 2 Rydberg. Les deux fonctions sont égales au-delà de $r_{coupure}$.

ces valeurs dans tous les calculs. Un choix important est donc celui du nombre d’électrons dits de valence qui seront considérés.

Il requiert l’utilisation de deux bases : une base d’ondes planes $|\tilde{\Psi}_n\rangle$, et une base locale d’orbitales atomiques $|\phi_i\rangle$ pour une région $r < r_{PAW}$, centrée autour du noyau de l’atome et permettant de remonter aux valeurs impliquant tous les électrons.

Notion de pseudopotentiel

Comme on peut le voir sur la Figure 2.3, les fonctions d’onde monoélectroniques oscillent fortement près du noyau d’un atome du fait de l’importance du potentiel Coulombien ($\propto Z/r$) dans cette région. Leurs calculs demanderaient un temps considérable à cause du nombre d’ondes planes et de leurs combinaisons nécessaires pour décrire de fortes ondulations (notamment en raison du principe d’exclusion de Pauli).

Pour contourner ce problème, on adoucit artificiellement le potentiel électron-ion V_{ext} dans la région de coeur. Cette dernière est définie manuellement par un rayon de coupure $r_{coupure}$ judicieusement choisi selon l’élément considéré, les grandeurs physiques auxquelles on s’intéresse ainsi que les conditions thermodynamiques. Cette action est justifiée par le fait que les électrons les plus proches du noyau contribuent peu ou pas aux liaisons chimiques du système.

La transformation PAW

Dans les calculs effectués, l’approximation du coeur gelé a été employée conjointement à l’application du formalisme *Projected Augmented Wave* (PAW). La transformation utilisée dans ce formalisme PAW permet de remonter à la fonction d’onde monoélectronique de Kohn-Sham $|\Psi_n\rangle$ par une combinaison mêlant les deux bases : les ondes planes $|\tilde{\Psi}_n\rangle$ et les orbitales atomiques $|\phi_i\rangle$. Elle donne des résultats comparables à ceux où tous les électrons sont considérés en employant un calcul avec un pseudo-potentiel, plus efficace [96, 97]. Les

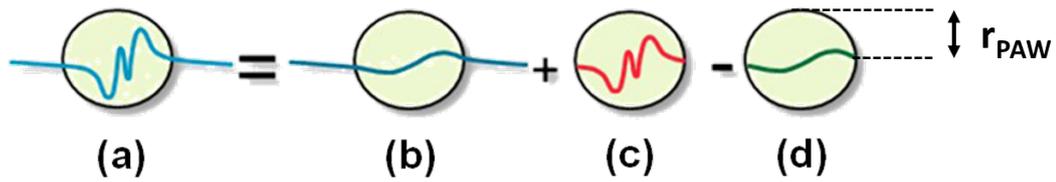


Figure 2.4 – Transformation PAW permettant de remonter à la fonction d’onde $|\Psi_n\rangle$.

variations des fonctions d’onde dans la zone de coeur sont parfaitement reproduites par cette méthode. Cet aspect est fondamental pour les calculs de spectroscopie XANES ab-initio. En effet, la spectroscopie d’absorption caractérise les transitions possibles entre un état de coeur et un état de valence. Les fonctions d’onde de coeur étant nulles en dehors de l’atome (ici représenté par la sphère PAW), la zone de coeur des états initiaux et finaux impliqués dans cette transition doivent être décrits le plus précisément possible pour le calcul des spectres XANES.

Cette transformation fait notamment intervenir un ensemble de projecteurs $|\mathbf{p}_i\rangle$, qui permettent de relier les quantités pseudisées et non pseudisées de la base locale d’orbitales atomiques $\langle \mathbf{p}_i | \tilde{\phi}_i \rangle = |\phi_i\rangle$. Ils n’ont de valeur que pour des rayons $< r_{PAW}$, et sont nuls en dehors de ces régions, où les deux représentations donnent des résultats équivalents.

Les trois termes couplant les deux bases d’ondes et entrant en jeu dans la transformation PAW sont représentés sur la Figure 2.4. Ils correspondent à :

(a) : la fonction d’onde monoélectronique de Kohn-Sham $|\Psi_n\rangle$ reconstruite par le formalisme PAW ;

(b) : la pseudo-fonction d’onde $|\tilde{\Psi}_n\rangle$ qui est calculée dans la base d’ondes planes sur tout l’espace ;

(c) : la fonction d’onde dans la région de coeur $r < r_{PAW}$ décrite à l’aide de la base locale d’orbitales atomiques $|\phi_i\rangle$

(d) : la pseudo-fonction d’onde $|\tilde{\Psi}_n\rangle$ calculée dans la base d’ondes planes dans la région de coeur.

Par cette transformation PAW, le temps de calcul est optimisé, et tous les effets physiques sont restaurés, que ce soit dans des zones proches du noyau ou non.

2.2.4 Implémentation de l’aspect thermique dans la DFT

C’est par la fonctionnelle de Mermin [98] que la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité est étendue à une modélisation à température finie. En effet, la théorie de la DFT est valable pour un système à température nulle.

Pour ce faire, Mermin a mis en oeuvre un développement du même ordre que celui de Kohn et Sham, mais appliqué à l’ensemble grand canonique, mettant en jeu une température

non nulle et un système à l'équilibre thermodynamique. Dans cette approche, c'est le grand potentiel $\Omega[n]$ qui est relié à l'énergie libre du système et qui se substitue à $E[n]$.

La résolution des équations de Kohn-Sham dans cet ensemble donne naissance à une nouvelle forme de la fonctionnelle de l'énergie à température finie :

$$\Omega[n] = \int (-eV_{ext}(\mathbf{r}) - \mu_0)n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + F[n] \quad (2.26)$$

Le paramètre μ_0 présent dans Ω assure ici la conservation du nombre total d'électrons. La fonctionnelle $F[n]$ est ici de la forme suivante :

$$F[n] = T_s[n] - TS_s[n] + E_{xc}[n] \quad (2.27)$$

avec T_s est l'énergie cinétique et S_s l'entropie du système d'électrons individuels et indépendants :

$$S_s = -k_B \sum_i [f_i \ln f_i + (1 - f_i) \ln(1 - f_i)] \quad (2.28)$$

Une nouvelle fonctionnelle est ensuite définie :

$$J[\psi_i, f_i] = \Omega[n] \sum_i \lambda_i |\psi_i|^2 \quad (2.29)$$

Avec ce formalisme, les minimisations de $J[\psi_i, f_i]$ par rapport aux fonctions d'onde ψ_i ainsi que la conservation du nombre total d'électrons mènent aux relations suivantes :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \frac{\lambda_i}{f_i} \psi_i \quad (2.30)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.31)$$

On retrouve ainsi un système similaire à celui de Kohn-Sham, où l'énergie de la fonction d'onde ψ_i est dans ce cas $E_i = \lambda_i/f_i$, et où la densité est déterminée par l'emploi d'occupations fractionnaires. De plus, par minimisation par rapport aux taux d'occupations $\delta J/\delta f_i$, cette description à température finie donne lieu à une occupation de type Fermi-Dirac aux différents états électroniques :

$$f_i = f(E_i) = [1 + \exp(E_i - \mu_0)]^{-1} \quad (2.32)$$

Une hausse de la température électronique T_e mène, dans le cas d'une statistique de Fermi-Dirac (que l'on a utilisée dans nos calculs), à une population d'états électroniques de plus en plus énergétiques. D'un point de vue numérique, il faut donc considérer de plus en plus de bandes électroniques quand la température électronique augmente, donnant lieu à des temps de calculs plus longs. Cet aspect reste une limite dans les simulations de dynamique moléculaire quantique pour l'étude de la [WDM](#).

2.3 La structure atomique guidée classiquement par la dynamique moléculaire

Les deux méthodes les plus employées pour traiter numériquement le problème à N corps de la mécanique classique et notamment les systèmes moléculaires sont la méthode de Monte Carlo et la Dynamique Moléculaire.

Avec la dynamique moléculaire, on peut suivre l'évolution temporelle de N particules en interaction par intégration de leurs équations du mouvement issues de la mécanique classique. Ainsi, les positions et les vitesses de chaque particule i de masse m_i sont calculées selon :

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_i(t) \quad (2.33)$$

$$\mathbf{F}_i(t) = \frac{\partial V(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.34)$$

La configuration du système dans ce formalisme est définie par les positions des N particules, représentées sous l'ensemble $\mathbf{r}^N = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$. $\mathbf{F}_i(t)$ est la force exercée sur la particule i par les $(N-1)$ autres. Cette dernière est déterminée par le potentiel d'interaction $V(\mathbf{r}^N)$, qui assure la loi de conservation d'énergie totale du système $E = T + V$.

La résolution numérique des $3N$ équations différentielles couplées s'effectue par discrétisation sur un pas de temps $\Delta = t^{DM}$. Dans nos calculs, on a $\Delta t^{DM} \sim 2$ fs. De plus, les équations du mouvement des ions sont résolues dans l'ensemble isocinétique, où ils sont en contact avec un thermostat leur conférant une température T_i^t , et les équations sont résolues d'après un algorithme proposé par Rhang *et al.* [99], et mis en oeuvre dans la référence [100].

Dans le cadre des calculs de Dynamique Moléculaire Quantique, l'ensemble des forces interatomiques $\mathbf{F}_i(t)$ à l'instant t est déterminé par un calcul quantique. Le potentiel interatomique $V(\mathbf{r}^N)$ correspondant possède une composante nucléaire et électronique et s'exprime comme :

$$V(\mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + F_{elec} \quad (2.35)$$

La nouvelle configuration atomique engendrée par ces forces est ensuite mise à jour, régissant ainsi une nouvelle structure électronique et donc de nouvelles forces, et ainsi de suite. C'est de cette manière que l'on atteint une configuration (ρ, T_e, T_i) équilibrée avant de calculer la section efficace d'absorption donnant lieu à un spectre XANES ab-initio.

Il est à noter que l'ensemble de données PAW utilisés pour le calcul des forces interatomiques de la configuration (ρ, T_e, T_i) et pour celui du calcul de la section efficace de photoabsorption peuvent être différents.

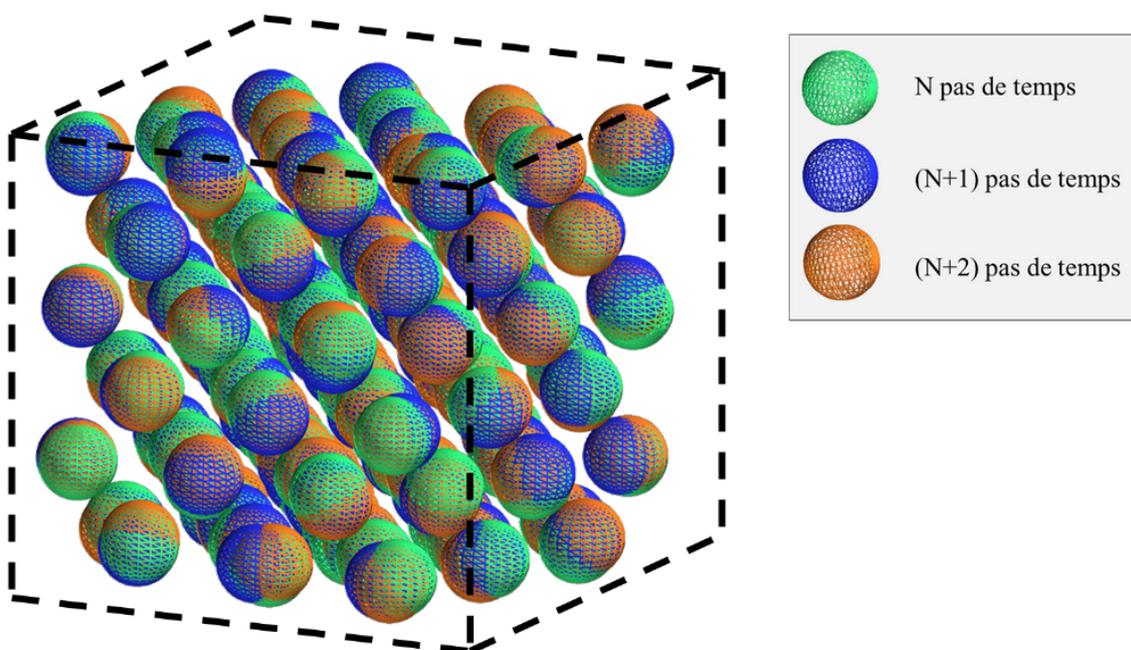


Figure 2.5 – Positions successives des atomes de la boîte de simulation après détermination des forces interatomiques par un calcul quantique.

2.4 Calcul de spectres XANES dans le formalisme PAW

Les calculs de spectroscopie XANES ab-initio se composent de deux étapes qui peuvent s'apparenter au processus pompe-sonde mis en oeuvre dans les expériences.

La première étape dans ce type de calcul est de générer la configuration thermodynamique (ρ, T_e, T_i) du système sur laquelle on désire reproduire le processus de la sonde avec le rayonnement X. Elle peut donc être comparée au résultat chauffage par une impulsion laser, conférant à la matière des conditions de densité et de températures différentes de celles du cas au repos.

2.4.1 Génération d'une configuration (ρ, T_e, T_i) : simulation de la pompe

Les atomes de la boîte de simulation, finie et composée de 108 atomes dans notre cas, sont initialement répartis selon des positions représentatives de la structure cristalline de l'élément à température nulle. On impose ensuite une densité ρ , une température électronique T_e et une température ionique T_i (avec possibilité d'instaurer $T_i \neq T_e$). Les forces interatomiques sont calculées de manière quantique par la DFT et ensuite appliquées au système. Cela engendre un mouvement des ions et leur profèrent de nouvelles positions dans la boîte de simulation que l'on détermine par la dynamique classique. La mise à jour de cet environnement atomique influe sur la structure électronique et ensuite de nouveau sur les forces entre eux-ci, que l'on recalcule et ainsi de suite. On présente sur la Figure 2.5 différentes configurations atomiques obtenues sur différents pas de temps après de tels calculs.

On considère le système comme équilibré lorsque les variables thermodynamiques (par exemple la pression P) fluctuent autour d'une valeur constante. Dans nos simulations, la pression P à laquelle on se réfère atteint généralement un état stable après quelques centaines de pas de temps. Pour être certains d'être en présence de configurations thermodynamiques équilibrées, le nombre de pas de temps minimal a été fixé à ~ 1000 dans notre cas. On sélectionne ensuite plusieurs configurations équilibrées et espacées dans le temps de manière régulière, sur lesquelles le processus de sonde sera simulé par le calcul de la section efficace d'absorption.

2.4.2 Calcul de la section efficace d'absorption : simulation de la sonde

Une fois la configuration (ρ, T_e, T_i) générée, il faut être à même de la caractériser en venant la sonder. Ce processus de sonde est simulé dans la deuxième étape du calcul de spectroscopie XANES ab-initio en calculant le taux d'absorption de photons par la matière.

Les spectres d'absorption ne sont autres qu'une représentation de la section efficace d'absorption σ en fonction de l'énergie. Pour un point k donné, on exprime la section efficace d'absorption comme [101] :

$$\sigma_{\mathbf{k}}(\omega) = 4\pi^2\alpha\hbar\omega \sum_n [1 - f(\epsilon_{n,\mathbf{k}})] \cdot |\langle \Psi_{n,\mathbf{k}} | \nabla | \phi_{\text{coeur}} \rangle|^2 \delta(\epsilon_{\text{coeur}} - \epsilon_n - \hbar\omega) \quad (2.36)$$

où α est la constante de structure fine, n l'indice de bande et $f(\epsilon_{n,\mathbf{k}})$ est le facteur d'occupation de Fermi-Dirac. Le second terme contient les éléments de matrices de transition, d'un état de coeur ϕ_{coeur} vers des états $\Psi_{n,\mathbf{k}}$. Enfin, ϵ_{coeur} et ϵ_n sont des valeurs propres de Kohn Sham.

Dans la pratique, la fonction d'onde de coeur ϕ_{coeur} est calculée lors de la génération de l'ensemble des données PAW. Le terme $\delta(\epsilon_{\text{coeur}} - \epsilon_m - \hbar\omega)$ est quant à lui remplacé par une fonction Lorentzienne. Cela permet de prendre en compte la largeur naturelle de l'état excité.

On a vu dans la partie dédiée au formalisme PAW que les projecteurs \mathbf{p} avaient une valeur non nulle dans une zone centrée autour des noyaux formant une sphère de rayon r_{PAW} que l'on appelle Ω_{PAW} , et à l'intérieur de laquelle est appliqué le pseudo-potentiel. Après avoir explicité cette notation, on peut écrire les éléments de matrice de telle manière :

$$\langle \Psi_{n,\mathbf{k}} | \nabla | \phi_{\text{coeur}} \rangle = \sum_{\Omega_{PAW}} \langle \tilde{\Psi}_{n,\mathbf{k}} | \mathbf{p}_{\Omega_{PAW}} \rangle \langle \phi_{\Omega_{PAW}} | \nabla | \phi_{\text{coeur}} \rangle \quad (2.37)$$

On voit donc l'importance de la bonne définition des projecteurs $\mathbf{p}_{\Omega_{PAW}}$, qui interviennent directement dans la définition de la section d'absorption.

2.4.3 Le XANES comme reflet de la densité d'états électroniques

La structure électronique d'un solide peut être décrite en matière de densité de ses états électroniques, correspondant à un nombre d'états par unité d'énergie.

Densité d'états électroniques : formalisme

Rappelons dans un premier temps la définition générale de la densité d'états électroniques $\rho_e(\epsilon)$ dans un réseau direct :

$$\rho_e(\epsilon) = \sum_n \langle \Psi_n | \Psi_n \rangle \delta(\epsilon - \epsilon_n) \quad (2.38)$$

où ϵ_n est une valeur propre de l'état propre $|\Psi_n\rangle$.

En considérant une base complète orthonormée, on peut réécrire l'expression précédente comme :

$$\rho_e(\epsilon) = \sum_j \rho_j(\epsilon), \quad \rho_j(\epsilon) = \sum_n \langle \Psi_n | j \rangle \langle j | \Psi_n \rangle \delta(\epsilon - \epsilon_n) \quad (2.39)$$

$$\rho_e(\epsilon) = \int \rho_e(\mathbf{r}, \epsilon) d\mathbf{r}, \quad \rho_e(\mathbf{r}, \epsilon) = \sum_n \langle \Psi_n | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \Psi_n \rangle \delta(\epsilon - \epsilon_n) \quad (2.40)$$

en utilisant les relations de fermeture $\sum_j |j\rangle \langle j| = 1$ dans le cas de représentations discrètes, et $\int |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| d\mathbf{r} = 1$ pour des représentations continues.

Dans ce formalisme, $\rho_j(\epsilon)$ est appelée densité d'états projetée (**PDOS**), et $\rho_e(\mathbf{r}, \epsilon)$ est la densité d'états électroniques locale (**LDOS**).

L'intégration sur l'énergie de la densité d'états locale **LDOS** multipliée par la distribution de Fermi donne la densité électronique n_e :

$$\int f(\epsilon) \rho_e(\mathbf{r}, \epsilon) d\epsilon = n_e(\mathbf{r}) \quad (2.41)$$

De plus, la somme de la densité d'états électroniques projetée **PDOS** sur i donne le poids spectral de l'orbitale i .

On peut aussi appliquer un raisonnement dans l'espace réciproque des vecteurs d'ondes \mathbf{k} . Des fonctions continues $\epsilon_{n,\mathbf{k}}$ permettent, pour des systèmes périodiques, de représenter les niveaux d'énergie d'un électron. L'expression de la **DOS** peut alors être exprimée par le biais de ces fonctions ayant la périodicité du réseau réciproque et intégrées dans la première zone de Brillouin :

$$\rho_e(E) = \sum_n \int_{BZ} \frac{d^3\mathbf{k}}{4\pi^3} \delta(E - \epsilon_{n,\mathbf{k}}) \quad (2.42)$$

De manière analogue, la **DOS** projetée peut s'exprimer comme :

$$PDOS_l(E) = \sum_n \int_{BZ} C_l \langle \Psi_n | \Psi_n \rangle \cdot \delta(E - \epsilon_{n,\mathbf{k}}) \quad (2.43)$$

où les coefficients C_l pondèrent les contributions des différentes orbitales à la densité d'états électroniques projetée.

Lien entre DOS et spectres XANES dans le formalisme PAW

Pour un flanc d'absorption $L3$ ou $L2$, et à partir des équations 2.36 et 2.37 on peut aussi mettre la section efficace d'absorption sous la forme :

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2\alpha\hbar\omega \sum_m \sum_f |\langle \tilde{\Psi}_f | \tilde{p}_{l,m} \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) |\langle \phi_{l,m} | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | \phi^{2p} \rangle|^2 \quad (2.44)$$

avec $|\phi_{l,m}\rangle$ la fonction d'onde de l'état final et $\hat{\epsilon}$ l'opérateur dipolaire électrique.

Ces flancs $L3$ et $L2$ correspondent à des transitions de photons d'états initiaux respectifs $2p^{3/2}$ et $2p^{1/2}$. Puisque la règle de sélection dipolaire électrique impose (à travers l'opérateur $\hat{\epsilon}$) la vérification de l'égalité $\Delta l = \pm 1$ dans ces transitions, ces dernières s'effectuent dans ce cas vers des états $-s$ ou $-d$ pour un état initial $2p$. Le nombre quantique l présent dans l'expression précédente 2.44 peut donc prendre deux valeurs ($l=0$ ou 2).

Dans cette expression, $\sum_f |\langle \tilde{\Psi}_f | \tilde{p}_{l,m} \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$ correspond à la densité d'états électroniques projetée. Par conséquent, l'établissement d'une relation directe et univoque entre cette densité d'états projetée et un spectre XANES suppose que le terme atomique $|\langle \phi_{l,m} | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | \phi^{2p} \rangle|^2$ est constant et ne varie pas avec l'énergie.

On verra dans le chapitre suivant, qui constitue une application de la dynamique moléculaire quantique au cas du cuivre dense et tiède, que l'accord qualitatif entre les DOS projetées et les spectres XANES est de très bonne qualité dans le cas de notre étude.

Calculs de spectroscopie XANES ab-initio aux flancs L3 et L2 du cuivre

3.1	Représentation du cuivre dans sa structure cristalline cubique à face centrée	60
3.1.1	Génération de l'ensemble des données PAW	60
3.1.2	Convergence sur l'énergie de coupure	62
3.1.3	Précision sur le paramètre de maille	63
3.2	Structure électronique et atomique du cuivre à 300 K	65
3.2.1	Densité d'états électroniques	65
3.2.2	Spectre XANES au flanc <i>L3</i>	65
3.2.3	Evolution du potentiel chimique	68
3.2.4	Ordre atomique local	69
3.2.5	Comparaison des spectres XANES ab-initio et expérimentaux à 300 K	70
3.2.6	Considérations pour la prise en compte de l'interaction spin-orbite	72
3.3	Relaxation de l'orbitale électronique 2p avec la densité et la température	74
3.3.1	$\Delta E_{T_e}^{cfc}$: relaxation avec la température électronique T_e	75
3.3.2	ΔE_{ρ}^{cfc} : relaxation avec la densité ρ	75
3.3.3	$\Delta E_{(\rho, T_e, T_i)}^{108\text{ atomes}}$: effet de la température ionique T_i	77
3.4	Calculs de spectres XANES à la densité du solide	78
3.4.1	A l'équilibre thermique $T_e = T_i$	78
3.4.2	Hors de l'équilibre thermique : effet de T_e	81
3.4.3	Hors de l'équilibre thermique : effet de T_i	82
3.4.4	Disparition des structures post-seuil à $\rho = \rho_0$	84
3.5	Calculs en situation détendue	85
3.5.1	Densité du liquide	85
3.5.2	Cas détendu $\rho = 6 \text{ g.cm}^{-3}$	87
3.6	Relation entre le pré-seuil et la température électronique	90
3.7	Evolution de la structure électronique en fort déséquilibre thermique	93
3.8	Calcul de la capacité calorifique électronique C_e à partir des DOS	96
3.9	Gamme de densités et températures simulées	98

APRÈS avoir introduit les fondements des calculs de dynamique moléculaire quantique, on présente dans ce troisième chapitre les résultats obtenus concernant les calculs ab-initio de spectroscopie XANES aux flancs $L3$ et $L2$ du cuivre.

Il sera question dans un premier temps d'une phase de réglage des paramètres de calculs permettant de retrouver la description d'atomes de cuivre dans leurs positions cristallines caractéristiques. Les spectres XANES obtenus dans différentes conditions thermodynamiques (ρ, T_e, T_i) seront ensuite présentés et on étudiera les effets respectifs de ces trois grandeurs sur les spectres, ainsi que sur les structures électronique et ionique du cuivre. On verra finalement que cette analyse permet de définir une loi régissant le lien entre nos spectres XANES et la température électronique T_e , de première importance quant à l'analyse et l'interprétation des données expérimentales qui seront traitées dans les chapitres suivants.

3.1 Représentation du cuivre dans sa structure cristalline cubique à face centrée

Nous avons vu au chapitre précédent que le calcul de structure électronique dans le formalisme PAW implique un certain nombre de réglages, tels que le choix du nombre d'électrons à affecter au coeur gelé, le choix de la base d'onde locale ou encore le choix de la base d'onde planes. C'est pourquoi une série de tests a été menée avec le code ABINIT, avec des atomes de cuivre dans une structure cristalline de type cubique à faces centrées parfaitement arrangée correspondant à cet élément. Ces essais permettent d'avoir une première idée des paramètres menant à la convergence du calcul (par exemple l'énergie de coupure E_{coupure} introduite au chapitre précédent).

3.1.1 Génération de l'ensemble des données PAW

On a vu dans le premier chapitre que l'absorption des photons induit une transition électronique depuis un état de coeur jusqu'à une zone inoccupée de la densité d'états électroniques (DOS). Il est donc important d'avoir une représentation correcte de la DOS sur une gamme d'énergie correspondant à la gamme spectrale sur laquelle s'étendent les spectres XANES. Cela correspond en général à une zone supérieure à une cinquantaine d'eV au-delà du flanc d'absorption. Dans le cas de systèmes ayant subi une hausse de température et donc avec un peuplement d'états plus hauts en énergie du fait de cette excitation thermique, il faut effectuer une vérification à des énergies encore plus élevées pour prendre en compte ces états.

On présente ici de manière sommaire les choix effectués dans la génération de l'ensemble des données PAW, sans rentrer en détail dans la démarche. Une explication très détaillée sur le sujet peut se trouver dans les documents [102, 103] et les références qu'ils contiennent. Durant cette étape, un calcul atomique est effectué. Les fonctions d'onde de tous les électrons contenus au sein d'un atome de cuivre isolé et dans son état fondamental sont déterminées par un calcul atomique exact, et donc sans aucun pseudo-potentiel. La base d'onde utilisée dans ce cas est une base locale composée d'orbitales atomiques. Pour les calculs de spectroscopie XANES aux flancs $L3$ et $L2$, la fonction d'onde de l'état initial $|2p\rangle$ sera issue

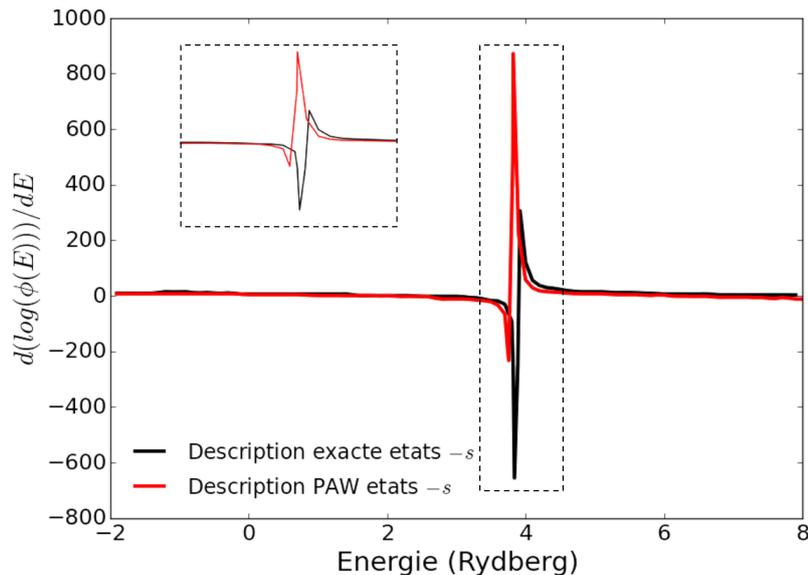


Figure 3.1 – Exemple de dérivées logarithmiques des orbitales atomiques et des fonctions d’ondes pseudisées dans le cas d’états $-s$. La superposition entre les deux descriptions n’est pas satisfaisante ici et nécessite l’emploi d’un autre projecteur pour ces états $-s$. La superposition des dérivées logarithmiques pour les états $-s$, $-p$ et $-d$ entre les deux représentations numériques est nécessaire pour assurer une description numérique correcte.

de ce calcul « tous électrons », et elle ne sera pas modifiée selon les différentes conditions (ρ, T_e, T_i) . Ce point est abordé dans la section traitant de la relaxation de l’orbitale $2p$.

Il est alors possible de confronter les résultats obtenus avec ce calcul atomique exact et ceux obtenus en utilisant le pseudo-potentiel pour vérifier que les deux représentations sont semblables, et donc que la description numérique est correcte. Pour s’en assurer visuellement, comme montré sur la Figure 3.1, on étudie les dérivées logarithmiques des fonctions d’ondes $d(\log(\phi(E)))/dE$ obtenues dans les deux représentations et on s’assure qu’elles donnent des résultats similaires. Cette figure présente la comparaison des dérivées logarithmiques pour des états $-s$ entre la description exacte et celle employant le formalisme PAW. Dans le cas présenté, la superposition entre les deux n’est pas satisfaisante et nécessite l’emploi d’un autre projecteur pour améliorer la description.

On étudie aussi les fonctions d’ondes, représentées sur la Figure 3.2, où on s’assure que l’amplitude des projecteurs et celle des fonctions d’ondes pseudisées dans la base d’onde locale sont du même ordre de grandeur, et que les représentations avec et sans pseudo-potentiel s’accordent après le rayon de coupure.

Le choix du nombre de projecteurs est à ajuster. Pour chaque moment angulaire l comportant des électrons de valence, un projecteur est implémenté dans la base d’onde plane. Chacun de ces projecteurs a pour énergie l’énergie propre de l’état lié de l’orbitale (le plus bas en énergie). Si la description n’est pas jugée satisfaisante, nous pouvons ajouter autant de projecteurs que l’on souhaite, afin notamment de satisfaire le recouvrement des dérivées logarithmiques, ou que les fonctions d’onde (orbitales atomiques et ondes planes) donnent les mêmes représentations. Quatre projecteurs supplémentaires ont été utilisés ici pour construire l’ensemble de données PAW.

Dans tout ce qui suit, les calculs mettent en oeuvre le formalisme PAW, avec des données ayant été testées de manière rigoureuse dans le cas du cuivre et donnant lieu à une précision satisfaisante.

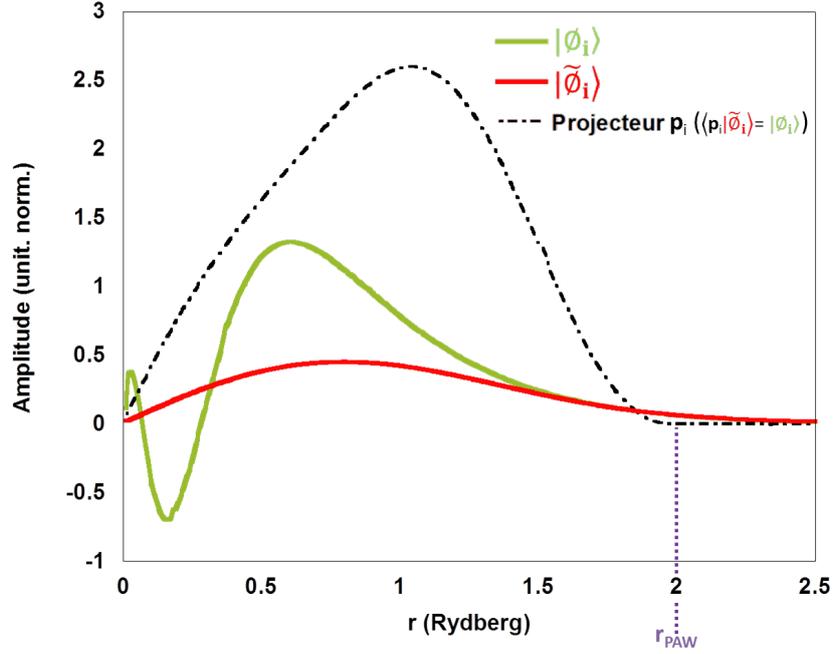


Figure 3.2 – Fonctions d’onde atomiques dans la base locale d’orbitales atomiques avec ($|\tilde{\phi}_i\rangle$) et sans ($|\phi_i\rangle$) emploi de pseudo-potential dans la région près des noyaux. Il est nécessaire d’avoir une équivalence entre les deux représentations pour des rayons $r > r_{\text{PAW}}$, région à partir de laquelle le pseudo-potential est le même que le potentiel réel. Une attention particulière est portée sur le rapport d’amplitude entre les projecteurs et la fonction pseudisée pour des raisons numériques.

Dynamique moléculaire (<i>pompe</i>)	XANES (<i>sonde</i>)
11 électrons ($3d^{10}4s^1$) et $r_{\text{coupure}} = 2$ Bohr	19 électrons ($3s^23p^63d^{10}4s^1$) et $r_{\text{coupure}} = 2$ Bohr

Tableau 3.1 – Nombre d’électrons « de valence » considérés dans les pseudopotentiels pour les calculs de dynamique moléculaire et de XANES.

Il a été mentionné dans le chapitre précédent que deux ensembles de données PAW distincts peuvent être mis en oeuvre dans les deux grandes étapes d’un calcul de spectre XANES ab-initio reproduisant les processus pompe-sonde.

Dans notre cas, 11 électrons dont ceux de la bande $3d$ ($3d^{10}4s^1$) ont été considérés comme électrons de valence (ceux dont on calcule les fonctions d’onde) pour le calcul de dynamique moléculaire, préliminaire au calcul du spectre d’absorption XANES. Les électrons des sous-couches $3s$ et $3p$ ont été ajoutés à la description pour cette deuxième étape. La prise en compte de ces derniers engendre un temps de calcul plus long, mais c’est un calcul statique qui n’est effectué qu’une seule fois, contrairement au cas de la dynamique moléculaire où on laisse le système évoluer sur des milliers de pas de temps. Les choix effectués pour les deux descriptions sont résumés dans le Tableau 3.1.

3.1.2 Convergence sur l’énergie de coupure

L’énergie de coupure E_{coupure} contrôle comme on l’a vu au chapitre 2 le nombre d’ondes planes utilisées pour le calcul à travers la relation $E_{\text{coupure}} \leq |\mathbf{k} + \mathbf{G}|/2$. Plus cette énergie

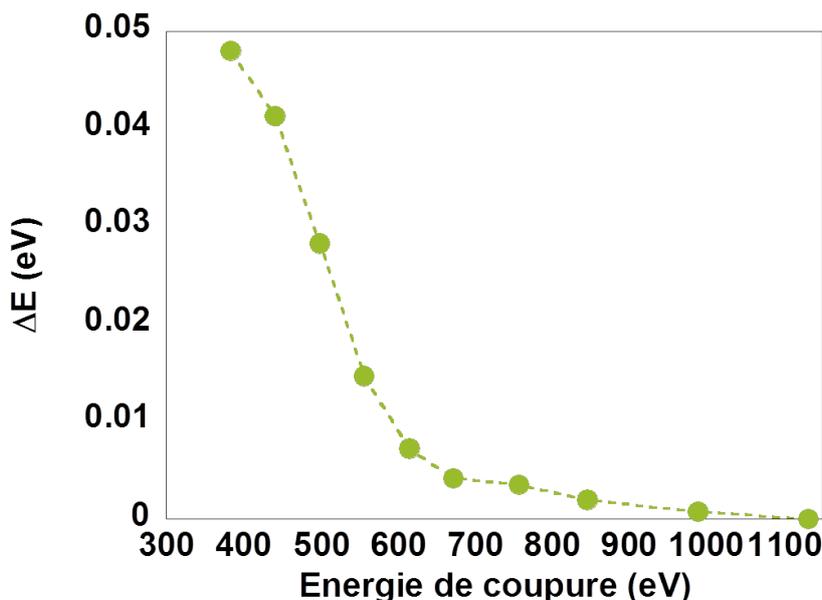


Figure 3.3 – Détermination de l'énergie de coupure minimale $E_{coupure}$ donnant une représentation suffisamment précise pour l'étude de la structure électronique. ΔE fait ici référence à $E^{tot}/E^{tot}(E_{coupure} = 1100 \text{ eV})$.

est grande, plus le calcul apportera une description fine, mais plus il demandera du temps de calcul. L'objectif principal ici est donc d'avoir un calcul raisonnablement précis, ce qui est requis pour l'analyse des spectres d'absorption XANES, en un temps de calcul le plus réduit possible.

En se reportant à la Figure 3.3, on remarque une convergence de l'énergie totale du système ($\Delta E = [E^{tot}/E^{tot}(E_{coupure} = 1100 \text{ eV})] < 1\%$) dès lors que l'on utilise une énergie de coupure $> 600 \text{ eV}$. De plus, des essais sur les structures électroniques ne montrent aucune différence pour des énergies de coupure comprises entre 400 et 1000 eV, ce qui prouve que la convergence est atteinte dans cette gamme d'énergie.

Pour être certain de satisfaire cette convergence de l'énergie totale, on choisit pour les calculs une énergie de coupure $E_{coupure} = 700 \text{ eV}$.

3.1.3 Précision sur le paramètre de maille

Dans un premier temps, une investigation sur la valeur du paramètre de maille qui minimise l'énergie totale du système est menée. En effet, la valeur la plus faible de l'énergie assure que le système est dans son état fondamental. Autrement dit, on cherche quel paramètre de maille donne lieu à la configuration la plus stable. Pour ce faire on considère des atomes de cuivre en configuration cubique à faces centrées, semblable à la structure cristalline du cuivre. Les résultats obtenus pour différents paramètres de maille sont présentés sur la Figure 3.4.

Un ajustement des données par l'équation d'état de Birch-Murnaghan [104] donne une énergie minimale pour un paramètre de maille $a = 3,53 \text{ \AA}$. Cette valeur est très proche de la valeur expérimentale de $3,61 \text{ \AA}$ mesurée à température ambiante et sous pression atmosphérique [105]. L'écart de notre valeur déterminée par les calculs est de 2% par rap-

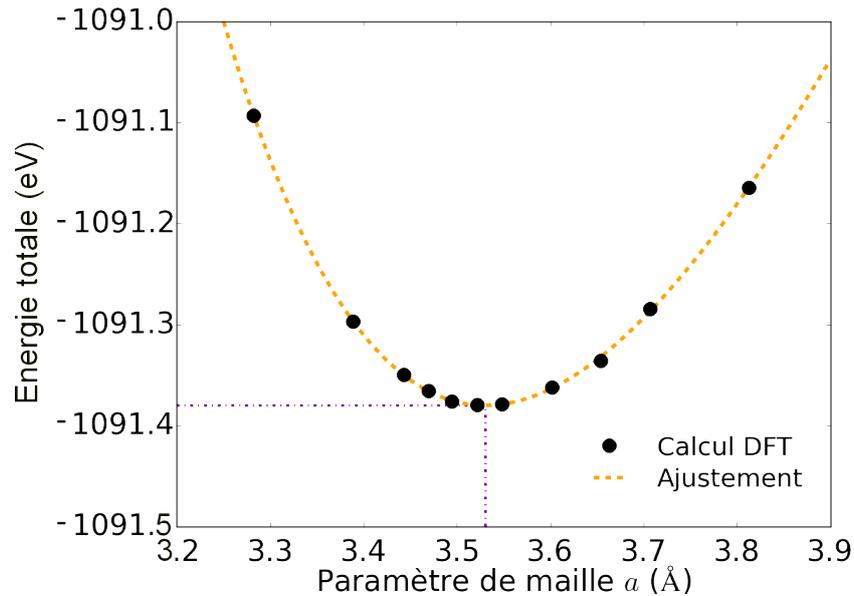


Figure 3.4 – Recherche du paramètre de maille optimal par minimisation de l'énergie totale du système. Les données sont ajustées par l'équation d'état de Birch-Murnaghan [104].

port à la valeur expérimentale. Ce degré de précision quant à la restitution des valeurs expérimentales est satisfaisant et nous conforte quant à la représentation numérique adoptée (une précision de quelques % sur le paramètre de maille est généralement tolérée). Les calculs considèrent des conditions parfaites (par exemple sur les états de surface), une température et une pression nulle ($T = 0$ K et $P = 0$ Pa), ce qui diffère des conditions expérimentales et explique les différences entre les deux valeurs.

De plus, c'est cette valeur du paramètre de maille qui fixe la densité ρ_0 dans notre boîte de simulation, et que l'on fait varier pour lancer des calculs à une densité autre que ρ_0 . En effet, pour une maille primitive en structure cubique à faces centrées, on a :

$$\rho = N_{\text{atomes/maille}} \cdot A_{Cu} \cdot \frac{m_p}{a_{\text{maille}}^3} = 4 \cdot 64 \cdot \frac{1,6726 \cdot 10^{-24}}{(3,53 \cdot 10^{-8})^3} = 9,73 \text{ g.cm}^{-3}$$

Même si elle s'en rapproche fortement, cette valeur de la densité à l'état fondamental n'est pas exactement similaire à la valeur tabulée $\rho_0 = 8,96 \text{ g.cm}^{-3}$. Se reportant à ce calcul pour fixer la densité dans les simulations, on gardera en tête qu'une déviation existe du fait de degré de précision dans nos calculs (elle est dans ce cas de ≈ 8 %).

Les paramètres de calculs sont à ce point fixés, et l'on peut maintenant s'intéresser aux calculs de structures électronique du cuivre avec prise en compte de l'environnement atomique qui peut être fortement influencé par la densité ρ , la température des électrons T_e et la température des électrons T_i . Pour cela, on considère la boîte de simulation contenant 108 atomes et dont les positions ioniques sont imposées par les forces interatomiques, comme présenté dans la partie 2.4 du chapitre 2.

3.2 Structure électronique et atomique du cuivre à 300 K

3.2.1 Densité d'états électroniques

Les spectres **XANES** sont dominés par l'effet photoélectrique. Ils incluent donc l'ensemble des transitions possibles d'un état de coeur (ici $2p^{3/2}$ au flanc $L3$ pour l'état initial du photoélectron éjecté), vers les premiers états disponibles autour du potentiel chimique μ .

Ces transitions, dont l'état final est un état électronique inoccupé ou partiellement disponible, sont dictées par la nature de la structure électronique. Comme on l'a vu aux chapitres 1 et 2, on la représente généralement en matière de densité d'états électroniques $g(E)$, aussi appelée **DOS** pour *Density Of States*. Puisqu'elle correspond à tous les états pouvant être potentiellement occupés par les électrons d'un système, elle est décrite comme

$$g(E) = \sum_{n_{orbitales}, k} \delta(E - E_k) \quad (3.1)$$

Nous avons choisi de modéliser la fonction δ par une fonction gaussienne de 0,2 eV. Les énergies propres E_k sont celles calculées lors du calcul de structure électronique pour la spectroscopie **XANES**, deuxième étape dans notre démarche calculatoire.

La **DOS** des 11 électrons de valence du cuivre ($3d^{10} 4s^1$) pour $T_e = T_i = 300$ K à la densité solide $\rho = \rho_0$ est représentée sur la Figure 3.5. Les états $3d$ y sont facilement reconnaissables du fait de leur forte localisation en énergie. La fonction de distribution de Fermi-Dirac pour les électrons à cette faible température est quasiment une fonction marche centrée autour de l'énergie de Fermi (qui à cette température, correspond au potentiel chimique $E_F = \mu(T_e = 0 \text{ K})$), et tous les états sont occupés jusqu'à celle-ci.

3.2.2 Spectre XANES au flanc $L3$

La spectroscopie d'absorption au voisinage du flanc $L3$ est limitée ici à la seule contribution des états initiaux $2p^{3/2}$ fournissant des informations sur les états disponibles de la bande $3d$ (états de valence). Les autres transitions depuis des états plus hauts en énergie ne présentent pas de flanc d'absorption et ne sont pas considérées ici puisqu'elles donnent lieu à une valeur constante de l'absorption avec l'énergie du photon.

Dans nos calculs, l'absorption est par conséquent nulle avant l'énergie de Fermi, car aucun état n'y est disponible. Ce n'est plus le cas au-delà de cette énergie où tous les états sont inoccupés et l'absorption des photons maximale. Un spectre **XANES** calculé dans cette région est présenté sur la Figure 3.6.

Pour chaque simulation, le code ABINIT permet aussi de calculer la densité d'états électroniques projetée sur les différents états $-s$, $-p$ ou $-d$. La Figure 3.6 présente aussi les **PDOS** (« Projected » DOS) à $T_e = T_i = 300$ K et à $\rho = \rho_0$ correspondant au spectre **XANES** dans ces mêmes conditions. Sur cette figure, les zones pleines correspondent à la **PDOS** inoccupée, c'est-à-dire ce que l'on vient sonder par la spectroscopie **XANES**.

D'après la règle de sélection dipolaire électrique $\Delta l = \pm 1$, les états sondés à partir d'un état initial $2p$ sont les états $-s$ ou $-d$. Les spectres **XANES** seront donc caractéristiques des structures électroniques de nature $-s$ ou $-d$. Cette propriété est mise en évidence sur la

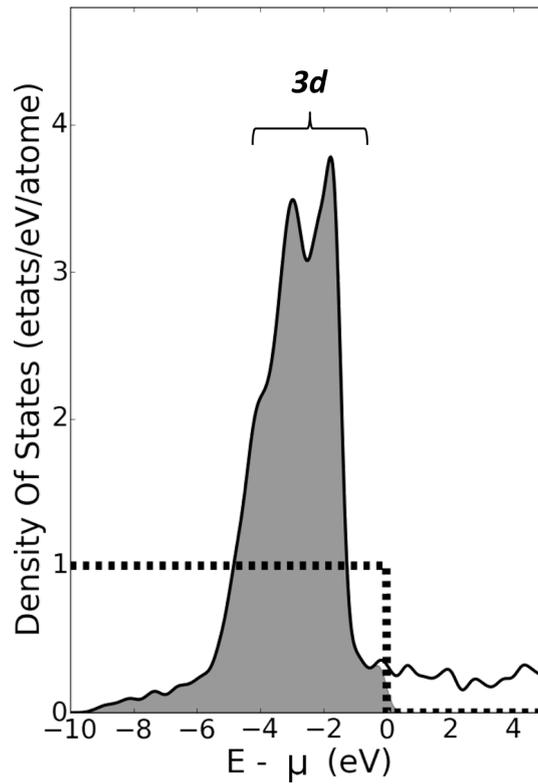


Figure 3.5 – DOS des états de valence du cuivre froid ($T_e = T_i = 300$ K à la densité du solide ρ_0) et distribution de Fermi-Dirac correspondante (pointillés).

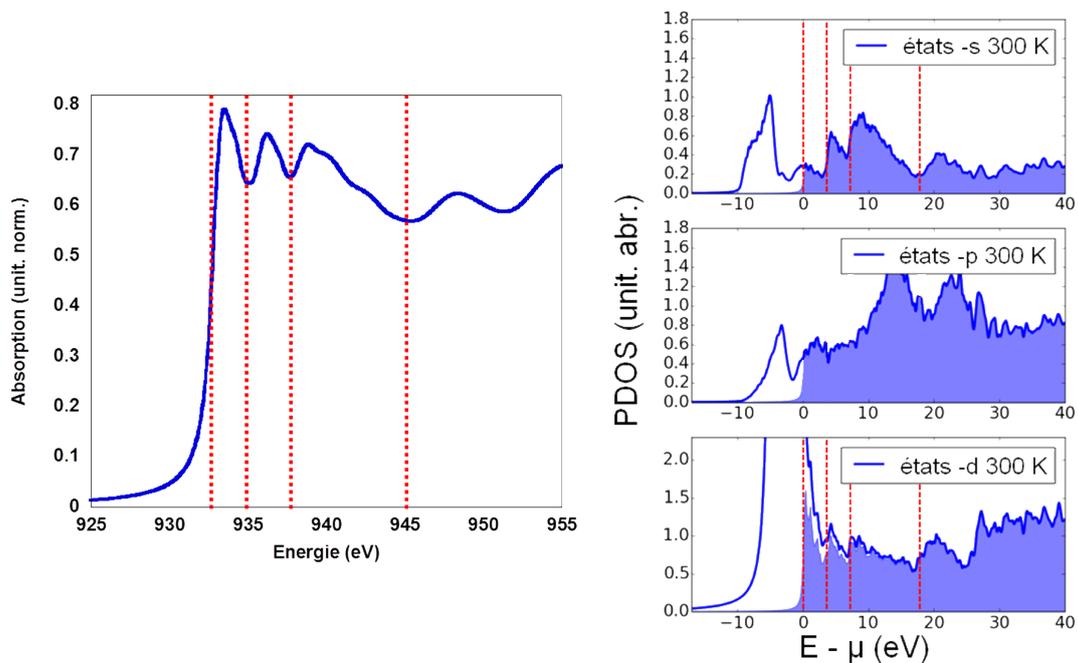


Figure 3.6 – Gauche : Spectre XANES au flanc L3 du cuivre pour $T_e = T_i = 300$ K et à la densité du solide $\rho = \rho_0$. Droite : Structures dans les PDOS du cuivre froid sur les états $-s$, $-p$ et $-d$. Celles-ci correspondent à la position des structures sur le spectre XANES du cuivre froid.

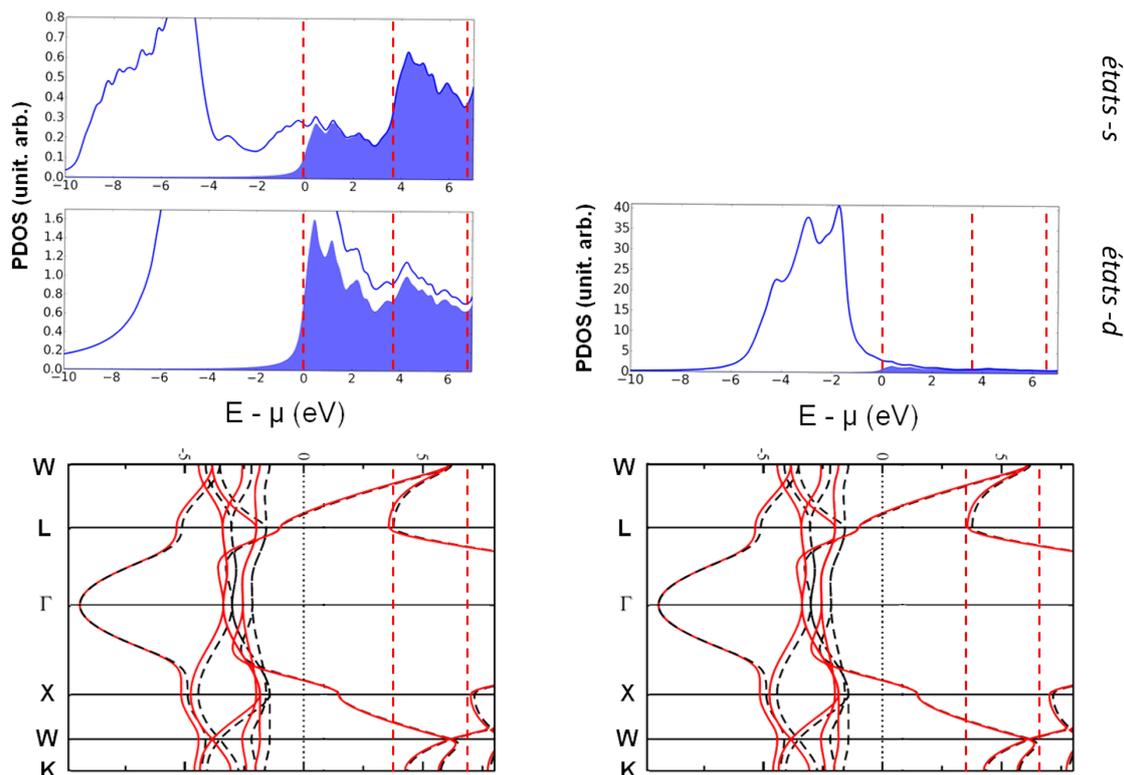


Figure 3.7 – Haut : PDOS des états $-s$ (1^{ère} ligne) et $-d$ (2^{ème} ligne) à $T_e = T_i = 300$ K et à la densité du solide $\rho = \rho_0$. Bas : Calculs issus de [107] de la structure de bandes du cuivre calculées dans les mêmes conditions (traits discontinus noirs). Les structures dans la PDOS du cuivre froid sont dues aux singularités de Von Hove qui apparaissent clairement sur les structures de bandes.

Figure 3.6, où on s’aperçoit que les structures qui apparaissent après le potentiel chimique μ sur les PDOS $-s$ et $-d$ à 300 K, repérées par les lignes verticales rouges, se retrouvent sur le spectre XANES.

Toutefois, cette observation ne peut être que qualitative et ne permet pas de dégager le caractère prépondérant des états $-s$ ou $-d$ sur le spectre d’absorption. Une analyse quantitative requerrait la connaissance des termes $|\langle \phi_s | \nabla | \phi_{2p} \rangle|^2$ et $|\langle \phi_d | \nabla | \phi_{2p} \rangle|^2$, respectivement contributions des états $-s$ et $-d$ à la section efficace d’absorption.

L’origine de ces structures apparaît plus clairement sur la structure de bande reportée sur la Figure 3.7, où les PDOS y sont alignées sur la même échelle d’énergie. Cette structure de bande n’est autre que la densité d’états électroniques avant sommation sur chacun des points \mathbf{k} du réseau de Bravais (\bar{W} , \bar{L} , $\bar{\Gamma}$, \bar{X} , \bar{W} , \bar{K}). Ces points sont des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin.

A chaque endroit où la dérivée de la structure de bandes par rapport à l’énergie est nulle, la sommation le long des points \mathbf{k} engendre une discontinuité au niveau de la PDOS : c’est pourquoi on retrouve de telles structures marquées sur les états $-s$ et $-d$. Dans la littérature, elles portent le nom de « singularités de Van Hove » [106].

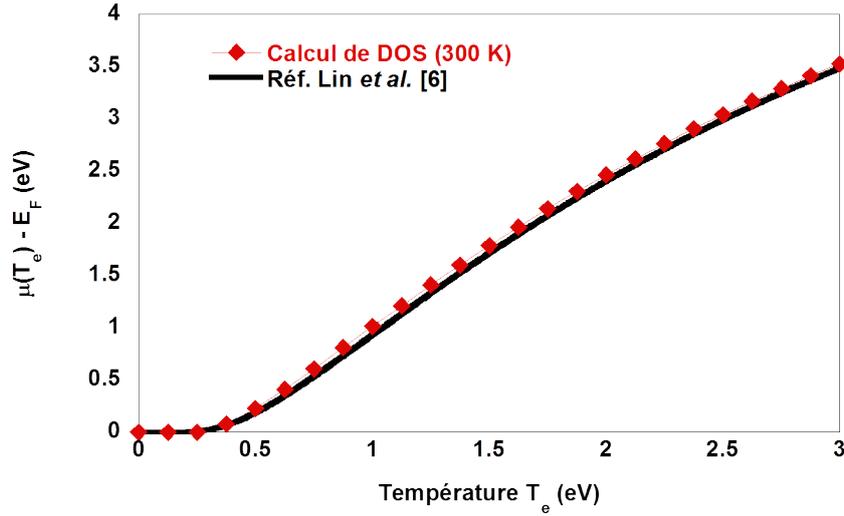


Figure 3.8 – Evolution du potentiel chimique calculée à partir de la DOS (ρ_0 , 300 K) avec la température des électrons T_e à la densité du solide $\rho = \rho_0$ et à $T_i = 300$ K.

3.2.3 Evolution du potentiel chimique

Une grandeur physique que l'on peut extraire des simulations de dynamique moléculaire quantique est le potentiel chimique. Il dépend de la température électronique et se définit comme $\mu(T_e = 0\text{K}) = E_F$ à température nulle. A plus haute température, il assure la conservation du nombre total d'électrons du système. On a donc dans le cas d'une fonction de distribution de type Fermi-Dirac :

$$N_{e-tot} = \int_{-\infty}^{+\infty} g(E) \cdot f(E) dE = \int_{-\infty}^{+\infty} g(E) \cdot \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E - \mu(T_e)}{k_B T_e}\right]} dE \quad (3.2)$$

En considérant la DOS en conditions ambiantes (ρ_0 , 300 K) introduite sur la Figure 3.5, la conservation du nombre d'électrons avec la hausse de la température (et donc l'adoucissement du front descendant de la distribution de la fonction de Fermi-Dirac près de $E - \mu(T_e)$) donne l'évolution du potentiel chimique qui est tracée sur la Figure 3.8.

Les points en rouge sont issus de calculs effectués en considérant la DOS à 300 K et en utilisant la relation 3.2 par pas de 0,125 eV sur T_e . Ces points sont superposés aux données de Lin *et al.* [22] où l'évolution de $\mu(T_e)$ du cuivre a été calculée aussi par la même relation de conservation du nombre d'électrons, mais en considérant une DOS à température nulle = 0 K. L'accord certain entre les deux calculs montre que l'approximation effectuée par Lin *et al.* est satisfaisante dans la gamme de températures présentée. Toutefois, il est à noter que la structure électronique et donc la DOS peut se retrouver fortement modifiée avec des changements de température et aussi de densité.

On présente à gauche de la Figure 3.9 les DOS pour différentes températures à $\rho = \rho_0$. Celle-ci se voit modifiée avec la hausse de la température : elle s'élargit et perd sa 1^{ère} structure (présente à ~ 6 eV à 300 K) au niveau de la bande 3d, ainsi que celles initialement présentes à 300 K aux plus hautes énergies.

Pour de faibles températures T_e , la distribution de Fermi-Dirac ne permet pas le dépeuplement des états de la bande 3d et un faible nombre d'électrons est excité au-delà de l'énergie de Fermi E_F . Dès lors que la température électronique est assez importante, le nombre d'électrons excités de manière thermique augmente significativement comme on

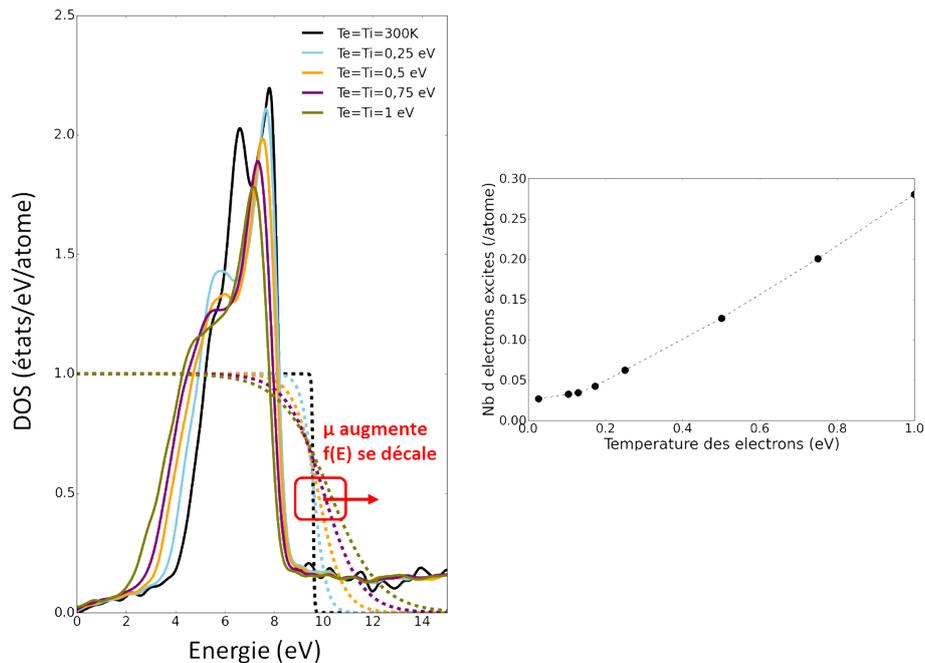


Figure 3.9 – *Gauche* : DOS du cuivre à la densité du solide $\rho = \rho_0$ et pour différentes températures dans des cas à l'équilibre thermique $T_e = T_i = T$. Evolution de la fonction de distribution de Fermi-Dirac $f(E)$ (traits pointillés) pour ces mêmes conditions. Le potentiel chimique $\mu(T_e)$ assure la conservation du nombre total d'électrons. *Droite* : Evolution du nombre d'électrons excités (un électron est ici considéré comme excité s'il se situe au-delà du potentiel chimique $\mu(T_e)$) en fonction de la température des électrons T_e .

peut le voir à droite de la Figure 3.9. Le potentiel chimique $\mu(T_e)$ doit par conséquent augmenter et couvrir une zone plus étendue sur la DOS pour assurer la conservation du nombre total d'électrons.

3.2.4 Ordre atomique local

Une grandeur importante permettant de caractériser l'ordre atomique est la fonction de distribution radiale $g(\mathbf{r})$.

$$\rho_i g(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \quad (3.3)$$

où ρ_i est ici la densité ionique moyenne.

La fonction de distribution radiale représente la probabilité de trouver deux particules séparées d'une distance r . Pour les structures cristallines, ces fonctions sont constituées de pics, représentatifs de l'arrangement périodique des atomes. La fonction de distribution radiale du cuivre en conditions ambiantes, représentée sur la Figure 3.10, est caractéristique d'une structure cubique à faces centrées.

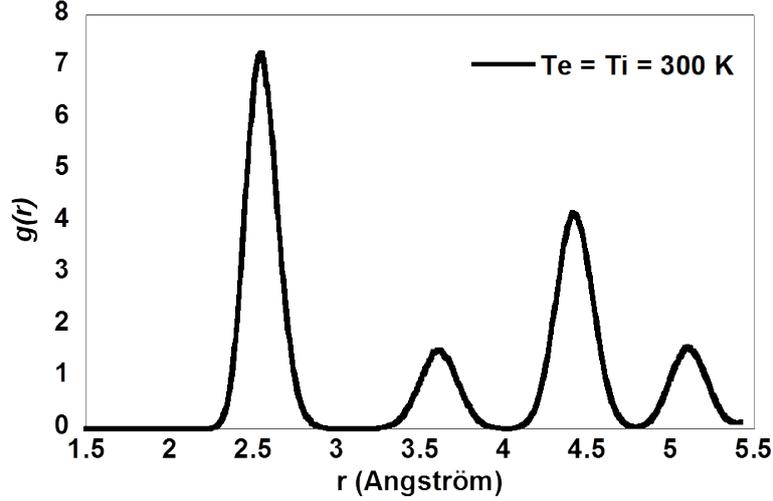


Figure 3.10 – Fonction de distribution radiale $g(\mathbf{r})$ du cuivre froid. Elle est représentative de la structure cristalline du cuivre cubique à faces centrées.

3.2.5 Comparaison des spectres XANES ab-initio et expérimentaux à 300 K

Dans nos expériences, la transmission des photons venant sonder notre échantillon de cuivre suit la loi de Beer-Lambert :

$$T(E) = \frac{I(E)}{I_0(E)} = \exp(-\mu(E) \cdot \rho \cdot d) = \exp\left(-\sigma(E) \cdot \frac{N_A}{A_{Cu}} \cdot d\right) \quad (3.4)$$

avec $\mu(E)$ le coefficient d'absorption linéique (en $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), $\sigma(E)$ la section efficace d'absorption (en cm^2) et d l'épaisseur de l'échantillon sondé (égale à 80 nm dans nos expériences). Nous mesurons par les spectres XANES expérimentaux l'absorbance $A(E)$ définie comme :

$$A(E) = -\ln(T(E)) = \mu(E) \cdot \rho \cdot d = \sigma(E) \cdot \frac{N_A}{A_{Cu}} \cdot d \quad (3.5)$$

Les simulations de dynamique moléculaire quantique rendent quant à elles la valeur de $\sigma(E)$. On peut alors établir une relation directe entre les spectres XANES ab-initio et les spectres expérimentaux grâce à la relation suivante :

$$\mu(E) \cdot \rho = \frac{N_A}{A} \sigma(E) \quad (3.6)$$

Le coefficient d'absorption linéique $\mu(E)$ peut de plus être obtenu à partir d'une base de données telle que celle du CXRO [108]. Ces valeurs ne considèrent que la position en énergie des flancs, et les valeurs de l'absorption loin des flancs. La mise en commun de ces trois grandeurs en matière de section efficace est présentée sur la Figure 3.11.

On retrouve bien une équivalence sur $\sigma(E)$ à partir des trois représentations données par le coefficient linéique $\mu(E)$, la section efficace d'absorption $\sigma(E)$ calculée dans les simulations, et le spectre XANES expérimental.

Le spectre expérimental et la section efficace d'absorption calculée dans les simulations ne diffèrent en amplitude que d'un facteur constant $A_{Cu}/N_A/d$. C'est ce facteur que nous avons considéré pour les renormaliser et pouvoir effectuer une comparaison directe entre spectres XANES expérimentaux et spectres ab-initio.

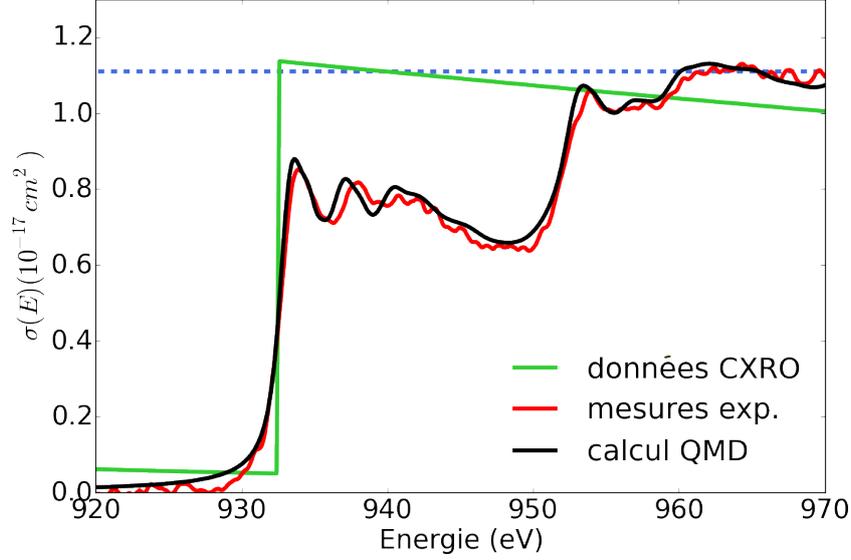


Figure 3.11 – Comparaison de la section efficace d’absorption calculée à partir des données de CXRO [108], du spectre XANES expérimental du cuivre froid et du calcul de QMD à la densité du solide ρ_0 et à $T_e = T_i = 300$ K.

De plus, la lacune laissée par l’électron de cœur arraché par la sonde X durant la photoabsorption met un certain temps avant de se combler par recombinaison : c’est ce qu’on appelle le temps de vie, ou « corehole lifetime ». Ce phénomène induit un élargissement du spectre au niveau du flanc.

Pour le prendre en compte, les spectres d’absorption calculés sont convolués par une fonction Lorentzienne, dont la largeur Γ à $(E - E_{2p})$ est caractéristique de ce temps de vie. Cette largeur Γ est aussi variable avec l’énergie et devient plus large avec les énergies croissantes du fait de la variation du temps de vie de la lacune électronique entre les flancs $L3$ et $L2$. En effet, les structures présentes au flanc $L2$ peuvent se retrouver élargies à cause d’un effet de desexcitation annexe que l’on appelle effet de Coster-Krönig. Il s’agit d’un cas particulier de la transition Auger où l’état vacant laissé après l’excitation d’un électron est comblé par un électron d’une même sous-couche électronique [109].

L’origine de l’expression analytique de la largeur variable de la fonction Lorentzienne σ^{conv} est détaillée dans le travail de Bunau *et al.* [110], et s’écrit comme :

$$\sigma^{conv}(E) = \int_{E_F}^{\infty} d\omega \sigma(\omega) \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_f(E)}{\Gamma_f(E)^2 + (E - \hbar\omega)^2} \quad (3.7)$$

La dépendance en énergie de la largeur de la fonction Lorentzienne intervient par le terme $\Gamma_f(E)$.

Quelques spectres calculés aux flancs K , L et M de plusieurs métaux, y compris le cuivre, et mettant en oeuvre une fonction Lorentzienne dépendant de l’énergie peuvent se trouver dans l’article de Müller *et al.* [111]. C’est ensuite en s’inspirant d’un modèle empirique proche du formalisme de Seah-Dench [112] qu’il fut décidé de faire la convolution par une fonction de type arc-tangente :

$$\gamma(E) = \Gamma_{max} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \left(e - \frac{1}{e^2} \right) \right) \quad (3.8)$$

où $e = (E - E_F)/(E_{ctr} - E_F)$, et E_{ctr} est le point d’inflexion de cette fonction $\gamma(E)$.

Dans la pratique, on définit cette fonction en choisissant la valeur initiale de l’élargissement

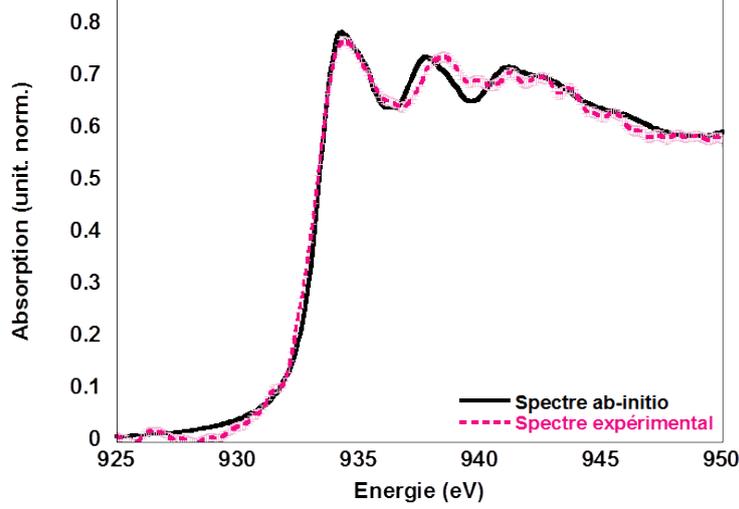


Figure 3.12 – Spectre d’absorption ab-initio calculé au flanc $L3$ du cuivre (courbe noire). La comparaison avec le spectre expérimental (courbe rouge) est excellente.

Γ_i qui s’applique à l’énergie du flanc d’absorption en question, la valeur finale Γ_f ainsi que le point de transition entre ces deux valeurs défini par E_{ctr} .

On procède par identification avec le spectre XANES expérimental du cuivre froid pour déterminer ces paramètres. La largeur optimale a été dans un premier temps ajustée au flanc $L3$, comme représenté sur la Figure 3.12, et a été estimée à $\Gamma_i = 1,4$ eV.

Dans le cas du spectre expérimental, il existe deux contributions responsables de l’élargissement au niveau du flanc d’absorption : le temps de vie de la lacune électronique et la résolution spectrale expérimentale. On modélise le plus souvent le premier phénomène par une fonction lorentzienne (de largeur Γ_{exp}) et le second par une fonction gaussienne (de largeur σ_{exp}). Le spectre expérimental correspond alors à la convolution successive par ces deux fonctions. Nous avons pu estimer à partir de nos spectres expérimentaux $\sigma_{exp} = 0,90 \pm 0,01$ eV FWHM et $\Gamma_{exp} = 1,16 \pm 0,08$ eV FWHM. Il est à noter que cette valeur de Γ_{exp} est plus importante que celle mesurée et référencée dans [113], où l’élargissement naturel vaut $\Gamma = 0,56 \pm 0,14$ eV FWHM. Les auteurs de cette référence reconnaissent toutefois qu’il ne s’agit que d’une estimation qui néglige un certain nombre d’effets dont des effets multi-corps.

3.2.6 Considérations pour la prise en compte de l’interaction spin-orbite

En général, les états électroniques sont classifiés suivant la notation quantique nlj , où n est le nombre quantique principal, l le nombre quantique de moment angulaire et $j = l + s$, avec s le nombre de moment angulaire de spin pouvant prendre comme valeur $s = \pm \frac{1}{2}$.

Ainsi, les effets relativistes de spin-orbite s’appliquent à la couche électronique $2p$ ($n=2$, $l=1$), provoquant la distinction entre deux sous-couches $2p^{1/2}$ et $2p^{3/2}$. Ces deux sous-couches donnent lieu à deux flancs d’absorption distincts $L2$ et $L3$.

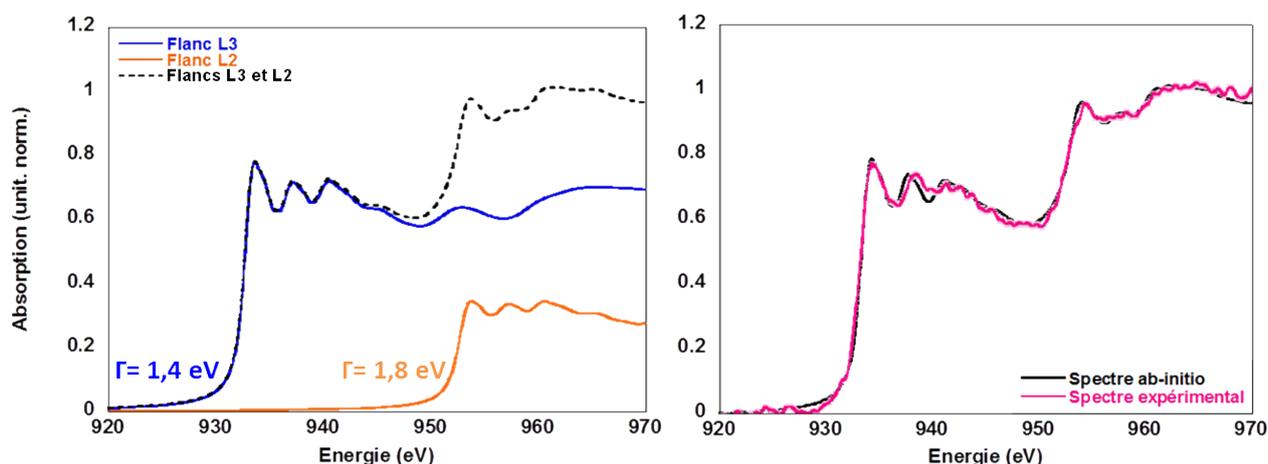


Figure 3.13 – Spectre XANES ab-initio aux flancs $L3$ et $L2$ du cuivre et comparaison au spectre expérimental.

Le code ABINIT ne permet pas de prendre en compte le couplage spin-orbite pour le calcul de spectres XANES, et il n'est par conséquent pas possible de différencier les états $2p^{1/2}$ (flanc $L2$) des états $2p^{3/2}$ (flanc $L3$) dans les simulations, qui considèrent une unique orbitale $2p$.

On procède alors à la construction du flanc $L2$ à partir du flanc $L3$ pour obtenir un spectre d'absorption sur l'ensemble de la gamme spectrale qu'ils recouvrent. En effet, les phénomènes physiques attendus aux deux flancs sont les mêmes. Les différences entre les flancs $L3$ et $L2$ proviennent de leur énergie respective par rapport au niveau de Fermi, et de l'intensité du phénomène d'absorption à ces deux flancs.

Il est donc nécessaire de connaître la séparation en énergie des états $2p^{1/2}$ et $2p^{3/2}$. Dans la littérature, cette valeur est estimée à 20 eV [114]. Il faut aussi prendre en compte l'intensité relative entre les flancs $L3$ et $L2$, appelée rapport de branchement ou encore « branching ratio ». A cause de la dégénérescence, le flanc $L3$ est deux fois plus intense que le flanc $L2$. Plus précisément, cette intensité relative a été estimée pour les différentes contributions des états $3d$ dans la référence [106]. Enfin, l'élargissement au flanc $L2$ doit aussi être calculé une nouvelle fois pour coller au mieux au spectre expérimental, puisque la fonction Lorentzienne appliquée au flanc $L3$ a aussi un impact sur ce flanc $L2$.

La décomposition du spectre XANES suivant les flancs $L3$ et $L2$ est présentée sur la Figure 3.13. Cette procédure de construction de spectre XANES est appliquée à tous les spectres, pour toutes les conditions (ρ, T_e, T_i). D'éventuels phénomènes de relaxation sous l'effet de la température et/ou de la densité donnant lieu à des variations en énergie ou en intensité entre les flancs $L3$ et $L2$ ne peuvent donc pas être reproduits par les simulations.

De plus, le calcul du spectre XANES de la Figure 3.13 met en jeu 2016 bandes électroniques et une grille de $3 \times 3 \times 3$ points k , soit 14 points k . Le maillage des points k s'effectue dans l'espace réciproque selon la méthode « Monkhorst-Pack ». La conversion d'un tel maillage en nombre de points k dans l'espace réel est complexe et dépend de la structure cristalline de l'élément considéré. On ne présente pas ici les détails de cette théorie, présentée dans la référence [95].

Toujours dans le but d'optimiser le temps de calcul, plusieurs simulations avec un plus petit nombre de bandes et une grille moins fine de points k ont été opérées. Elles sont

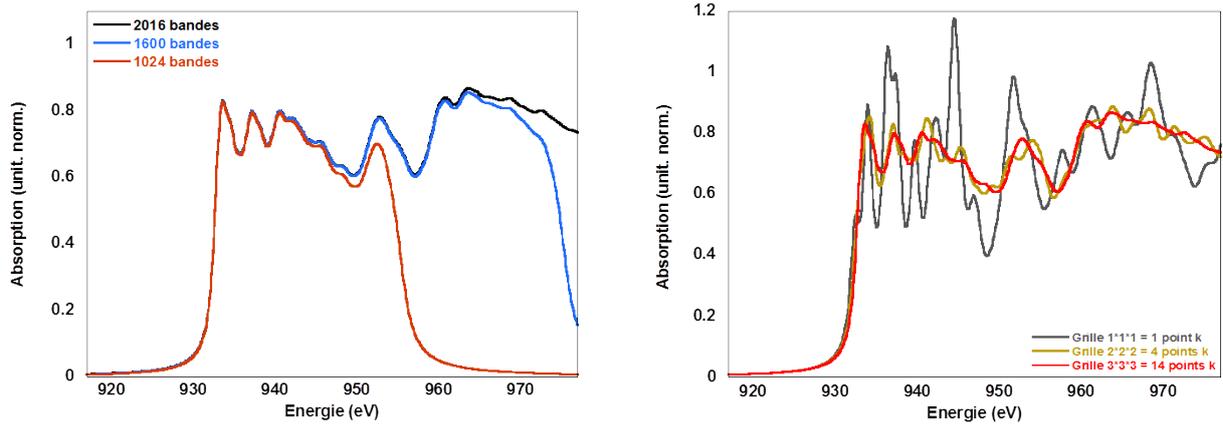


Figure 3.14 – Etude de convergence sur *Gauche* : le nombre de bandes électroniques et *Droite* : le nombre de points k pris en compte dans les calculs. Seul le flanc $L3$ est considéré ici (pas de reconstruction comme sur la Figure 3.13) et aucune convolution n'a été appliquée ici.

reportées sur la Figure 3.14, où il apparaît clairement que ces essais ne restituent pas la qualité du spectre présenté dans le paragraphe précédent. Avec 1600 bandes électroniques, les états au-delà de 970 eV ne sont plus décrits et l'absorption chute car les transitions de photons n'y sont plus définies. Ce constat est aggravé avec 1024 bandes où l'absorption commence à décroître dès 950 eV.

Le fait d'abaisser le nombre de points k avec des grilles de $2 \times 2 \times 2$ et $1 \times 1 \times 1$ points k dégrade aussi fortement la résolution du spectre d'absorption. Considérer un unique point k rend le spectre XANES inexploitable.

Si le nombre de bandes électroniques doit être adapté selon la densité et la température, il est toujours ≥ 2016 . Pour tirer le plus d'informations des spectres et de leurs natures structurées, la grille de points k est fixée $3 \times 3 \times 3$ points k pour chaque cas.

3.3 Relaxation de l'orbitale électronique 2p avec la densité et la température

Les orbitales atomiques peuvent voir leur position en énergie varier par rapport à l'état fondamental quand la structure électronique est modifiée sous l'effet de la densité et/ou de la température. Dans cette partie, on se référera à ces effets dynamiques par le terme « effets de relaxations ». On rappelle que la relaxation des états de coeur n'est pas prise en compte dans le code ABINIT et avec l'approximation du coeur gelé.

La position absolue d'un flanc d'absorption à $T = 0$ K correspond à la différence entre l'énergie de l'état final et initial de la transition de l'électron qui absorbe le photon. Dans les simulations effectuées, cette énergie n'est pas exactement égale aux valeurs tabulées (932,5 eV pour le flanc $L3$ et 952,5 eV pour le flanc $L2$) puisqu'on considère certains électrons gelés près des noyaux. Le vecteur énergie utilisé dans les calculs est par conséquent décalé pour correspondre aux données de la littérature dans le cas du spectre froid, et ce même décalage est employé dans toutes les conditions de densités et températures étudiées.

Dans la pratique, ces fonctions d'onde de coeur « gelées » ne sont calculées qu'une seule et unique fois lors de la génération de l'ensemble de données PAW (cf partie 3.1.1). Résolues

par un calcul atomique, les orbitales impliquées ne peuvent se relaxer sous l'effet de la température ou de la densité dans les calculs utilisant ces données.

Dans notre étude aux flancs d'absorption $L3$ et $L2$ du cuivre, nous sommes intéressés par d'éventuelles relaxations de l'orbitale de coeur $2p$, état initial du processus de photoabsorption, et qui pourrait mener à des décalages du spectre **XANES**.

Pour pouvoir les estimer, il faut construire un nouvel ensemble de données **PAW**, où la région de coeur s'arrête avant l'orbitale $2p$. Nous avons choisi de considérer uniquement l'orbitale $1s$ dans ce coeur figé, le reste (c'est-à-dire les états $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $3d$ et $4s$) étant compté comme électrons « de valence ». C'est cet ensemble de données **PAW** qui aurait dû idéalement être utilisé pour toutes les simulations. Cela n'a toutefois pas été réalisable du point de vue du temps de calcul, qui est considérablement allongé avec la considération supplémentaire des orbitales $2s$ et $2p$ dans les états de valence. C'est pourquoi, dans un premier temps, ces données autorisant la relaxation de l'orbitale $2p$ ont été employées dans des calculs de structure électronique impliquant les atomes en position cristalline cubique à faces centrées, portés à différentes températures électroniques T_e et densités ρ . De tels calculs offrent la possibilité d'étudier la variation de l'énergie de l'orbitale $2p$ dans ces différentes conditions de T_e et de densités.

Nous avons ensuite effectué deux calculs avec relaxation de cette orbitale $2p$ et prenant en compte l'effet de la température des ions T_i . Nous avons pour cela considéré la boîte de simulation avec les 108 atomes où les configurations atomiques ont été déterminées par la dynamique moléculaire à une configuration (ρ, T_e, T_i) choisie.

A chaque fois, le phénomène de relaxation est caractérisé en étudiant l'évolution de la position en énergie de l'orbitale $2p$ par rapport à sa position déterminée par le calcul atomique. On définit alors ici la variable ΔE :

$$\Delta E_{(\rho, T_e, T_i)} = E_{(\rho, T_e, T_i)}(2p \text{ relaxée}) - E(2p \text{ atomique}) \quad (3.9)$$

Ce décalage en énergie $\Delta E_{(\rho, T_e, T_i)}$ sera ensuite appliqué aux spectres **XANES** pour chaque condition thermodynamique calculée.

3.3.1 $\Delta E_{T_e}^{cfc}$: relaxation avec la température électronique T_e

On s'intéresse d'abord à l'effet de la température électronique sur la position en énergie de l'orbitale $2p$. Ces calculs de structure électronique ont tous été effectués sur la maille primitive. Aucun effet de la température ionique T_i n'est par conséquent pris en compte ici. Les valeurs de $\Delta E_{T_e}^{cfc}$ issus de ces calculs à la densité du solide $\rho = \rho_0$ et à différentes températures électroniques T_e sont reportées sur la Figure 3.15.

On voit qu'à la densité du solide, l'écart entre le cas figé et relaxé diminue avec la température T_e (et on a toujours $\Delta E > 0$), ce qui signifie que plus T_e est élevée, plus l'orbitale $2p$ se rapproche du noyau. En effet, l'excitation thermique des électrons et notamment des électrons de la bande $3d$ conduit à une diminution de l'écrantage et donc à un potentiel électron-ion plus attractif.

3.3.2 ΔE_{ρ}^{cfc} : relaxation avec la densité ρ

Le même raisonnement a été pratiqué pour étudier l'influence de la densité sur la différence en énergie des orbitales ΔE_{ρ}^{cfc} . Pour différentes densités, fixées par la valeur du paramètre de maille de l'atome de cuivre en structure cristalline cfc, des calculs ont été

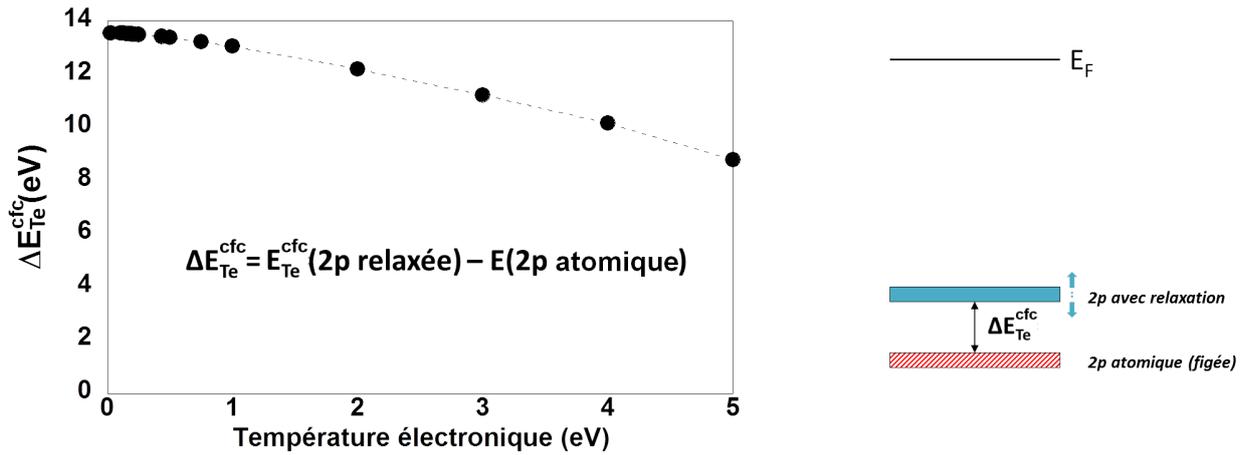


Figure 3.15 – Relaxation de l’orbitale 2p avec la température des électrons T_e . Les calculs ont été effectués à la densité du solide $\rho = \rho_0$.

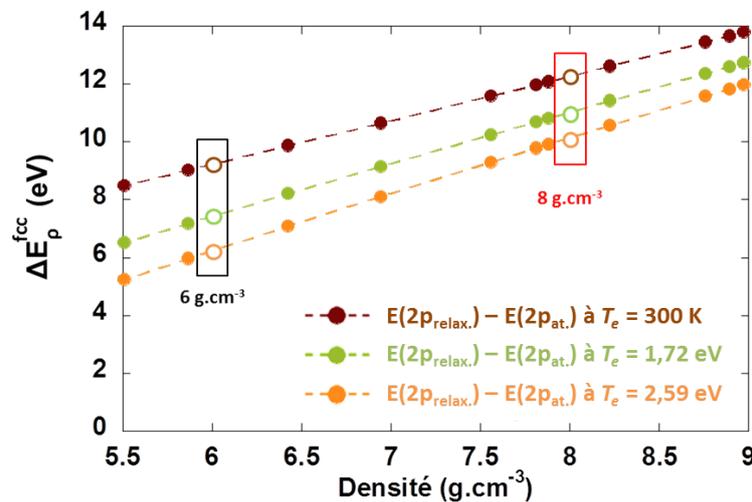


Figure 3.16 – Relaxation de l’orbitale 2p en fonction de la densité ρ et pour trois températures électroniques T_e .

effectués pour trois températures T_e . Ils sont reportés sur la Figure 3.16.

Quand le cuivre se détend vers une densité plus faible, la distance entre les atomes augmente. Dans ce cas, l’écrantage augmente et il en résulte un comportement croissant de ΔE_{ρ}^{cfc} avec la densité, c’est-à-dire que l’orbitale 2p s’éloigne du noyau quand ρ croît.

A partir de ces calculs, on a accès aux valeurs de $\Delta E_{(\rho, T_e)}^{cfc}$ sur la gamme de densités $5,5 \text{ g.cm}^{-3} < \rho < 8,9 \text{ g.cm}^{-3} = \rho_0$ après interpolation des données à $T_e = 300 \text{ K}$, $1,72 \text{ eV}$ (20 000 K) et $2,59 \text{ eV}$ (30 000 K).

Finalement, les ΔE qui nous intéressent sont résumés sur la Figure 3.17 pour chacune des densités étudiées dans les simulations, c’est-à-dire à la densité du solide $\rho_0 = 8,9 \text{ g.cm}^{-3}$, à la densité du liquide $\rho_{\text{liquide}} = 8 \text{ g.cm}^{-3}$ et dans une situation détendue, pouvant survenir après la détente hydrodynamique d’un échantillon de cuivre, représentée à $\rho_{\text{détendue}} = 6 \text{ g.cm}^{-3}$.

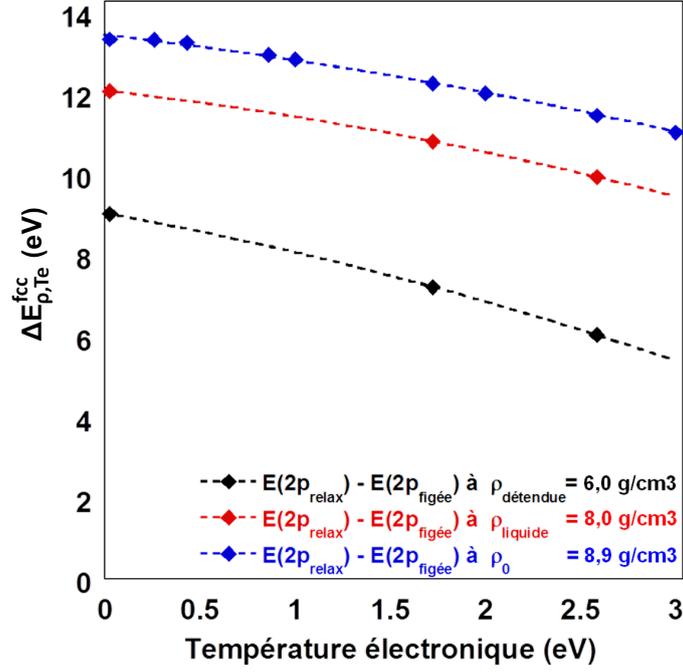


Figure 3.17 – Relaxation de l’orbitale $2p$ pour les densité étudiées dans les calculs en fonction de la température électronique T_e .

3.3.3 $\Delta E_{(\rho, T_e, T_i)}^{108 \text{ atomes}}$: effet de la température ionique T_i

Les relaxations de l’orbitale $2p$ qui font l’objet des deux paragraphes précédents concernent uniquement le cristal parfait ($T_i = 0 \text{ K}$). Il nous reste à étudier l’effet de l’environnement atomique sur la position en énergie de l’orbitale $2p$. On considère donc maintenant des calculs de structure électronique avec les données PAW générées avec l’orbitale $1s$ dans le coeur gelé et effectués dans la boîte de simulation composée de 108 atomes répartis suivant des positions déterminées par la dynamique moléculaire à (ρ, T_e, T_i) .

Nous avons effectué deux calculs de ce type : un pour le cas froid ($\rho_0, T_e = T_i = 300 \text{ K}$) permettant de remonter à $E(2p)_{(\rho_0, T_e = T_i = 300 \text{ K})}^{108 \text{ atomes}}$ et un second à $(\rho = 6 \text{ g.cm}^{-3}, T_e = T_i = 1 \text{ eV})$ pour obtenir $E(2p)_{(\rho = 6 \text{ g.cm}^{-3}, T_e = T_i = 1 \text{ eV})}^{108 \text{ atomes}}$. Cette configuration thermodynamique a été choisie car elle reste la situation la plus extrême étudiée dans les simulations pour la densité et la température. En comparant l’écart entre les positions en énergie des orbitales $2p$, on obtient un décalage en énergie de 5,83 eV. Dans les calculs effectués précédemment avec les atomes en structure cristalline, nous avons trouvé une différence de $E(2p)_{(\rho_0, T_e = 300 \text{ K})}^{fcc} - E(2p)_{(6 \text{ g.cm}^{-3}, T_e = 1 \text{ eV})}^{fcc} = 5,28 \text{ eV}$. Il apparaît alors que l’influence de l’environnement atomique et donc de la température ionique reste limitée sur la relaxation de l’orbitale $2p$. Cette contribution sera ajoutée à celles dues aux effets de température et de densité dans les calculs à $\rho = 6 \text{ g.cm}^{-3}$. Pour ceux à la densité du liquide $\rho = 8 \text{ g.cm}^{-3}$, on interpole le décalage en énergie sur la tendance définie entre le cas détendu et celui à la densité du solide.

Dans tout ce qui suit, la relaxation de l’orbitale $2p$ comme déterminée ci-dessus et présentée sur les Figures 3.17 et 3.18 sera appliquée systématiquement aux différents cas (ρ, T_e, T_i) .

Par ailleurs, il a été mentionné précédemment que le potentiel chimique $\mu(T_e)$ était calculé de manière à assurer la conservation du nombre total d’électrons. Dans les simulations,

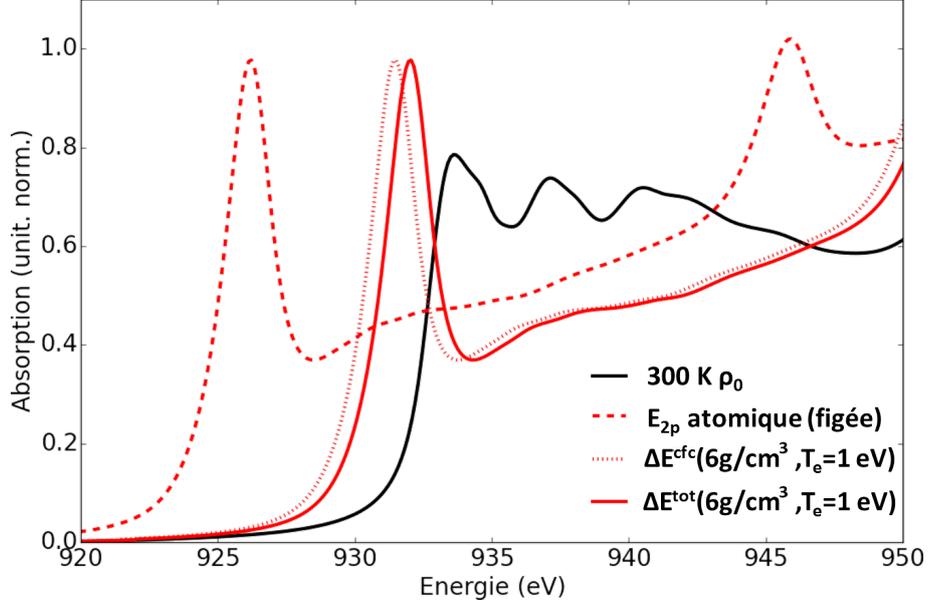


Figure 3.18 – Recalage des spectres XANES en considérant l’effet de l’environnement atomique et de la température sur la position de l’orbitale $2p$. *Courbe noire* : Spectre froid ($\rho_0, T_e = T_i = 300$ K). *Courbe rouge pointillés larges* : Spectre à ($\rho = 6$ g.cm $^{-3}$, $T_e = T_i = 1$ eV) en considérant la position en énergie de l’orbitale $2p$ atomique. *Courbe rouge pointillés fins* : Spectre dans les mêmes conditions et en appliquant $\Delta E_{(\rho, T_e)}^{cfc}$. *Courbe rouge trait plein* : Spectre dans les mêmes conditions et en appliquant $\Delta E_{(\rho, T_e, T_i)}^{108atomes}$.

ce dernier varie avec le nombre d’électrons considérés dans le coeur gelé. Afin de visualiser cet effet, on présente sur la Figure 3.19 les potentiels chimiques $\mu(T_e)$ calculés avec les deux ensembles de données PAW (19 électrons de valence et 27) pour l’ensemble des simulations réalisées.

Le potentiel chimique $\mu(T_e)$ croît avec la température des électrons T_e pour toutes les simulations effectuées. Dans les cas de détente $\rho < \rho_0$, le potentiel chimique est plus faible. En effet, à de plus petites densités, la densité d’états électroniques (états/eV/atome) est plus importante ce qui donne pour une même température T_e (et donc une même distribution de Fermi-Dirac) des potentiels chimiques plus faibles.

On observe de plus une différence de 5 % à ($\rho_0, T_e = T_i = 300$ K) et 2 % à ($\rho = 6$ g.cm $^{-3}$, $T_e = T_i = 1$ eV) sur $\mu(T_e)$ entre les cas à 19 et 27 électrons de valence. Ces différences sur le potentiel chimique $\mu(T_e)$ en fonction de l’ensemble de données PAW utilisé restent donc modérées.

3.4 Calculs de spectres XANES à la densité du solide

3.4.1 A l’équilibre thermique $T_e = T_i$

Dans un premier temps, on s’intéresse aux calculs de spectres XANES à l’équilibre thermique avec $T_e = T_i$ et à la densité du solide ρ_0 . La finalité de l’analyse de cette première collection de spectres est de caractériser l’influence de la température $T_e = T_i = T$ sur l’absorption en-deçà et au-delà du flanc $L3$.

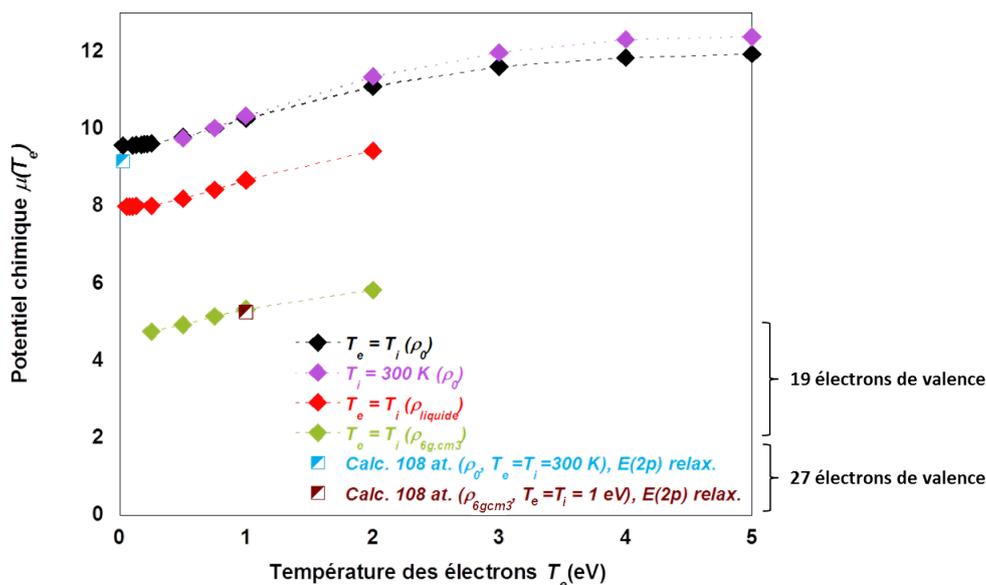


Figure 3.19 – Evolution du potentiel chimique $\mu(T_e)$ sans et avec prise en compte de la relaxation de l’orbitale 2p avec la température et la densité. Les calculs avec 19 électrons de valence ont été effectués dans la boîte de simulations avec 108 atomes.

Les températures considérées ici s’étendent de 300 K à 2 eV, et seules quelques unes sont montrées sur la Figure 3.20. Sur ces spectres, les modulations qui suivent le flanc $L3$ (\sim de 935 à 945 eV) disparaissent très rapidement avec la hausse de la température. Dès que $T \geq 0,25$ eV, l’absorption devient plate dans cette région et les modulations visibles sur le spectre froid disparaissent. De plus, une structure apparaît devant le flanc $L3$ et croît en intensité avec la température T . Dans toute la suite, on appellera cette structure particulière le « pré-seuil ». Les conclusions que l’on peut tirer de ces spectres à $(\rho_0, T_e = T_i = T)$ sont donc que plus la température augmente, plus le pré-seuil devient proéminent, et plus l’absorption après le flanc diminue.

Le nombre de bandes électroniques est ajusté en fonction de la température. Pour chaque spectre, on s’assure que celui-ci est suffisant pour que les dernières bandes électroniques aient une occupation nulle. Ainsi, on prend en compte la totalité des états occupés par les électrons, même ceux à haute énergie peuplés du fait de l’élargissement de la fonction de Fermi-Dirac avec la température des électrons T_e .

De plus, dans le calcul de simulation du processus de pompe, c’est-à-dire de génération de la configuration thermodynamique (ρ, T_e, T_i) , il faut considérer l’aspect complémentaire de l’accès à des états hautement énergétiques lorsque T_e devient importante, c’est-à-dire le dépeuplement des états moins énergétiques. En effet, à partir d’une certaine température, cela peut affecter fortement les états $3d$ et $4s$ les plus proches du noyau, et même les états $3p$ et $3s$. Comme on l’a vu au début de ce chapitre, l’ensemble de données PAW utilisé prend seulement en compte comme états de valence les orbitales $3d$ et $4s$ dans le calcul de dynamique moléculaire. Par conséquent, un ensemble de données PAW prenant en compte les orbitales $3s$ et $3p$ est utilisé aux hautes températures, communément à l’emploi d’un plus grand nombre de bandes électroniques. Le temps de calcul de spectres XANES augmente donc considérablement avec la température.

Les spectres XANES sont représentatifs à la fois de la structure électronique et de l’ordre

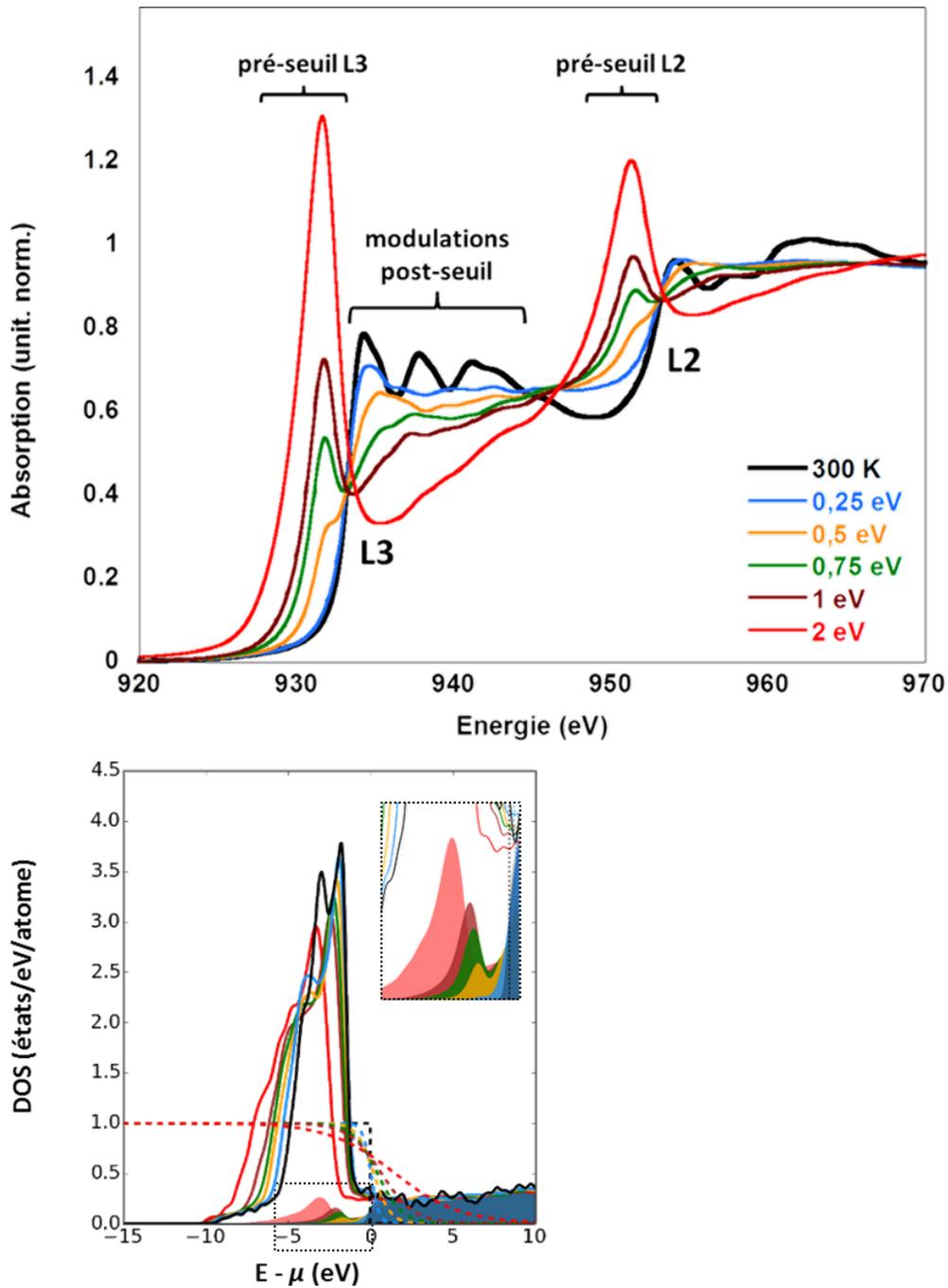


Figure 3.20 – *Haut* : Spectres XANES ab-initio à la densité du solide $\rho = \rho_0$ pour différentes valeurs de température équilibrée $T_e = T_i = T$. *Bas* : Densités d'états électroniques (DOS) pour les mêmes conditions. Les traits pointillés représentent les distributions de Fermi-Dirac. Les zones colorées correspondent aux états électroniques inoccupés. La structure de pré-seuil est due aux états vacants pour des énergies $E < \mu$. L'évolution (dans la forme et la position en énergie) des DOS en fonction de la température et le lien avec les spectres XANES sont abordés dans la partie 3.7.

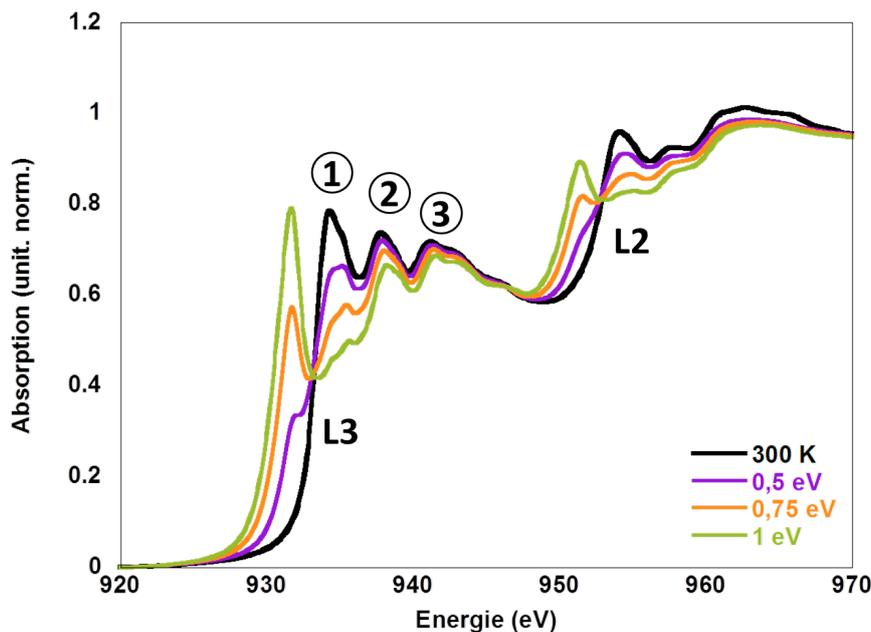


Figure 3.21 – Spectres XANES ab-initio à la densité du solide $\rho = \rho_0$ et hors de l'équilibre thermique $T_e > T_i = 300$ K pour différentes températures électroniques.

atomique. Afin de différencier l'influence de ces deux facteurs sur les spectres, il est nécessaire d'avoir recours à des calculs hors de l'équilibre thermique, c'est-à-dire à $T_e > T_i$.

3.4.2 Hors de l'équilibre thermique : effet de T_e

C'est l'effet de la température des électrons T_e sur les spectres qui a d'abord été considéré. Pour cela, différents calculs ont été effectués en faisant varier la valeur de la température électronique jusqu'à 2 eV, et en gardant une température ionique T_i fixée à 300 K. La densité, elle, est toujours celle du solide ρ_0 afin d'isoler le rôle de T_e . Dans ces conditions, les atomes de cuivre conservent une structure cristalline très proche d'une structure cubique à faces centrées. Quelques spectres XANES issus de tels calculs sont montrés sur la Figure 3.21.

L'intensité du pré-seuil augmente avec la température des électrons. En parallèle, les modulations qui suivent le flanc L3 sur le spectre froid ($\rho_0, T_e = T_i = 300$ K), notamment les **2** et **3** (cf Figure 3.21) persistent, et ce même lorsque la température électronique est élevée. La première structure (**1** sur Figure 3.21) est quant à elle très affectée par la hausse de T_e .

Le pré-seuil et la structure **1** semblent donc être liés à la température électronique T_e . Pour comprendre de manière plus détaillée leurs évolutions, les densités d'états projetées sur les états $-s$ et $-d$ sont présentées sur la Figure 3.22, dans les mêmes conditions de simulation.

Pour le cas en conditions ambiantes, le système est quasiment dans son état fondamental, et aucun électron n'est excité : on retrouve les trois structures post-seuil, bien distinctes, au-delà du flanc L3. L'augmentation de la température électronique T_e conduit au peuplement d'états électroniques les plus proches du potentiel chimique $\mu(T_e)$, correspondant à la gamme d'énergie de la première bosse post-seuil **1**. Par conséquent, l'intensité de l'ab-

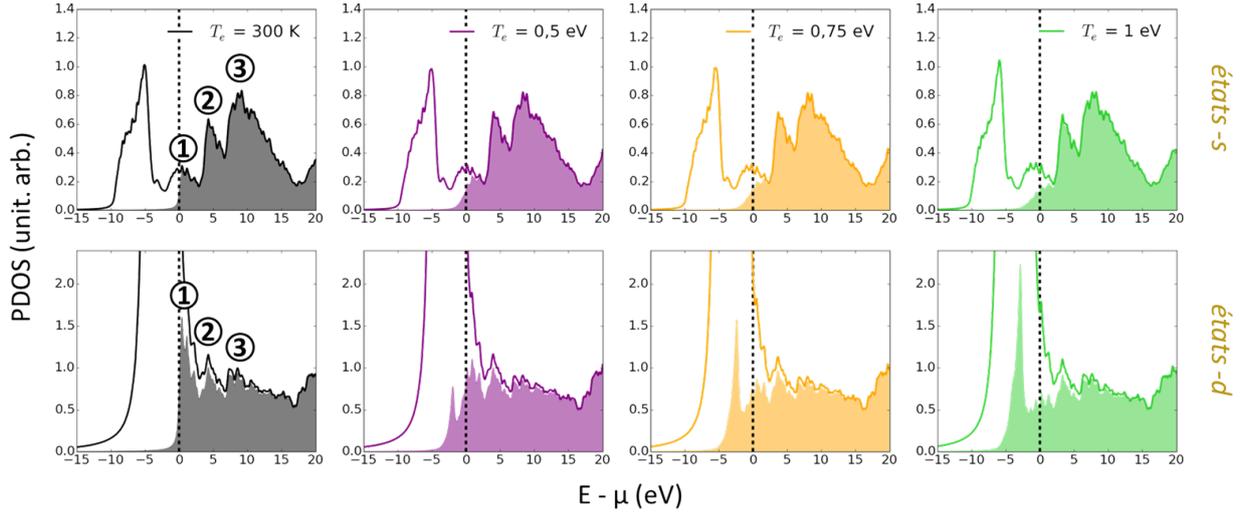


Figure 3.22 – PDOS des états $-s$ et $-d$ en situation de déséquilibre thermique à la densité du solide $\rho = \rho_0$, $T_i = 300$ K et pour différentes températures électroniques T_e . A cette température ionique $T_i = 300$ K, le cuivre garde sa structure cristalline cubique à faces centrées. Les états $-d$ sont volontairement zoomés pour bien identifier les états vacants (zones colorées) et la bande $3d$ se retrouve par conséquent tronquée.

sorption dans cette zone devient réduite, ce qui explique sa disparition progressive avec la température des électrons T_e . Les structures **2** et **3** restent quant à elles intactes, T_e étant trop faible pour venir exciter des électrons à de telles énergies. Ceci provient aussi du fait que, pour chaque température électronique présentée ($T_e = 300$ K, $0,5$ eV, $0,75$ eV et 1 eV), les structures des DOS des états $-s$ et $-d$ ne sont pas significativement modifiées.

De manière complémentaire, les états au-delà du potentiel chimique venant être occupés laissent derrière eux des états vacants à des énergies $< \mu(T_e)$, c'est-à-dire en-deçà du flanc d'absorption $L3$. A partir de $T_e = 0,5$ eV, ce phénomène commence à affecter certains électrons de la bande $3d$ et donne lieu à la structure de pré-seuil.

Ces observations confirment que le pré-seuil et la structure post-seuil **1** sont liés à la température électronique, et notamment à l'excitation des électrons de la bande $3d$ du cuivre.

3.4.3 Hors de l'équilibre thermique : effet de T_i

Plusieurs simulations ont été menées avec cette fois-ci une température électronique fixée à $T_e = 0,5$ eV, et des températures ioniques variables. C'est donc l'influence de la température ionique T_i sur les spectres XANES qui a été étudiée. Quelques spectres sont reportés sur la Figure 3.23.

Dans ce cas de figure, le pré-seuil est identique sur tous les spectres où $T_e = 0,5$ eV. Cette observation confirme le fait que cette structure est caractéristique de la température électronique T_e . Quand la température ionique T_i s'intensifie, les structures post-seuil **2** et **3** sont rapidement altérées et disparaissent complètement. Cette diminution et cette déstructuration de l'absorption apparaît dès lors que les ions ont atteint une température de $0,25$ eV.

Par ailleurs, la température des ions a une influence majeure sur l'ordre atomique. En effet, l'agitation thermique engendrée met en mouvement ces particules massives et se répercute sur la structure cristalline du cuivre, initialement parfaitement arrangée. Une

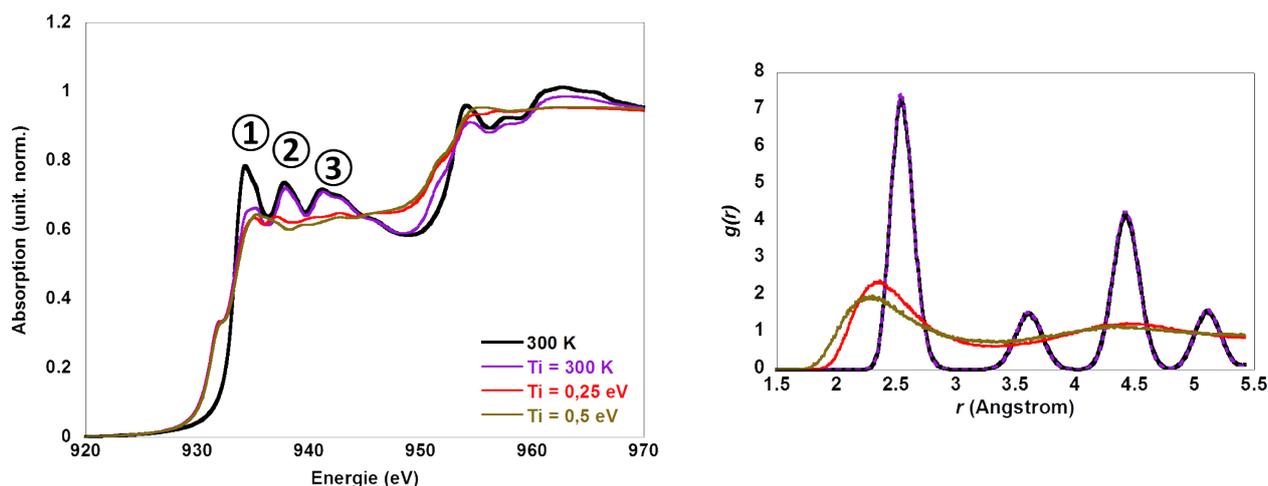


Figure 3.23 – *Gauche* : Spectres XANES ab-initio et *Droite* : fonctions de distribution radiale $g(\mathbf{r})$ à la densité du solide $\rho = \rho_0$ et en déséquilibre thermique $T_e \geq T_i$. La température électronique est fixée à $T_e = 0,5$ eV pour étudier l'effet de la température ionique T_i .

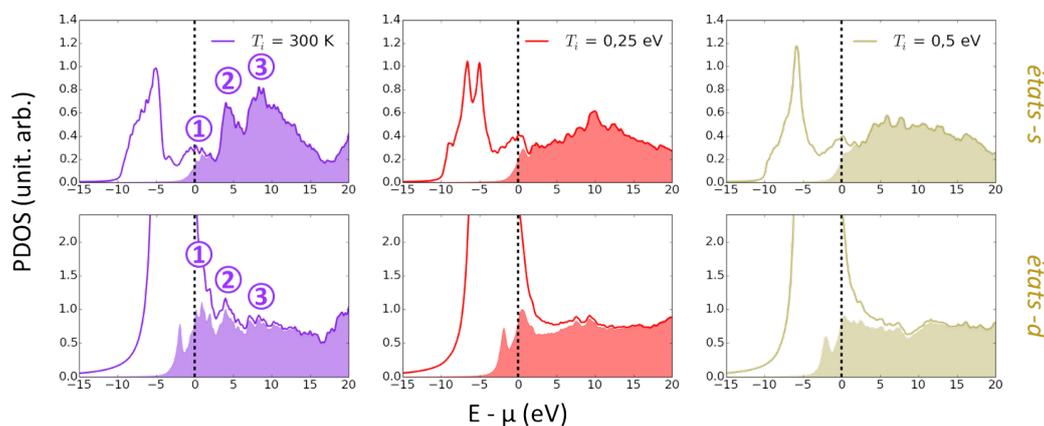


Figure 3.24 – Effet de T_i sur les PDOS des états $-s$ et $-d$ en situation de déséquilibre thermique $T_e = 0,5$ eV $> T_i$ à la densité du solide $\rho = \rho_0$. Les parties colorées représentent les états électroniques occupés.

manière de qualifier cet ordre atomique atteint avec les simulations est d'analyser les fonctions de distribution radiale $g(\mathbf{r})$ présentées sur la Figure 3.23 à droite.

Dans des conditions ambiantes, la fonction de distribution radiale est caractéristique du cuivre et de sa structure cristalline cubique à faces centrées : un ordre local à courte et à longue portée existent. Lorsque les électrons sont chauffés à $T_e = 0,5$ eV alors que les ions restent à $T_i = 300$ K (courbe violette en pointillés sur $g(\mathbf{r})$), l'ordre atomique reste inchangé. Toutefois, quand les ions atteignent une température $T_i = 0,25$ eV, l'ordre atomique à longue portée a complètement disparu, comme le témoigne la fonction de distribution radiale $g(\mathbf{r})$ où il n'y a plus aucune structure pour $r > 2,5$ Å. Dans ces conditions, nous ne sommes clairement plus en présence d'un système ordonné, et celui-ci peut être considéré comme à l'état liquide. Les densités d'états électroniques projetées liées à ces spectres avec $T_e = 0,5$ eV $\neq T_i$ font l'objet de la Figure 3.24.

Contrairement à ce qui avait été observé avec la hausse de la température électronique T_e , il apparaît ici que les DOS sont fortement modifiées dans leurs structures avec l'augmen-

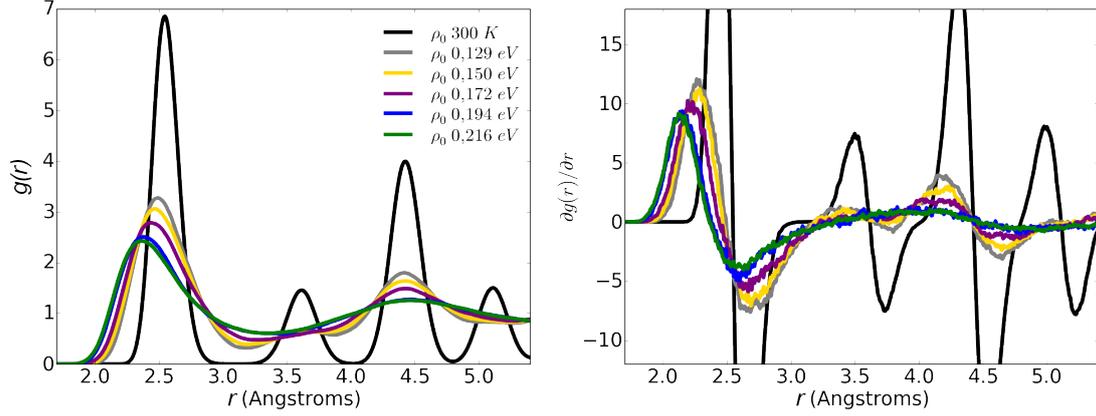


Figure 3.25 – *Gauche* : Fonctions de distribution radiale et *Droite* : leurs dérivées près du point de fusion à la densité du solide $\rho = \rho_0$ et pour différentes températures $T_e = T_i = T$.

tation de la température ionique T_i . Les formes des DOS projetées sur les états $-s$ et $-d$ changent dans leurs formes pour $T_i \geq 0,25$ eV, que ce soit en-deçà ou au-delà du potentiel chimique $\mu(T_e)$. En effet, pour des énergies $E > \mu(T_e)$, les PDOS sont aplanies. Celles-ci, très structurées sur les états $-s$ et $-d$ à $T_e = T_i = 300$ K, ne sont plus visibles pour $T_i \geq 0,25$ eV. L'occupation des électrons étant gouvernée par la statistique de Fermi-Dirac où seule T_e entre en jeu, l'effet de T_i sur ces fonctions de distribution est inexistant.

On ne sonde pas directement l'ordre de la structure ionique avec les spectres XANES, mais seulement la structure électronique, pouvant être influencée par cet ordre atomique local. En corrélant les observations faites sur les spectres XANES, où l'on voit que les structures post-seuil **2** et **3** disparaissent dès que la température ionique $T_i \geq 0,25$ eV, et l'évolution parallèle des fonctions de distribution radiale $g(\mathbf{r})$, il est possible d'affirmer que ces structures spectrales sont liées à l'ordre atomique. Cette observation est qualifiée plus finement dans ce qui suit.

3.4.4 Disparition des structures post-seuil à $\rho = \rho_0$

Si on s'intéresse aux fonctions de distribution radiale $g(\mathbf{r})$ aux alentours de températures $\leq 0,216$ eV comme présentées sur la Figure 3.25, on peut remarquer qu'à partir de 0,194 eV, le second pic, bien que très peu marqué à 0,129 et 0,150 eV, disparaît totalement. Il en va de même pour les troisième et quatrième structures pour des rayons r plus importants. De plus, le premier maximum se décale significativement entre ces températures de 0,172 eV et 0,194 eV, ce qui témoigne d'un changement net au niveau de la structure atomique. L'effet de cette perte de structuration est encore plus visible si on considère les dérivées de ces fonctions de distribution radiale à droite de la Figure 3.25. Les PDOS et les spectres XANES correspondants à ces conditions sont montrés sur la Figure 3.26.

Puisque la température des électrons T_e reste faible ici, la première structure post-seuil ne varie presque pas. Les états $-s$ et $-d$ au niveau des structures **2** et **3** se lissent avec l'augmentation de la température. De plus, on devine facilement sur le spectre XANES la disparition de ces structures à 0,194 eV. On observe en parallèle une nette transition sur les états $-s$ de la PDOS entre 0,172 et 0,194 eV, et toutes les modulations ont complètement disparu à 0,216 eV. Ces observations nous poussent à penser que la perte des structures

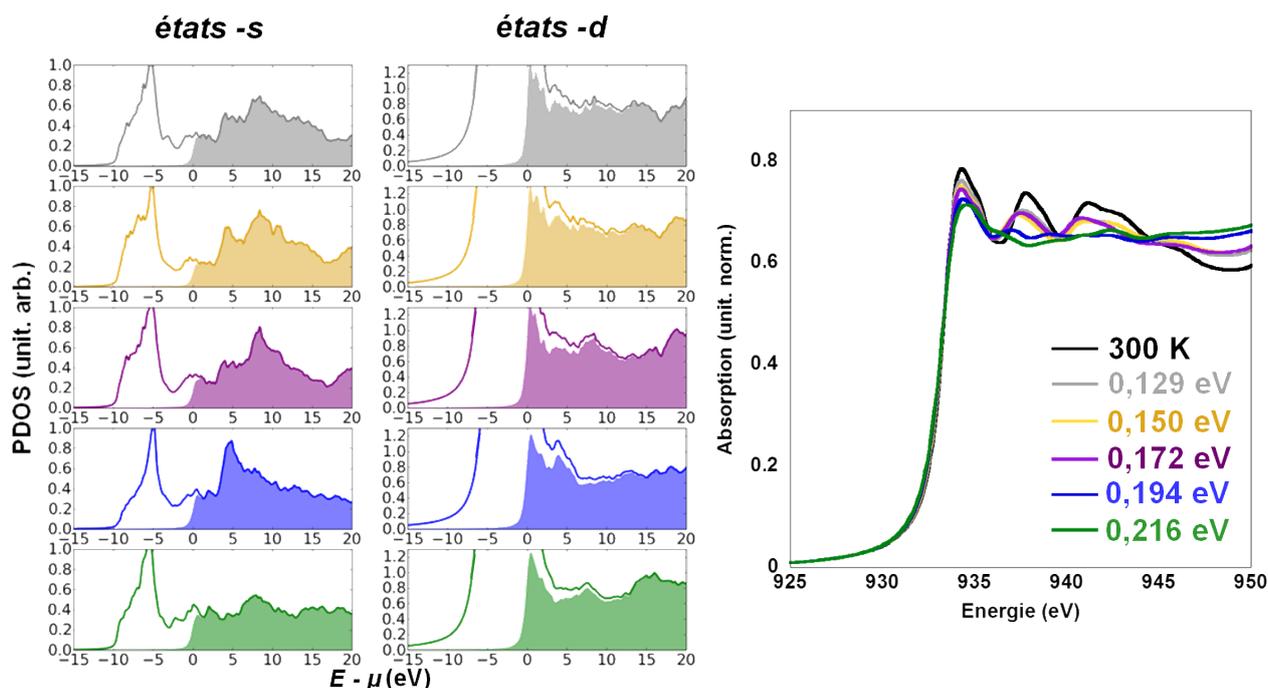


Figure 3.26 – Gauche : PDOS des états $-s$ et $-d$ et Droite : spectres XANES près du point de fusion à la densité du solide $\rho = \rho_0$ et pour des températures équilibrées $T_e = T_i = T$.

électroniques est une répercussion de la perte de l'ordre atomique.

La température de fusion du cuivre mesurée expérimentalement est de 1358 K (0,117 eV). Ici, nous avons encore une structure solide à 0,172 eV. Ceci est dû à l'effet de surfusion en ab-initio lié au fait que nous travaillons avec un cristal parfait sans défaut et sans surface. La détermination du point de fusion demande un traitement particulier [115].

3.5 Calculs en situation détendue

Les effets respectifs des températures électroniques T_e et ioniques T_i sur les spectres XANES ayant été qualifiés, il reste à étudier l'influence du changement de densité ρ . On ne traitera ici que les cas de détente, pour se rapprocher de nos conditions expérimentales où l'échantillon que l'on sonde voit sa densité chuter à cause de la détente hydrodynamique. La densité du cuivre est contrôlée via la taille de notre boîte de simulation. Pour simuler des états détendus, il suffit donc d'augmenter le volume de celle-ci. Pour revenir à une unité normalisée sur les spectres, on considère le rapport entre la densité étudiée et celle du solide sur laquelle les spectres ont été normalisés initialement (cf partie 3.1.2). On rappelle que l'énergie de l'orbitale de coeur $2p$ est à chaque fois recalée par un calcul annexe ayant été présenté dans la partie 3.3 de ce chapitre.

3.5.1 Densité du liquide

Des calculs ont été effectués à la densité du liquide estimée à $7,99 \text{ g.cm}^{-3}$ dans des mesures effectuées au point de fusion du cuivre [116]. Dans les simulations, cette densité a

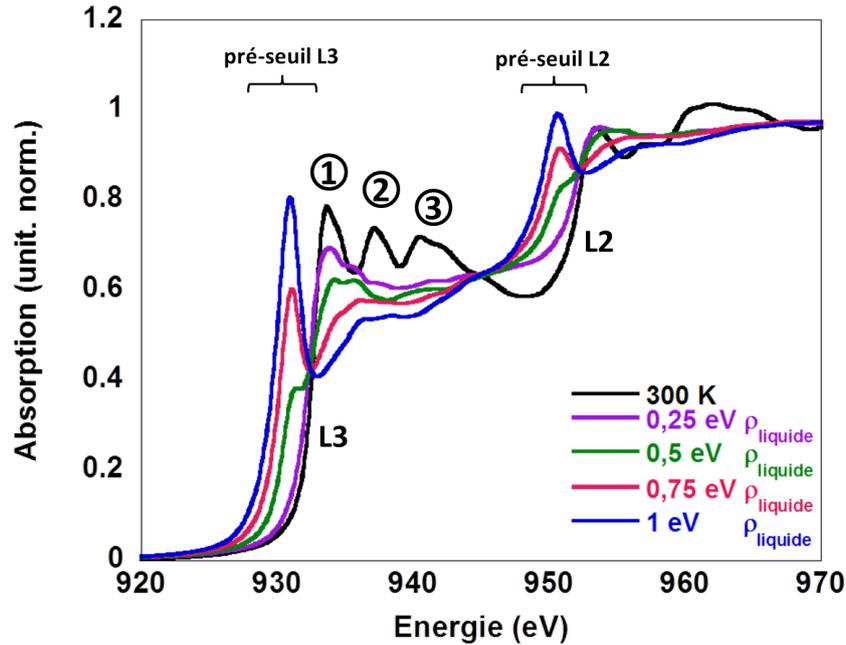


Figure 3.27 – Spectres XANES ab-initio à la densité du liquide $\rho = \rho_{\text{liquide}} = 8 \text{ g.cm}^{-3}$ et différentes températures équilibrées $T_e = T_i = T$. Ces spectres sont comparés au spectre froid (noir) à $\rho = \rho_0$ et $T_e = T_i = 300 \text{ K}$.

été fixée comme $\rho_{\text{liquide}} = 8 \text{ g.cm}^{-3}$. Quelques spectres XANES calculés à cette densité et pour des cas à l'équilibre thermique $T_e = T_i$ sont reportés sur la Figure 3.27.

A cette densité, les mêmes phénomènes qu'à la densité du solide $\rho = \rho_0$ sont constatés : le pré-seuil augmente et les modulations 2 et 3 après le flanc disparaissent avec l'augmentation de la température. L'étude sur la disparition des modulations au-delà du flanc L3 a aussi été conduite à cette densité ρ_{liquide} et est reportée sur la Figure 3.28.

On observe dans ce cas des décalages à la fois sur les fonctions de distribution radiale $g(\mathbf{r})$ et sur les modulations des spectres XANES entre le cas froid ($\rho_0, T_e = T_i = 300 \text{ K}$) et ces calculs à la densité du liquide. En effet, les $g(\mathbf{r})$ à $\rho = \rho_{\text{liquide}}$ sont déplacés à des rayons r plus grands. Cela est dû au fait que les distances interatomiques augmentent avec la baisse de la densité ($\rho_0 > \rho_{\text{liquide}}$). Les modulations des spectres XANES elles bougent vers les basses énergies.

En s'intéressant aux intégrales des régions post-seuils des spectres XANES (définies comme $\int (XANES_{300K} - XANES_{\text{chaud}}) dE$) dans les cas liquide et solide de la Figure 3.29, on retrouve la discontinuité qui témoigne de la perte des modulations. Les intégrales post-seuil des calculs effectués à la densité du liquide ρ_{liquide} sont systématiquement plus élevées que celles obtenues à ρ_0 du fait de l'ordre atomique altéré dans le cas liquide.

Pour une température $T_e = T_i = 0,129 \text{ eV}$, les structures post-seuil des spectres XANES (montrés sur la Figure 3.30) sont présentes dans le cas à la densité du solide ρ_0 , mais elles ont déjà disparu pour le cas à la densité du liquide ρ_{liquide} . En comparant leurs structures atomiques respectives représentées elles aussi sur la Figure 3.30, on s'aperçoit que le système est toujours ordonné pour la densité du solide, alors qu'il apparaît désordonné à la densité du liquide.

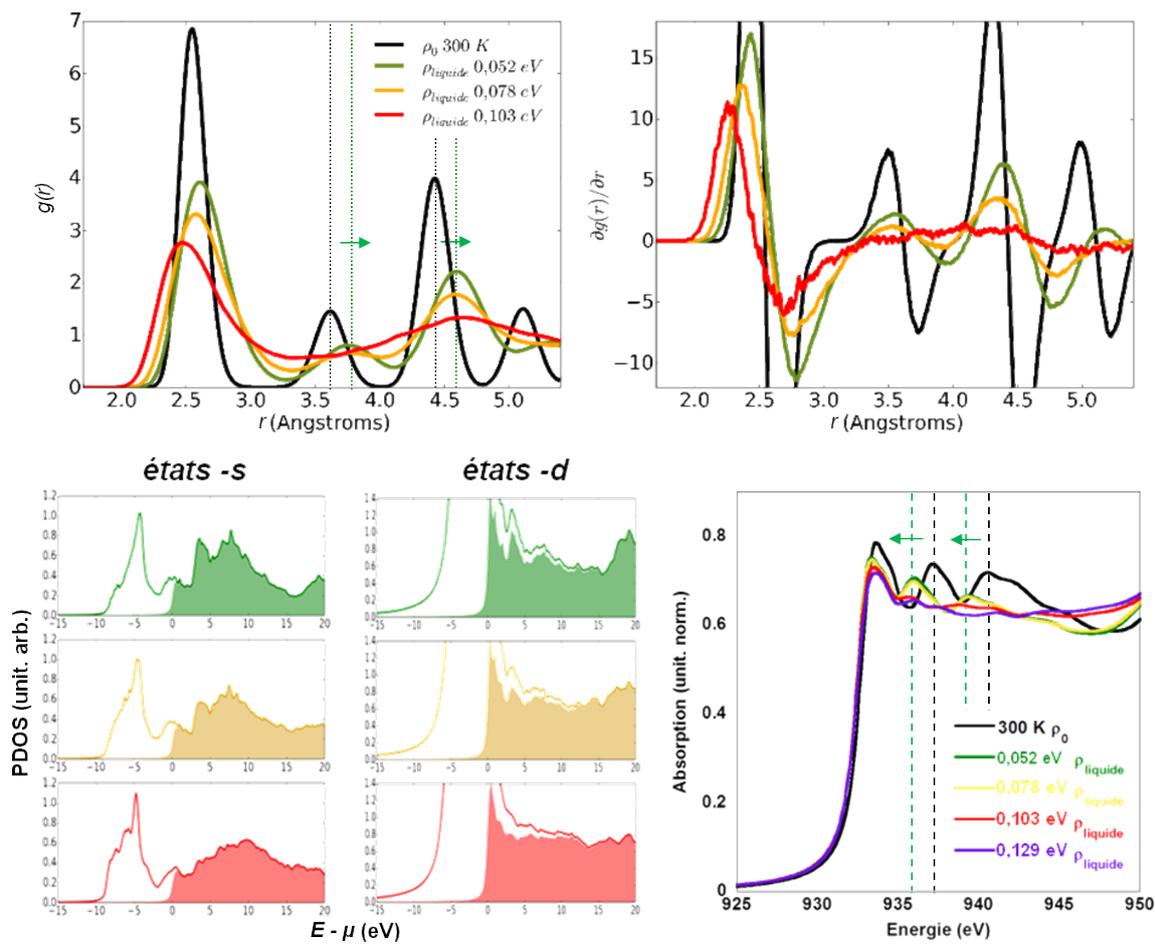


Figure 3.28 – *En haut à gauche* : Fonctions de distribution radiale et *En haut à droite* : leurs dérivées près du point de fusion à $\rho = \rho_{\text{liquide}}$ et pour des températures équilibrées $T_e = T_i = T$. *En bas à gauche* : PDOS des états $-s$ et $-d$ et *En bas à droite* : spectres XANES pour les mêmes conditions de calculs. Ces spectres sont comparés au spectre froid (noir) à $\rho = \rho_0$ et $T_e = T_i = 300$ K.

3.5.2 Cas détendu $\rho = 6 \text{ g.cm}^{-3}$

Enfin, d'autres spectres ont aussi été calculés dans un état plus détendu à $\rho_{\text{détendu}} = 6 \text{ g.cm}^{-3}$. Ils sont représentés sur la Figure 3.31. Le choix de cette valeur pour un cas dit « détendu » est assez arbitraire ici mais reste cohérent avec les expériences ultra-rapides de XANES qui seront présentées dans les chapitres suivants.

Pour une même température, l'amplitude du pré-seuil est plus grande dans ce cas détendu que pour les densités plus élevées. Inversement, lorsque la densité diminue, l'absorption au-delà du flanc décroît. Une comparaison des DOS pour des calculs à l'équilibre thermique $T_e = T_i = T = 0,5$ eV aux trois densités (ρ_0 , ρ_{liquide} et $\rho_{6\text{g.cm}^{-3}}$) est proposée sur la Figure 3.32 afin de mieux visualiser ce point.

On constate que les DOS aux densités solide ρ_0 et liquide ρ_{liquide} ont des formes très similaires. En effet, même à la densité solide, l'état liquide est atteint très vite dès que T_i augmente. Avec le changement d'état du solide au liquide, la bande $3d$ s'élargit, notamment vers les basses énergies. On remarque de plus que les modulations au-delà de la bande $3d$ dans la DOS ne sont plus visibles. Dans le cas d'une chute de densité, à $\rho = 6 \text{ g.cm}^{-3}$, la forme de la bande $3d$ change considérablement : elle rétrécit et se localise d'autant plus vers le bord droit de celle-ci.

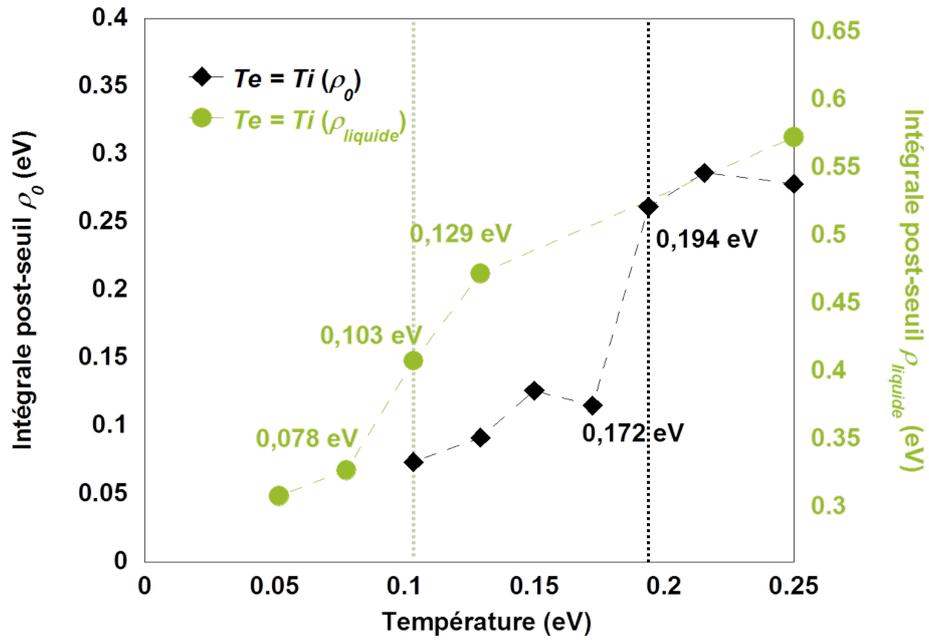


Figure 3.29 – Intégrales de la région post-seuil autour du point de fusion dans les cas solides et liquides. L'intégration est effectuée sur l'intervalle 935,5 - 943,5 eV correspondant à la région des modulations post-seuil **2+3**. L'axe des ordonnées des intégrales des calculs effectués à la densité du liquide est décalé de +0,26.

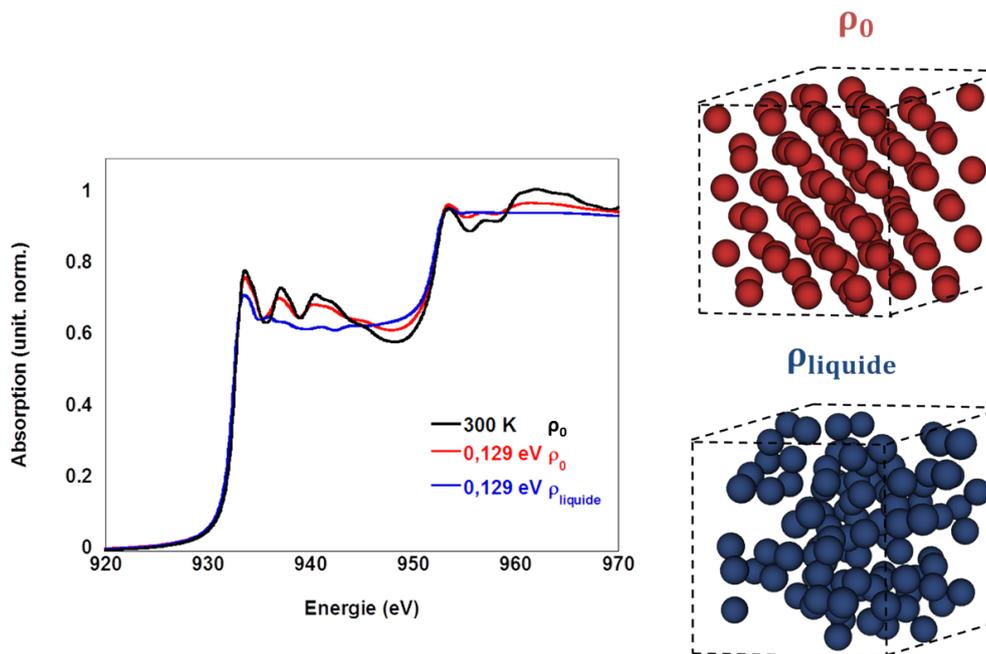


Figure 3.30 – *Gauche* : Spectres XANES à $T_e = T_i = T = 0,129$ eV à la densité du solide ρ_0 et du liquide $\rho_{liquide}$. *En haut à droite* : Configuration ionique à ρ_0 et $T_e = T_i = T = 0,129$ eV. La structure atomique est proche de celle du solide c'est-à-dire cubique à faces centrées. *En bas à droite* : Configuration ionique à $\rho_{liquide}$ et $T_e = T_i = T = 0,129$ eV. La structure atomique est désordonnée à longue portée, ce qui est caractéristique de l'état liquide.

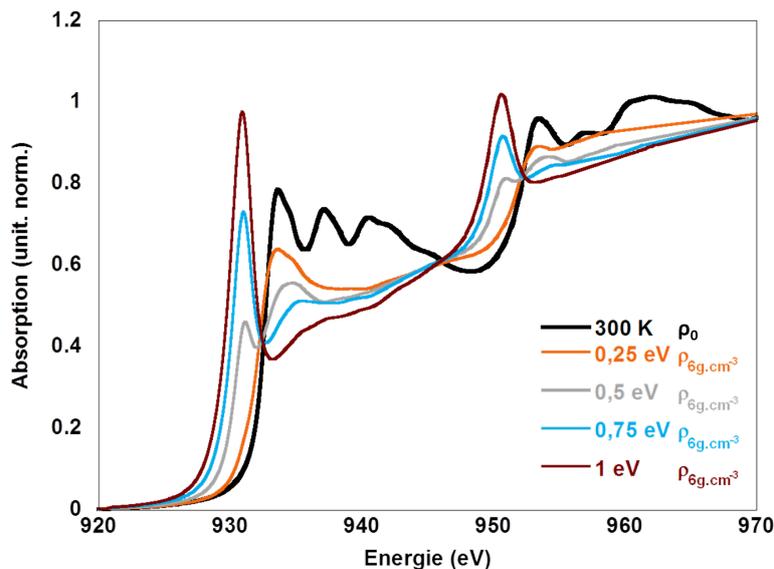


Figure 3.31 – Spectres XANES ab-initio à la densité « détendue » $\rho = \rho_{\text{détendue}} = 6 \text{ g.cm}^{-3}$ et à l'équilibre thermique $T_e = T_i = T$ pour différentes valeurs de T . Ces spectres sont comparés au spectre froid (noir) à $\rho = \rho_0$ et $T_e = T_i = 300 \text{ K}$.

On remarque aussi un décalage conséquent de la DOS vers les basses énergies avec la diminution de la densité. Pour une même température $T_e = T_i = T = 0,5 \text{ eV}$, la DOS au cas le plus détendu étudié $\rho = 6 \text{ g.cm}^{-3}$ est décalée de $\sim 5 \text{ eV}$ par rapport au cas à la densité du solide $\rho = \rho_0$.

De plus, le bord droit de la bande $3d$ est plus intense pour $\rho = 6 \text{ g.cm}^{-3}$. Ainsi, pour une même température électronique T_e et une même distribution de Fermi-Dirac, plus d'électrons de cette bande $3d$ seront affectés dans le cas à $\rho = 6 \text{ g.cm}^{-3}$, par rapport à ρ_0 et ρ_{liquide} . C'est pourquoi le pré-seuil, représentatif des états électroniques vacants (correspondant aux régions colorées sur la Figure 3.32) pour $E < \mu(T_e)$, est plus intense dans le cas détendu. De manière complémentaire, le nombre d'électrons excités à des énergies plus hautes que $\mu(T_e)$, plus important dans le cas à 6 g.cm^{-3} , mène à une chute plus conséquente après le flanc d'absorption.

Il a été établi dans la partie 3.3 que la position en énergie de l'orbitale $2p$ variait avec la densité pour une même température. Ces changements sont notamment susceptibles de donner lieu à un décalage des spectres XANES. Le pré-seuil étant facilement identifiable sur les spectres, on se référera à celui-ci pour quantifier le décalage sur ces derniers. Nous avons vu auparavant que cette structure était due à la bande $3d$ très localisée en énergie. Ainsi, si cette bande $3d$ et la DOS se décalent en énergie, il peut se produire le même phénomène pour le pré-seuil et donc le spectre XANES. Dans l'optique d'étudier ce potentiel décalage, on présente dans le Tableau 3.2 les valeurs des décalages en énergie de la bande $3d$ (par rapport au cas froid), du potentiel chimique $\mu(T_e)$ et du décalage de la position en énergie de l'orbitale $2p$ $\Delta E_{\rho, T_e, T_i}$ pour les mêmes conditions que celles de la Figure 3.32.

Comme établi précédemment, on constate par ces valeurs un important décalage de la bande $3d$ avec la baisse de la densité. Cela conduit, pour une même température T_e et donc une même distribution de Fermi-Dirac, à la baisse du potentiel chimique $\mu(T_e)$ obtenu par la conservation du nombre total d'électrons. On peut voir sur la figure de droite de la Figure

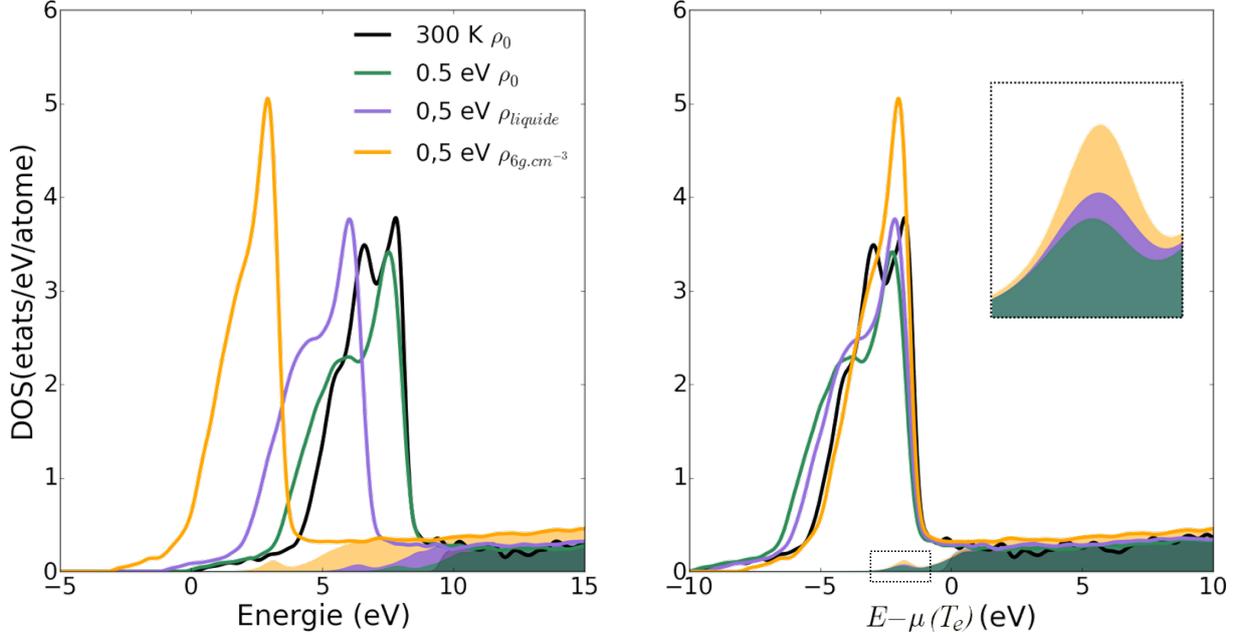


Figure 3.32 – Comparaisons des DOS à la densité du solide ρ_0 , du liquide $\rho_{liquide}$ et à $\rho = 6 \text{ g.cm}^{-3}$ pour une même température $T_e = T_i = T = 0,5 \text{ eV}$ et pour le cas froid ($\rho_0, T_e = T_i = 300 \text{ K}$). Les zones colorées correspondent aux états électroniques inoccupés.

	$(\rho_0, T = 300 \text{ K})$	$(\rho_0, T = 0,5 \text{ eV})$	$(\rho_{liquide}, T = 0,5 \text{ eV})$	$(\rho_{6g.cm^3}, T = 0,5 \text{ eV})$
Décalage bande $3d$ (eV)	0	-0,28	-1,76	-4,92
$\mu(T_e)$ (eV)	9,58	9,78	8,19	4,93
$\Delta\mu(T_e)$ (eV)	0	0,2	-1,39	-4,65
$\Delta E_{(\rho, T_e, T_i)}$ (eV)	0	-0,16	-1,57	-4,76

Tableau 3.2 – Valeurs des décalages de la DOS (estimés au niveau du bord droit de la bande $3d$), des potentiels chimiques $\mu(T_e)$ et des décalages de la position en énergie de l'orbitale $2p$ $\Delta E_{\rho, T_e, T_i}$. Les décalages sont exprimés de manière relative au cas froid à $(\rho_0, T_e = T_i = 300 \text{ K})$, d'où des valeurs négatives.

3.32 que les variations de $\mu(T_e)$ conduisent à une distribution de Fermi-Dirac qui affecte le bord de la bande $3d$ dans les mêmes proportions pour chaque densité. C'est pourquoi on retrouve une structure de pré-seuil quasiment similaire dans chaque cas présenté ici. En parallèle, l'orbitale $2p$ se rapproche du noyau quand la densité décroît. Les décalages simultanés de la DOS (estimé au niveau de la bande $3d$) et de l'orbitale $2p$ vers les basses énergies se font de plus en plus dans les mêmes proportions comme on peut le voir dans le Tableau 3.2. Par conséquent, ces deux effets se compensent, et aucun décalage n'est distinguable sur les spectres XANES qui sont présentés sur la Figure 3.33.

3.6 Relation entre le pré-seuil et la température électronique

Dans les deux dernières parties, nous avons observé que :

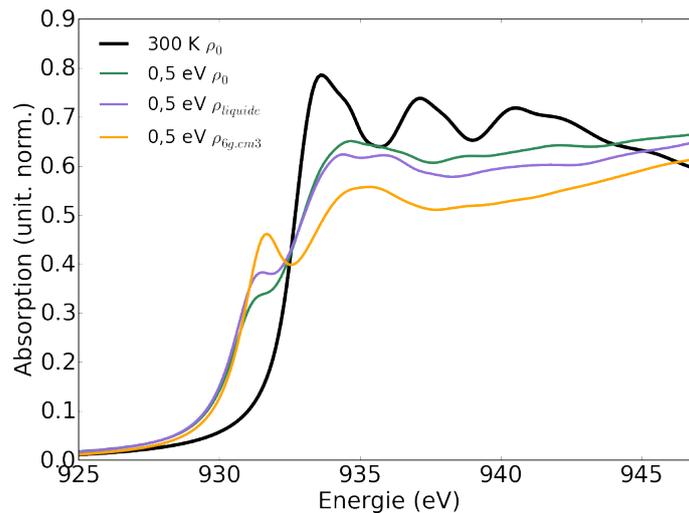


Figure 3.33 – Spectres XANES pour une même température $T_e = T_i = T = 0,5 eV$ et pour différentes densité ρ_0 , $\rho_{liquide}$, $\rho_{6g.cm^{-3}}$. Seule la région proche du flanc $L3$ est montrée ici pour mieux visualiser la structure de pré-seuil. Les spectres sont superposés au spectre du cuivre froid à $(\rho_0, T_e = T_i = 30 K)$.

- le pré-seuil est lié à la température des électrons T_e ;
- les 2^{ème} et 3^{ème} structures qui suivent le flanc $L3$ sont liées à l'ordre atomique.

Concernant le premier constat, l'intégrale du pré-seuil d'un spectre est directement liée à celle de la DOS inoccupée, et cette intégrale de DOS inoccupée n'est autre que le nombre d'électrons excités à une température électronique donnée :

$$N_{e^{-}excités} = \int g(E) \cdot [1 - f(E)] dE \quad (3.10)$$

Ainsi, à chaque valeur de T_e , on peut estimer une valeur de l'intégrale du pré-seuil. Il est alors possible, à partir de calculs effectués sur une gamme de T_e assez large, de dégager la tendance de cette intégrale du pré-seuil en fonction de la température des électrons. Quant à l'évolution de l'absorption après le flanc $L3$, elle peut potentiellement nous apporter des informations sur l'ordre atomique local et le comportement des ions.

Les intervalles d'énergies sur lesquels les intégrales des pré- et des post-seuils sont estimées sont représentés sur la Figure 3.34.

L'intégration du pré-seuil se fait sur 10 eV, de 922,5 à 932,5 eV (position en énergie tabulée du flanc $L3$), correspondant à la zone orange sur la Figure 3.34.

La région post-seuil est quant à elle séparée en deux parties : celle de la première structure notée **1** en bleu de 932,5 à 935,5 eV, et celle des deux dernières structures **2** et **3** en vert de 935,5 à 943,5 eV.

Une fois ces intervalles définis, on peut facilement extraire les intégrales calculées de la sorte :

$$\int (XANES_{chaud} - XANES_{300K}) dE \quad \text{pour la région pré - seuil} \quad (3.11)$$

$$\int (XANES_{300K} - XANES_{chaud}) dE \quad \text{pour la région post - seuil} \quad (3.12)$$

Dans la région du pré-seuil, la valeur de l'intégrale du spectre chaud seule surestimerait le nombre d'électrons excités. En effet, l'intégrale du pré-seuil du spectre froid (où $N_{e^{-}excités} =$

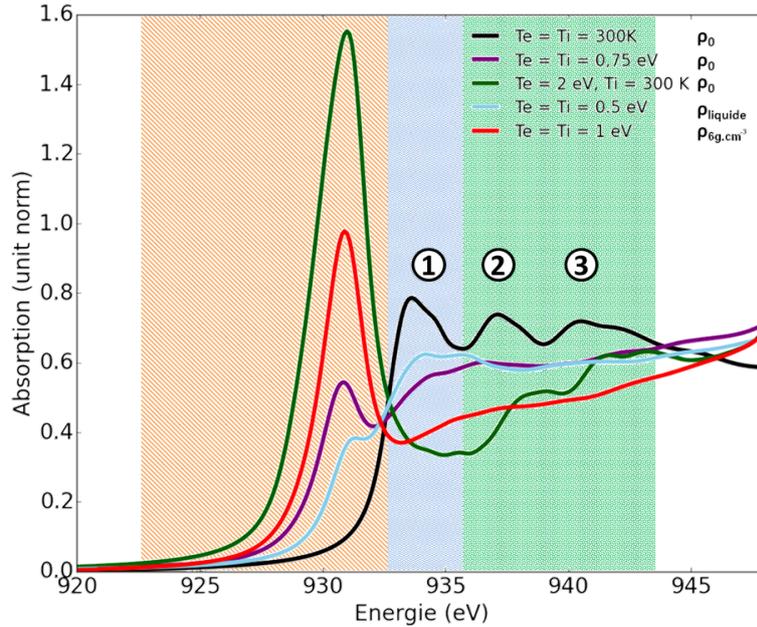


Figure 3.34 – Zones d’intégration pour les structures de pré- et post-seuil $L3$.

0) n’est pas nulle, en raison de l’élargissement naturel du flanc d’absorption dû au temps de vie de la lacune électronique. Pour le post-seuil, il apparaît logique d’effectuer la différence entre le spectre froid et le spectre chaud du fait de la valeur plus grande de l’absorption pour le spectre froid dans cette zone.

Les structures de pré-seuil ont déjà servi d’outils d’analyse dans de nombreuses études au cours des dernières décennies. Parmi ces travaux, on peut citer l’étude de Lytle *et al.* [117], dont le pré-seuil a servi à étudier l’environnement chimique de l’or, du platine et de l’iridium. Les variations dans les intégrales de ces structures, témoins elles aussi d’états vacants dans la bande $-d$ de ces éléments ont notamment permis de différencier les métaux purs des composés chimiques. Une autre étude concerne le flanc K du titane et différents de ses composés, où la structure de pré-seuil permet de remonter à la température. Ce travail reste limité à des températures < 1000 K [118].

On reporte sur la Figure 3.35 les évolutions des intégrales des structures de pré-seuils pour tous les calculs de spectres XANES ab-initio réalisés dans ce travail de thèse.

Pour des températures supérieures à $\sim 0,25$ eV, l’évolution du pré-seuil demeure quasiment linéaire avec la température électronique T_e . Pour de plus faibles excitations thermiques, le nombre d’électrons de la bande $3d$ à avoir été promu vers des états au delà du potentiel chimique $\mu(T_e)$ étant très faible voire inexistant, le pré-seuil n’est pas très important et difficile à évaluer.

Comme on l’a vu, pour une même température, les pré-seuils ne sont pas équivalents pour les différentes densités étudiées du fait de changements dans la structure électronique de la bande $3d$. Plus précisément, nous avons vu plus haut que les disparités entre les cas à la densité du solide ρ_0 et la densité du liquide $\rho_{liquide}$ étaient négligeables, et qu’elles commençaient à être notables dans le cas « détendu » à $\rho = 6$ g.cm $^{-3}$. Toutefois, l’écart sur les intégrales des pré-seuils reste relativement faible entre les différents cas, même pour des températures importantes. Le même constat s’applique aux différentes conditions de couples

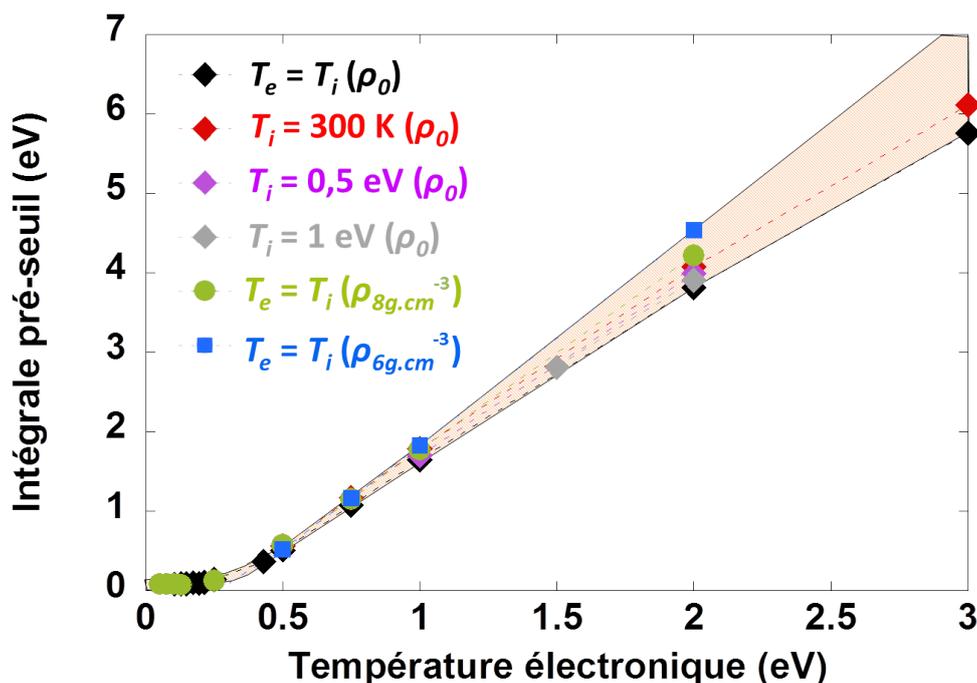


Figure 3.35 – Relation entre l’intégrale du pré-seuil et la température électronique T_e pour différentes conditions explicitées dans le graphique (densité et équilibre thermique).

(T_e, T_i) pour une densité donnée ρ .

Par un ajustement au moyen d’une fonction adéquate de la relation entre intégrale du pré-seuil et T_e , il nous est par conséquent possible de définir un outil capable d’attribuer directement une température électronique T_e aux spectres expérimentaux. Ce point se révèle être d’un intérêt majeur pour l’exploitation de nos données expérimentales.

3.7 Evolution de la structure électronique en fort déséquilibre thermique

Le chauffage de fins échantillons de cuivre par un laser sub-ps engendre aux premiers instants un système où seuls les électrons sont chauds (typiquement quelques eV dans nos expériences), alors que les ions restent froids. Dans de telles situations de déséquilibre thermique entre les électrons et les ions, la structure électronique peut subir de fortes modifications pouvant impacter les propriétés du réseau cristallin.

Des calculs de dynamique moléculaire quantique [17] effectués sur l’or ont montré que sa bande $5d$ était considérablement décalée vers les basses énergies et que celle-ci voyait sa largeur rétrécir lorsque les électrons avaient atteint une température de 6 eV alors que les ions étaient restés à 300 K. Les calculs de spectres de phonons correspondant à cette situation avaient mis en évidence un renforcement du réseau cristallin, dont l’origine se trouverait être les changements dans la structure électronique et qui modifient les valeurs de l’écrantage et des potentiels interatomiques.

Le cuivre est un métal noble tout comme l’or et pourrait présenter le même type de

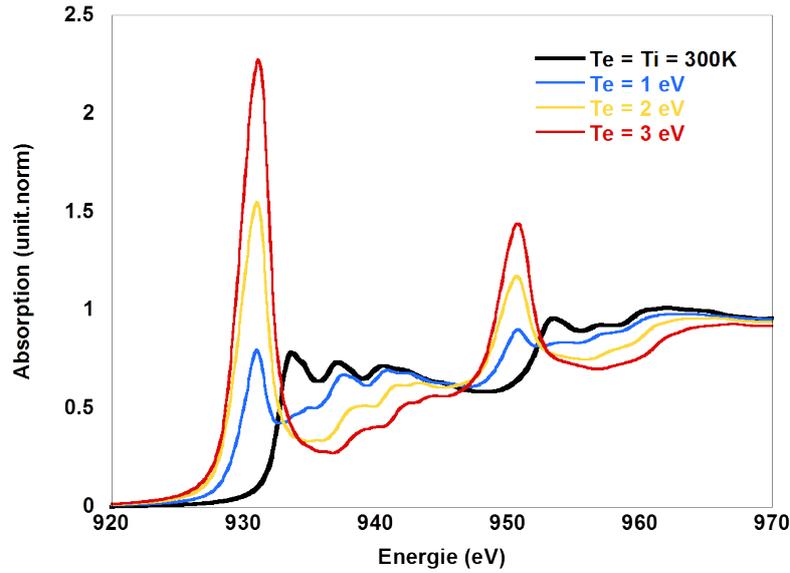


Figure 3.36 – Comparaison des spectres XANES pour une même température ionique $T_i = 300$ K et différentes températures électroniques $T_e \gg T_i = 300$ K.

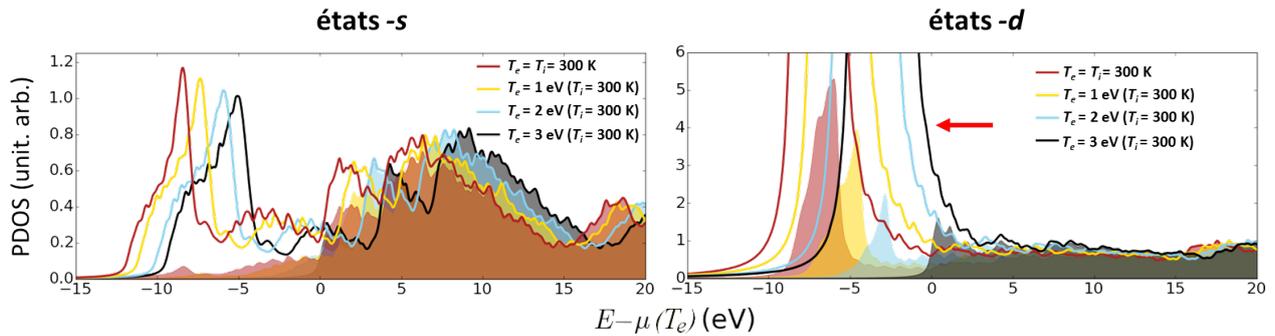


Figure 3.37 – PDOS sur les états $-s$ (gauche) et $-d$ (droite) dans des cas de très fort déséquilibre thermique où $T_e \gg T_i = 300$ K et à la densité du solide ρ_0 .

comportement. Nous nous intéressons dans cette partie aux changements dans la structure électronique du cuivre pour des cas de fort déséquilibre thermique $T_e \gg T_i = 300$ K. Des spectres XANES calculés dans ces conditions font l'objet de la Figure 3.36. Dans ces cas en fort déséquilibre thermique, il devient difficile de distinguer les modulations post-seuil des spectres XANES, qui sont pourtant toujours présentes pour ces conditions où $T_i = 300$ K. Leur persistance est bien visible sur les DOS projetées sur les états $-s$ et $-d$, qui sont reportées sur la Figure 3.37. Comme on peut le voir sur cette figure, pour des températures électroniques très élevées, de nombreux électrons de la bande $3d$ viennent occuper les états au delà du potentiel chimique $\mu(T_e)$, ce qui donne lieu à une absorption plus faible. On constate de plus un décalage important de la bande $3d$ (à noter que ces dernières sont ici représentées en fonction de $E - \mu(T_e)$).

Enfin, on peut s'intéresser de plus près aux différences dans la structure électronique et donc sur les spectres XANES dans des cas hors de l'équilibre thermique ($T_e \gg T_i = 300$ K) et équilibrés ($T_e = T_i$). La Figure 3.38 présente les DOS pour ces deux conditions et pour des températures électroniques T_e de 1, 2 et 3 eV. On constate que les DOS se décalent vers

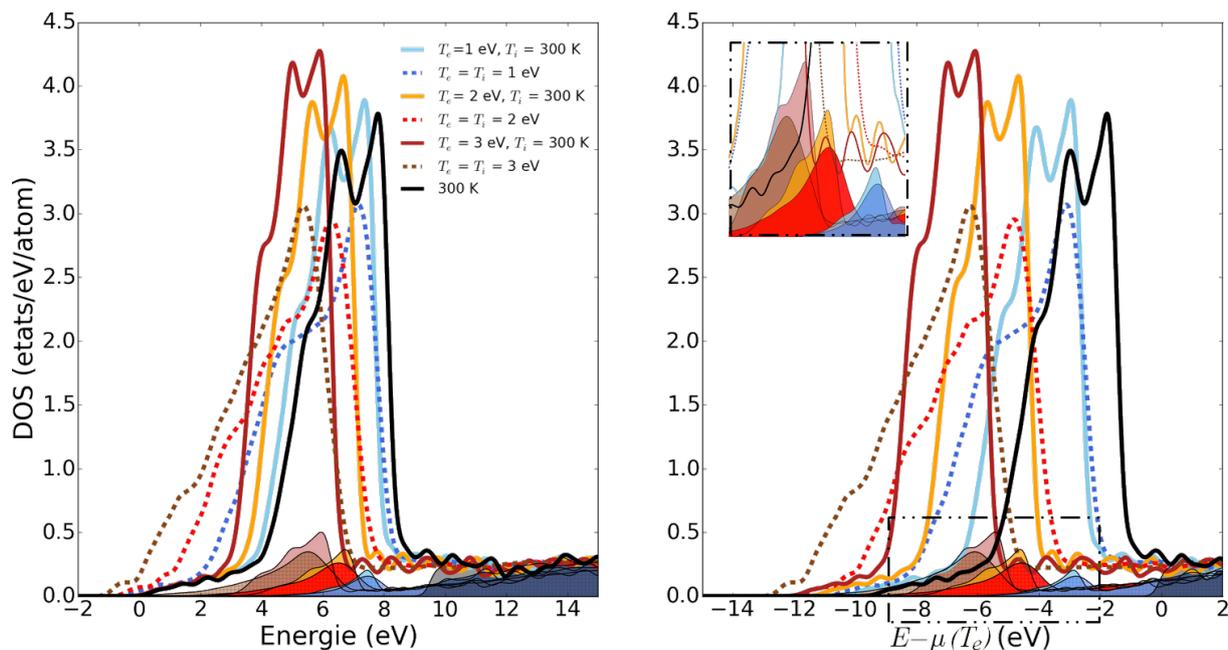


Figure 3.38 – Comparaisons des DOS et des spectres XANES pour une même température électronique dans des cas à l'équilibre thermique $T_e = T_i$ ou $T_e \gg T_i = 300$ K en fonction de l'énergie. Tous les calculs sont effectués à la densité du solide $\rho = \rho_0$. Les zones colorées correspondent aux états électroniques inoccupés.

	$T_e = T_i = 300$ K	$T_e = T_i = 1$ eV	$T_e = 1$ eV, $T_i = 300$ K	$T_e = T_i = 2$ eV	$T_e = 2$ eV, $T_i = 300$ K	$T_e = T_i = 3$ eV	$T_e = 3$ eV, $T_i = 300$ K
Décalage bande 3d (eV)	0	- 0,67	- 0,45	- 1,47	- 1,15	- 2,41	- 1,92
$\mu(T_e)$ (eV)	9,58	10,27	10,32	11,09	11,34	11,61	11,98
$\Delta E_{\rho, T_e, T_i}$ (eV)	0	-0,48	-0,48	-1,35	-1,35	-2,30	-2,30

Tableau 3.3 – Valeurs des décalages de la DOS (estimés au bord droit de la bande 3d), des potentiels chimiques $\mu(T_e)$ et des décalages de la position en énergie de l'orbitale 2p $\Delta E_{\rho, T_e, T_i}$ dans des cas de fort déséquilibre et à l'équilibre thermique. Ces décalages sont exprimés ici de manière relative au cas froid à $(\rho_0, T_e = T_i = 300$ K). La densité est celle du solide ρ_0 pour tous les cas présentés.

les basses énergies avec T_e , et dans les mêmes proportions pour les cas à l'équilibre ou hors de l'équilibre thermique. Le décalage maximum ici est de ~ 2 eV entre la DOS à $T_e = 3$ eV et celle du cuivre froid à $T_e = T_i = 300$ K. De la même manière que dans la partie 3.5.2, les valeurs des décalages de la DOS (estimées au bord droit de la bande 3d), des potentiels chimiques $\mu(T_e)$ et des décalages de la position en énergie de l'orbitale 2p concernant ces calculs sont résumées dans le Tableau 3.3.

La hausse de la température induit ici aussi un décalage de la bande 3d vers les basses énergies. Contrairement à ce que nous avons observé pour la densité, le potentiel chimique $\mu(T_e)$ augmente avec la température. En effet, quand T_e augmente, des électrons d'énergie $E \leq \mu(T_e)$ sont promus vers des états au-delà de $\mu(T_e)$. Pour assurer la conservation des électrons, $\mu(T_e)$ doit par conséquent augmenter. Bien que la valeur de $\mu(T_e)$ devienne plus importante et s'éloigne de la bande 3d avec la température comme on peut le voir à droite de la Figure 3.38, l'élargissement de la distribution de Fermi-Dirac mène à chaque fois au dépeuplement d'états de cette bande 3d. On a donc ici systématiquement une structure de pré-seuil, et ce pour toutes la gamme de températures étudiée.

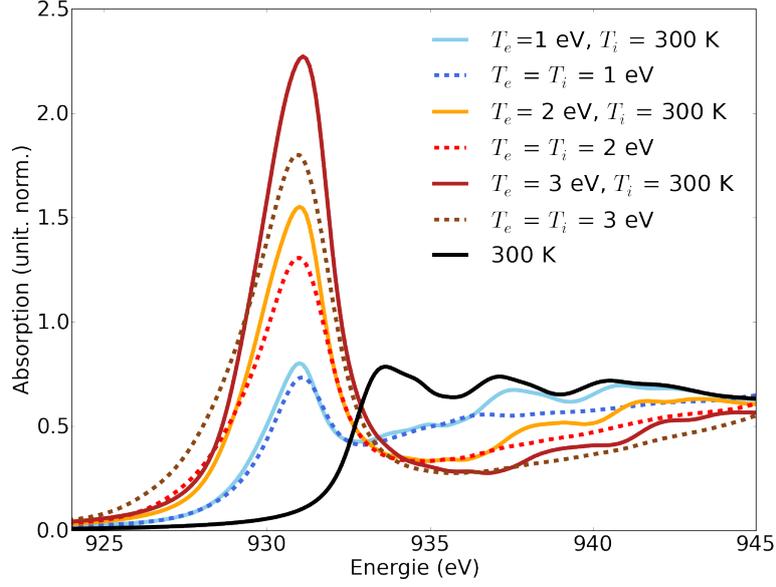


Figure 3.39 – Comparaisons des spectres XANES pour une même température électronique à $T_e = T_i$ ou $T_e \gg T_i = 300\text{K}$

De plus, l'orbitale $2p$ se rapproche du noyau avec la hausse de T_e , ce qui va dans le même sens que le décalage de la DOS. Puisque dans chaque cas ces deux décalages sont quasiment équivalents, aucun décalage des spectres XANES n'aura lieu. Ces derniers sont reportés sur la Figure 3.39 et on constate en effet que la position du pré-seuil reste inchangée.

De plus, la DOS plus structurée et affinée dans les cas hors de l'équilibre thermique où $T_i = 300\text{ K}$ donne lieu à des pré-seuils plus intenses que lorsque les ions sont chauds (à l'équilibre thermique $T_e = T_i$) et que la DOS s'élargit dès que l'état liquide est atteint.

3.8 Calcul de la capacité calorifique électronique C_e à partir des DOS

Il est possible de déduire de nombreuses propriétés des matériaux à partir de leurs structures électroniques. La capacité calorifique électronique $C_e(T_e)$ en fait partie. Ce paramètre se définit comme la quantité d'énergie à apporter à un système pour augmenter sa température de 1 K. C'est donc une grandeur primordiale dès lors que l'on s'intéresse au dépôt d'énergie dans un matériau, ce qui est le cas dans l'étude de l'interaction d'un laser ultra-court avec la matière.

Pour une densité donnée, $C_e(T_e)$ s'exprime comme :

$$C_e(T_e) = \frac{\partial E_i}{\partial T_e} = \frac{\partial}{\partial T_e} \int_{-\infty}^{+\infty} f(E, \mu, T_e) g(E, \mu, T_e) dE \quad (3.13)$$

Le développement de cette expression donne

$$C_e(T_e) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f(E, \mu, T_e)}{\partial T_e} g(E, \mu, T_e) dE + \int_{-\infty}^{+\infty} f(E, \mu, T_e) \frac{\partial g(E, \mu, T_e)}{\partial T_e} dE \quad (3.14)$$

Dans cette expression, le terme $\frac{\partial g(E, \mu, T_e)}{\partial T_e} dE$ requiert la possession d'un nombre conséquent de DOS à différentes températures T_e pour être en mesure de reconstruire le comportement,

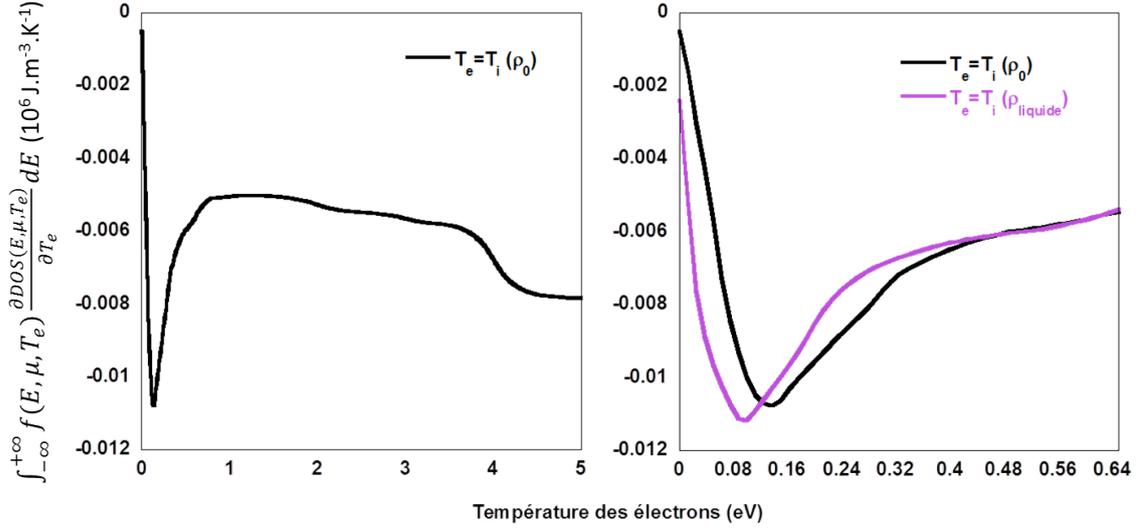


Figure 3.40 – *Gauche* : Calcul du terme $\int_{-\infty}^{+\infty} f(E, \mu, T_e) \frac{\partial g(E, \mu, T_e)}{\partial T_e} dE$ intervenant dans l’expression de $C_e(T_e)$ pour des conditions équilibrées $T_e = T_i = T$ et à la densité du solide ρ_0 . *Droite* : Zoom pour de faibles valeurs de $T_e = T_i = T$ afin de distinguer les variations à la densité du solide ρ_0 et à la densité du liquide ρ_{liquide} .

à une énergie donnée, de la **DOS** avec la température des électrons.

Dans les travaux de la référence [22], Lin *et al.* font l’hypothèse de $T_i = 0$ K, et d’une **DOS** constante par rapport à la température électronique T_e . Cette supposition leur permet de considérer que $\frac{\partial g(E, \mu, T_e = 0K)}{\partial T_e} = 0$ pour le calcul de $C_e(T_e)$.

Cependant, comme on peut le voir sur la Figure 3.40, les faibles valeurs du terme de droite dans 3.14 calculées pour les **DOS** à $\rho = \rho_0$, ρ_{liquide} et $T_e = T_i$ n’auront vraisemblablement pas un grand impact sur la valeur finale de $C_e(T_e)$, surtout aux hautes températures où $C_e(T_e) > 1.10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$.

Sur cette figure, on peut remarquer une brusque variation à $T_e = T_i = T \sim 0,15$ eV pour ρ_0 et $T_e = T_i = T \sim 0,09$ eV pour ρ_{liquide} en raison du changement dans la structure électronique après le passage de l’état solide à celui du liquide.

Ainsi, pour chaque **DOS** à l’état (ρ, T_e, T_i) , il est possible de déterminer le $C_e(T_e)$ correspondant par 3.14. Les résultats obtenus à partir des **DOS** du cuivre déterminées par les calculs de **QMD** présentés dans ce chapitre font l’objet de la Figure 3.41.

Ces calculs sont comparés à ceux de Lin *et al.* [22] où la tendance de l’évolution de C_e avec T_e est globalement semblable malgré de légères déviations. La considération de **DOS** dépendant de la température et de la densité, et non du seul cas froid à ρ_0 n’a par conséquent pas d’influence majeure dans ce cas, sauf dans le cas détendu à $\rho = 6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ où les valeurs sont plus élevées que celles de Lin *et al.*

Il est aussi possible de comparer ces valeurs à celles de Bévillon *et al.* [28] où ce sont les influences de la fonctionnelle d’échange et de corrélation et du nombre d’électrons libres par atome considérés qui avait été caractérisées. Les résultats de cette étude présentés dans l’encart de la Figure 3.41 montrent aussi des valeurs cohérentes avec celles de Lin *et al.* pour

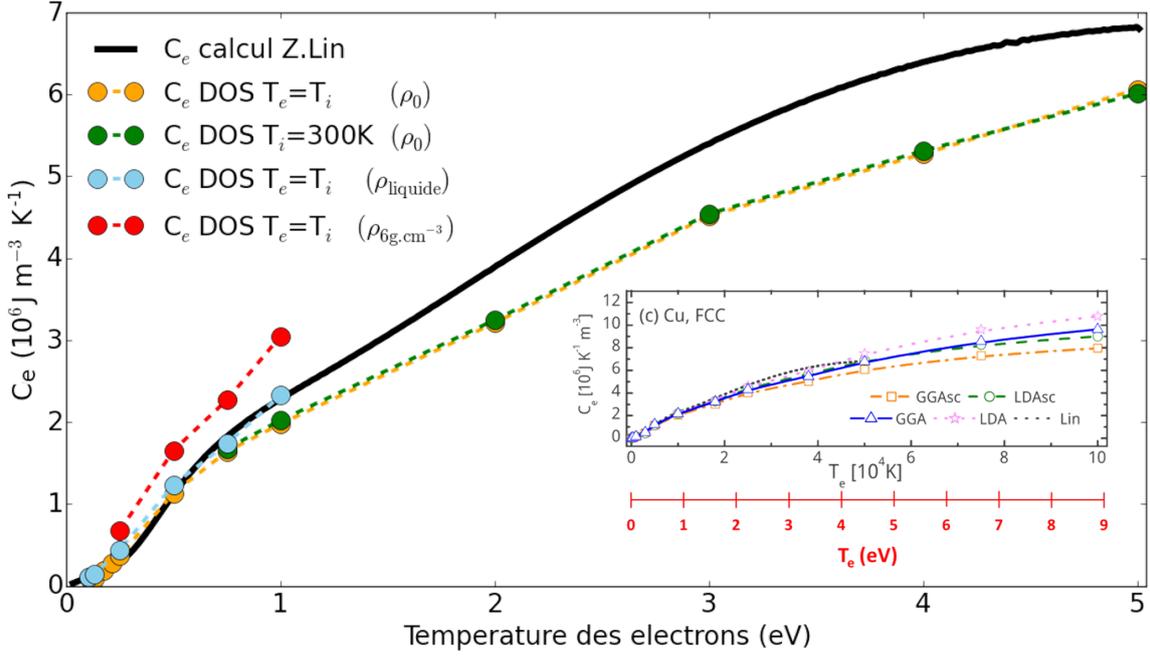


Figure 3.41 – Capacité calorifique électronique $C_e(T_e)$ calculée à partir des DOS issues des simulations. L’encart en bas à droite est issu de [28].

toutes les fonctionnelles utilisées, voire un peu plus faibles pour $T_e \leq 5$ eV comme c’est notre cas à la densité du solide ρ_0 .

3.9 Gamme de densités et températures simulées

On a vu que les calculs de spectroscopie XANES ab-initio aux flancs $L3$ et $L2$ du cuivre amènent de très nombreuses informations et une compréhension fine des modifications dans les structures électroniques et ioniques avec les changements de température et de densité. Ceci a été rendu possible par l’opportunité d’avoir pu simuler une multitude de configurations thermodynamiques (ρ, T_e, T_i) précises, et donc d’avoir été à même d’étudier finement les influences de la densité ρ et de la température des électrons et des ions T_e et T_i sur les spectres d’absorption XANES.

On présente sur la Figure 3.42 ci-dessous l’ensemble des conditions simulées par la dynamique moléculaire quantique dans le cadre de ce travail. Ces simulations sont très longues, et l’ensemble des calculs effectués et résumés sur la Figure 3.42 représente environ une dizaine de millions d’heures de calculs, ce qui est réalisable uniquement par un accès à des supercalculateurs.

Le but de cette étude par calculs ab-initio reste de couvrir le domaine des densités et températures atteint lors des différentes expériences de spectroscopie XANES résolues en temps, c’est-à-dire les états rencontrés par un échantillon de cuivre de 80 nm chauffé par laser optique ultra-court. Les températures électroniques maximales atteintes restent de l’ordre de quelques eV, et sont inférieures à 5 eV. Concernant les densités, c’est en sondant des états aux temps longs que l’on a affaire à la détente hydrodynamique et donc des densités de cuivre moindres.

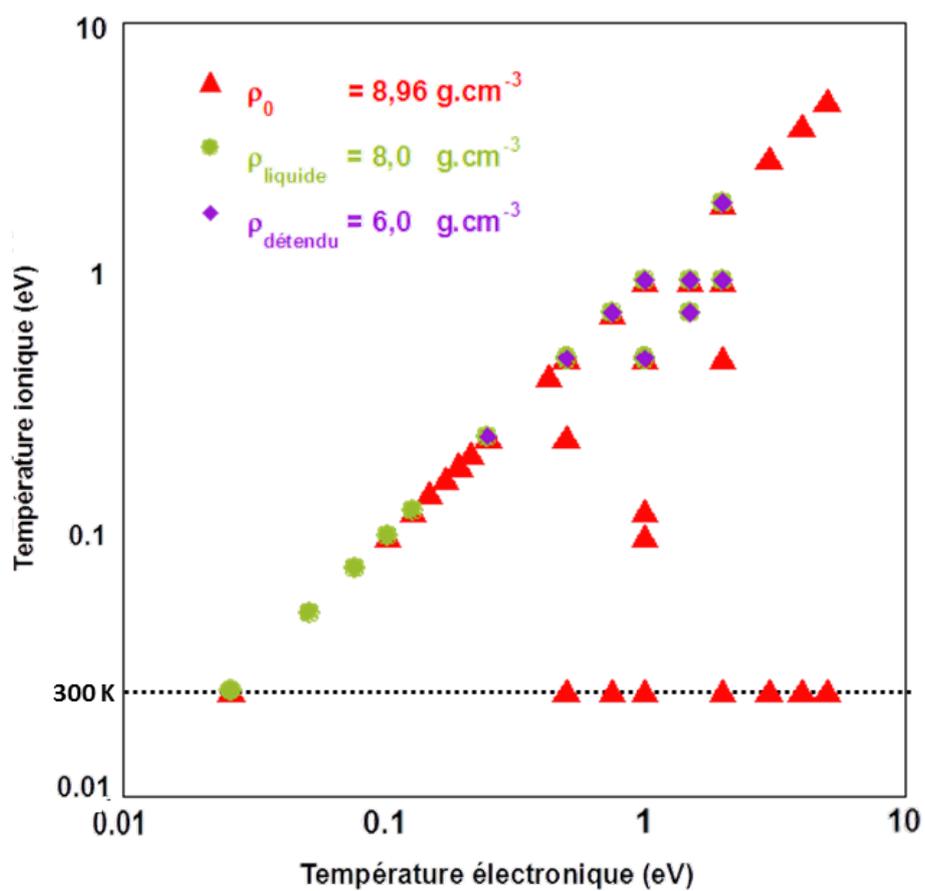


Figure 3.42 – Résumé des conditions thermodynamiques (ρ, T_e, T_i) simulées par la dynamique moléculaire quantique.

Station et techniques expérimentales pour les expériences de XANES résolues en temps

4.1	Dispositif expérimental	103
4.1.1	Le laser ECLIPSE	103
4.1.2	Les deux enceintes expérimentales	103
4.1.3	Deux polycapillaires pour le transport des photons X	106
4.1.4	Les spectromètres	109
4.1.5	Nombre de comptes collectés par les spectromètres et nombre de photons émis	111
4.2	Synchronisation temporelle et superposition spatiale	112
4.2.1	Synchronisation temporelle	112
4.2.2	Superposition spatiale	113
4.3	Procédure d'obtention de spectres XANES	116
4.3.1	Démarche calculatoire	117
4.3.2	Séries réalisées dans le cas de spectres avec chauffage	117
4.3.3	Incertitude engendrée : barres d'erreurs des spectres expérimentaux	118
4.3.4	Illustration : spectre XANES expérimental du cuivre froid	119

LES expériences de spectroscopie XANES résolues en temps réalisées dans le cadre de cette thèse se basent sur un schéma traditionnel dit « pompe-sonde ». Dans ce dernier, un échantillon de matière chauffé par une impulsion appelée « pompe » est caractérisée par la seconde impulsion « sonde ». Cette sonde est dans notre cas une impulsion de rayonnement X.

Plusieurs types d'installation sont aujourd'hui capables de délivrer des impulsions de photons X de durée ps voire sub-ps à des taux de répétition élevés. On retrouve parmi celles-ci les synchrotrons, qui fournissent des impulsions de photons brillantes et sur une large gamme spectrale (de l'infrarouge aux rayons X). Les sources synchrotrons restent aujourd'hui un outil incontournable pour de nombreuses études, principalement dans les domaines de la chimie et de la physique fondamentale. Initialement limitées à des résolutions temporelles de quelques dizaines de ps du fait de la durée du paquet d'électrons accélérés, l'apparition de la méthode du *femto-slicing* a ouvert les portes à des durées sub-ps pour l'étude des phénomènes ultra-rapides [119]. Les sources X-FEL restent toutefois les plus attractives en vue du nombre de photons/tir et de la durée d'impulsion de seulement quelques femtosecondes. Elles procurent un rayonnement X étroit spectralement (pouvant atteindre jusqu'à $\sim 20\text{-}30$ eV FWHM) et qui de plus est de nature stochastique du fait de l'effet IP. Enfin, les expériences pompe-sonde peuvent être mises en place sur des installations dites « de table », comme c'est le cas dans notre étude. Par « de table », on entend installées dans des laboratoires et des salles d'expériences qui restent des infrastructures à taille humaine, en opposition aux synchrotrons ou X-FEL qui peuvent atteindre plusieurs kilomètres de long. De plus, les synchrotrons et X-FEL sont de très grandes installations, peu nombreuses et très demandées, et le temps de faisceau accessible est donc limité. On retrouve aujourd'hui dans les laboratoires de nombreux dispositifs dits « de table », qui permettent ainsi des utilisations fréquentes.

Les mesures d'absorption XANES dans le régime WDM sont exigeantes suivant plusieurs aspects. Le rapport signal sur bruit en fait partie, et il doit être le plus important possible pour tirer profit des structures fines des spectres d'absorption. Avec les sources de lumière de quatrième génération comme les X-FEL, la brillance peut être suffisante pour obtenir des spectres en un seul tir. Toutefois, l'intensité de l'émission X employée dans notre cas n'est pas suffisante et quelques centaines de tirs sont nécessaires pour la production de données exploitables. Il est alors primordial de travailler avec une source X stable tir-à-tir pour assurer une reproductibilité satisfaisante. Les fluences de chauffage appliquées à l'échantillon dans le régime WDM étant supérieures à sa fluence d'ablation, celui-ci doit être translaté entre chaque tir vers une zone non détruite. Ce sont ces aspects, associés au fait de travailler à des échelles de temps et d'espace très réduites qui rendent notamment les mesures complexes.

Afin de les mener à bien et de manière la plus efficace possible, une station expérimentale permanente dédiée aux mesures de XANES résolues en temps a été installée il y a quelques années au laboratoire CELIA [120]. Celle-ci a été imaginée pour répondre au mieux aux exigences citées ci-dessus, et base son efficacité sur le couplage d'une source X brillante et stable, une ligne de transport des photons X à haute transmission en association avec un couple de spectromètres à haute résolution. On se propose dans ce chapitre de décrire ce

dispositif expérimental, ainsi que les techniques utilisées pour mener à bien nos expériences.

4.1 Dispositif expérimental

4.1.1 Le laser ECLIPSE

La station expérimentale **XANES** est reliée au laser ECLIPSE du laboratoire **CELIA**. Le laser ECLIPSE est un laser Ti:Sa, de longueur d'onde centrale 800 nm. Il délivre des impulsions à un taux de répétition de 10 Hz et à des énergies pouvant atteindre 150 mJ. Dans ces conditions, les durées d'impulsions peuvent descendre jusqu'à ~ 30 fs FWHM.

Le laser est ensuite envoyé dans la salle expérimentale « ECLIPSE 3 » jusqu'à la station **XANES**, composée principalement de deux enceintes circulaires. Le chemin optique à partir de l'entrée de la salle expérimentale est représenté sur la Figure 4.1, où les zones grisées correspondent à des zones de propagation sous vide.

L'impulsion est scindée en deux impulsions synchronisées pompe (en rouge sur la figure) et sonde (en vert) par une lame séparatrice. La nature de la lame séparatrice est adaptée suivant le degré de chauffage désiré, tout en gardant assez d'énergie sur la voie sonde pour obtenir un nombre de photons X suffisant. Les durées des impulsions sont ensuite modifiées sur une plage couvrant des durées de ~ 30 fs à 10 ps après leur passage dans deux compresseurs optiques distincts. Dans le cadre des mesures résolues en temps, le délai entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde est contrôlé par une ligne à retard motorisée composée d'un ensemble de deux miroirs par lesquels on peut allonger ou réduire le chemin optique de l'impulsion pompe. Cette dernière est enfin envoyée vers la seconde enceinte **XANES**, alors que l'impulsion sonde est dirigée sous vide vers la première enceinte **XANES**.

4.1.2 Les deux enceintes expérimentales

Cette station expérimentale pour les mesures de spectroscopie **XANES** résolues en temps se compose de deux enceintes de diamètre $\phi = 65$ cm dont les centres sont distants approximativement d'un mètre.

La première enceinte que l'on notera par la suite « **XANES #1** » accueille l'impulsion sonde, la plus énergétique. Son interaction avec une cible de matière, dite cible de conversion X, positionnée à l'emplacement « Source X » de la Figure 4.2 engendre un plasma dense et chaud dont le rayonnement dans le domaine des X sera utilisé comme source de rayonnement dans l'expérience pompe-sonde. La seconde enceinte « **XANES #2** » contient notamment l'échantillon de cuivre qui est porté dans des conditions extrêmes de pression et de température par l'impulsion pompe ultra-courte.

Ces deux enceintes sont reliées entre elles par un tube. Les photons X y sont transportés par des polycapillaires de leur point de genèse jusqu'à l'échantillon.

Première enceinte **XANES#1**

Les éléments optiques qui constituent cette première enceinte sont présentés sur la Figure 4.2. On y retrouve principalement un miroir et une lentille de focalisation semi-convexe, donnant lieu à une tache de $\sim 15 \mu\text{m}$ FWHM sur la cible de conversion X. La propagation de la lumière dans cette lentille pour des durées ≤ 200 fs induit des effets non-linéaires, ce qui limite la brièveté de l'impulsion sonde. On verra dans le prochain chapitre que cet effet

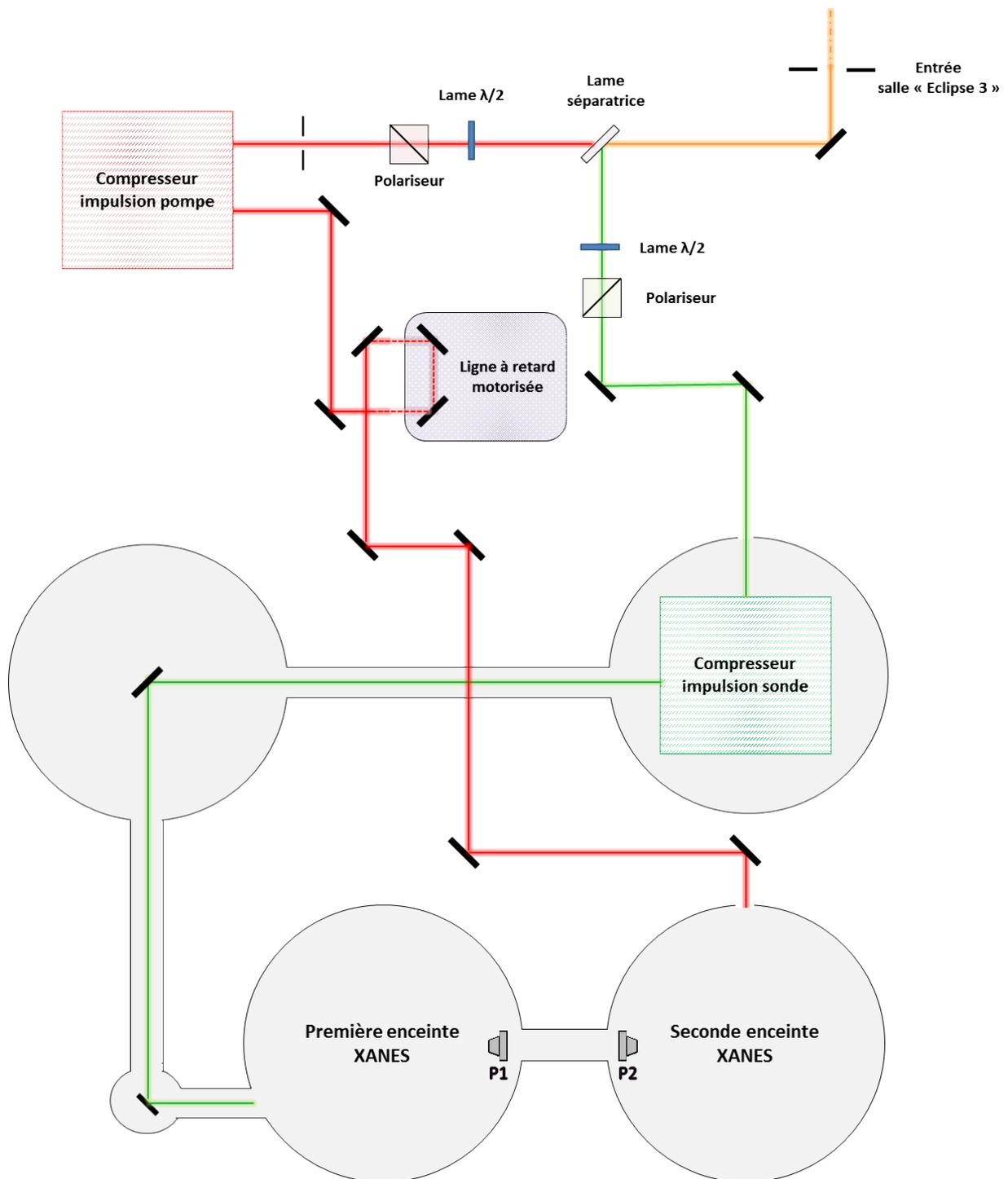


Figure 4.1 – Chemin optique du laser de l'entrée de la salle ECLIPSE 3 à la station XANES.

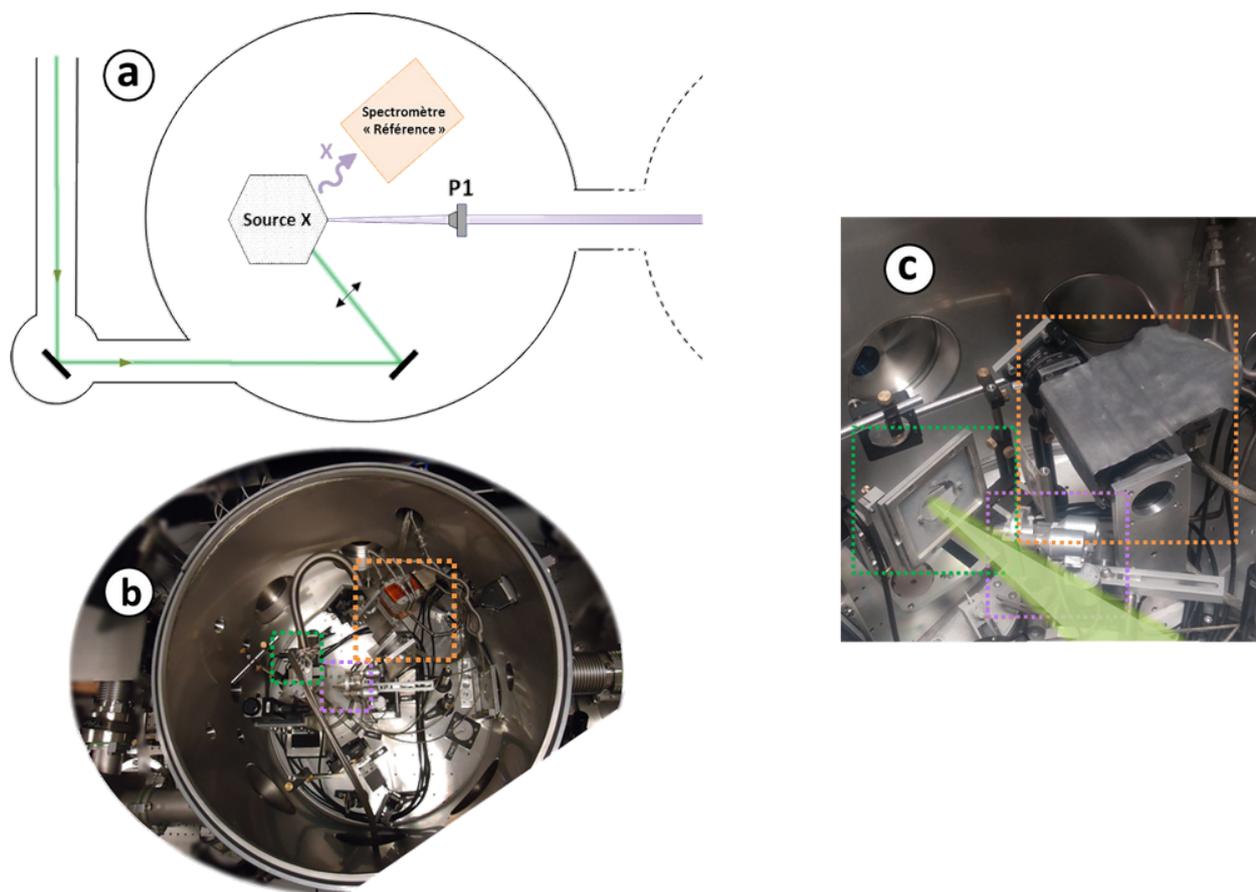


Figure 4.2 – Première enceinte de la station expérimentale XANES vue selon a) un schéma vu de dessus b) photographie dans le cas du dispositif du jet d'agrégats de xénon (cadre vert), le cadre violet désigne le polycapillaire P1 et le cadre orange le spectromètre Sp1 c) photographie à l'intérieur de l'enceinte dans le cas du dispositif de la cible solide de CsI (encadrée en vert), les cadres violet et orange désignent eux aussi P1 et Sp1.

n'est pas limitant pour l'optimisation du rayonnement X que l'on crée dans nos travaux. Elle contient aussi la cible de conversion X avec laquelle l'impulsion sonde interagit, et un spectromètre, orienté à 90° du laser et situé à ~ 30 cm de la cible. Ce spectromètre, présenté dans un paragraphe qui suit est dit « de référence » et enregistre le spectre de l'émission X créée. Néanmoins, les mesures qu'il renvoie ne sont parfois pas exploitables du fait d'un bruit (points chauds) très important induit par un rayonnement conséquent de photons très énergétiques, ce qui a été le cas dans la première expérience de XANES impliquant la cible solide de CsI.

Le rayonnement X émanant de la cible, isotropique sur 4π sr (moyennant des effets de réabsorption par la cible), est ensuite collecté et collimaté par le polycapillaire P1. Une description plus détaillée des polycapillaires est proposée dans la partie 4.1.3. Les considérations géométriques concernant l'arrangement précis entre l'impulsion sonde et la cible de conversion X (ainsi que la nature de cette cible) seront abordées dans le chapitre suivant.

La transmission de la ligne de lumière de l'entrée de la salle expérimentale à XANES#1 est environ de $\sim 60\%$ pour le faisceau sonde. Elle est essentiellement limitée par la réflectivité imparfaite des réseaux du compresseur optique.

Seconde enceinte XANES#2

La seconde enceinte contient l'échantillon qui est chauffé par l'impulsion pompe sub-ps avec un angle d'incidence de 30° , et sondé par les photons X. Elle est présentée sur la Figure 4.3.

Une lentille de focale $f = 500$ mm, présente dans cette enceinte, image un diaphragme de diamètre $\phi = 12,5$ mm situé à ~ 10 mètres en amont afin d'obtenir sur l'échantillon un faisceau pompe au profil *top-hat* de ~ 1 mm de diamètre.

Les photons X en provenance de l'enceinte XANES#1 ayant sondé l'échantillon sont mesurés sur un autre spectromètre, identique au premier (référence).

Dans les expériences effectuées sur cette station au laboratoire CELIA, la durée de l'impulsion pompe est toujours fixée à 300 fs. Pour les séries de mesure visant à obtenir un spectre XANES en conditions ambiantes et donc non chauffé, cette impulsion pompe est bloquée au niveau de l'entrée de XANES#2.

Un système d'imagerie de l'impulsion de chauffage a aussi été installé dans cette enceinte pour superposer spatialement les impulsions pompe et sonde sur le plan de l'échantillon avant les mesures. Il nous a de plus permis de contrôler pendant les tirs que la position spatiale du faisceau de chauffage était stable dans le plan de l'échantillon malgré la mise en mouvement rapide de la cible par les moteurs.

Les échantillons de cuivre Deux sortes d'échantillons fins de cuivre ont été utilisés dans nos expériences. La première série consiste en une feuille de polypropylène (référéncée comme « PP » sur les figures) d'épaisseur $4 \mu\text{m}$, tendue dans un cadre de dimensions $\sim 90 \times 30 \text{ mm}^2$. Sur celle-ci, 80 nm de cuivre et 10 nm de carbone (pour éviter tout phénomène d'oxydation) ont été déposés par Michael Störmer du Helmholtz Zentrum Geesthacht (Allemagne). La seconde variété d'échantillons a été réalisée par Martine Millerieux du CEA-DIF. Cette fois, c'est une feuille de $0,9 \mu\text{m}$ de Mylar qui est tendue entre les montures des mêmes cadres des échantillons, où 80 nm de Cu sont déposés par évaporation. On verra à la fin de ce chapitre avec les spectres d'absorption des deux sortes d'échantillons enregistrés en conditions ambiantes que les compositions quelque peu différentes de ces deux types d'échantillons n'influent pas sur les spectres XANES et leurs structures.

Les échantillons placés dans leur cadre sont supportés par un porte-échantillon motorisé selon les directions verticale et horizontale et aussi de manière à ajuster la focalisation par rapport à la normale de l'impulsion sonde. Un schéma du système motorisé ainsi qu'une photographie du porte-échantillon sont proposés sur la Figure 4.4. Comme on peut le voir sur cette figure, le porte-échantillon est conçu pour accueillir deux échantillons à la fois (en haut et en bas).

Sur chaque échantillon, nous avons pu effectuer plus de 1000 tirs lorsqu'il était chauffé par l'impulsion pompe.

Le porte échantillon comporte de plus un trou en son centre de diamètre ~ 1 mm, usiné de telle manière à être situé dans le plan focal de l'échantillon, une fois que celui-ci est en place dans la monture. Ce trou peut alors servir de repère pour effectuer la superposition spatiale entre les impulsions sonde et pompe. On verra dans la partie 4.2.2 que l'on peut aussi procéder à la superposition spatiale en travaillant directement au niveau de l'échantillon.

4.1.3 Deux polycapillaires pour le transport des photons X

Etant donné le large angle solide de l'émission X ($\sim 4\pi$ sr), l'échantillon reste dans les expériences pompe-sonde en général très proche de la cible de conversion et donc de

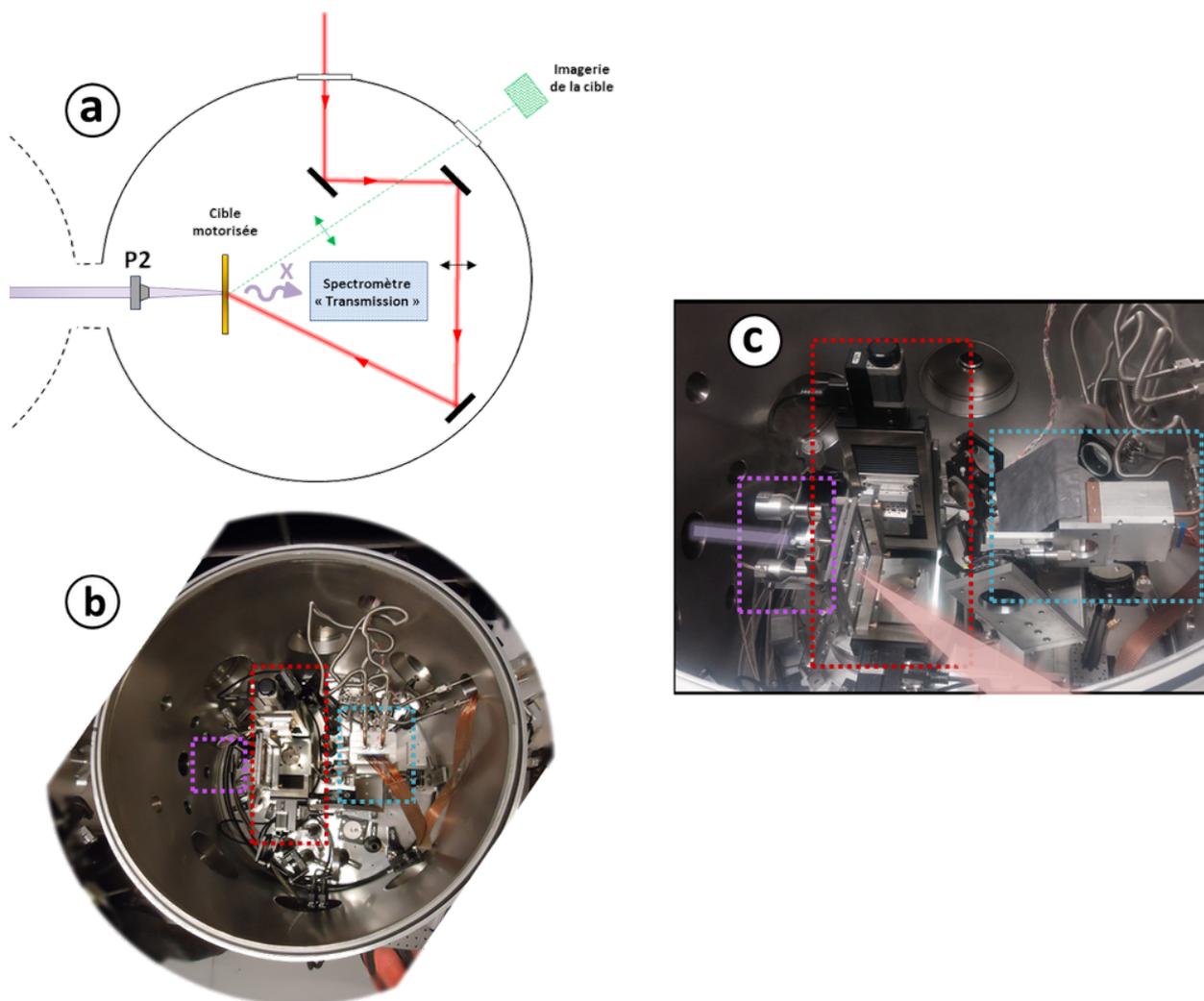


Figure 4.3 – Seconde enceinte de la station expérimentale XANES vue selon *a*) un schéma vu du dessus *b*) photographie vue du dessus, le cadre violet désigne le polycapillaire P2, le cadre marron l'échantillon de cuivre motorisé et le bleu le spectromètre Sp2 *c*) photographie à l'intérieur de l'enceinte, les cadres violet, marron et bleu désignent eux aussi P1, l'échantillon motorisé et Sp2.

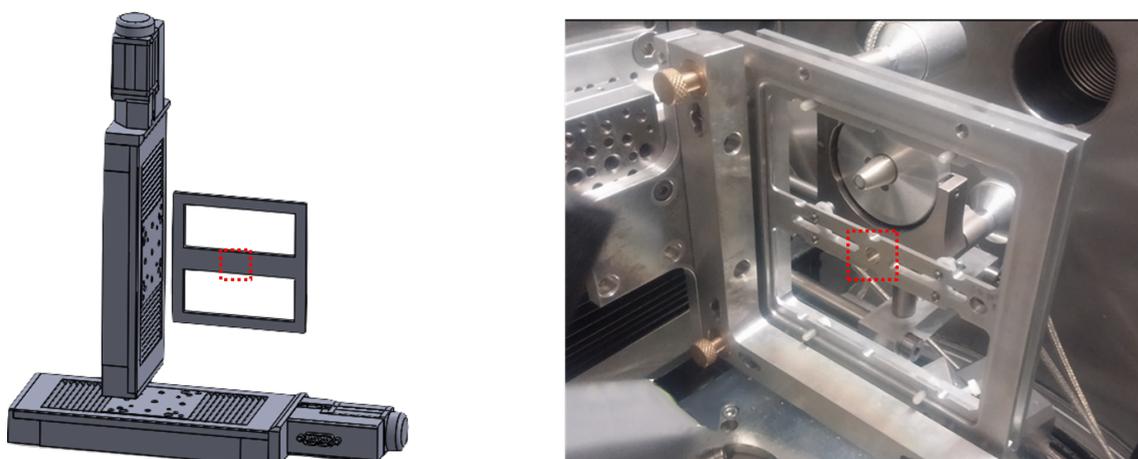


Figure 4.4 – Schéma et photographie du porte-échantillon motorisé. La zone encadrée rouge montre le trou situé dans le plan focal de l'échantillon dont on peut se servir pour superposer spatialement les impulsions pompe et sonde.

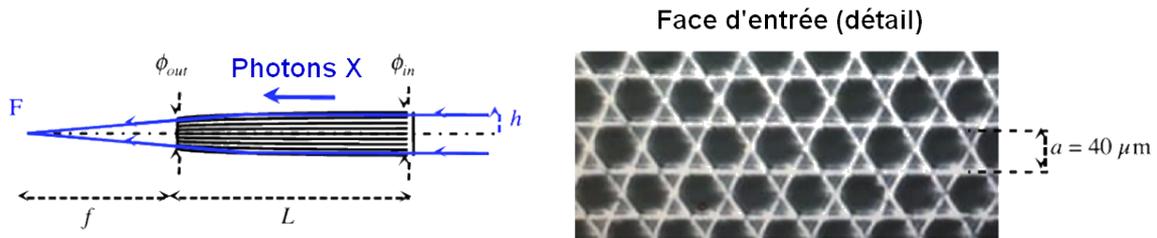


Figure 4.5 – *Gauche* : Schéma de la coupe longitudinale d'un polycapillaire. *Droite* : Photographie de la matrice de capillaires de borosilicates.

l'émission X pour éviter une perte considérable du nombre de photons émis. Néanmoins, avec notre configuration, il est possible de placer l'échantillon de cuivre à ~ 1 mètre de la source, et donc de découpler le dispositif en deux enceintes distinctes : une pour la création du rayonnement X, et une pour l'excitation de l'échantillon. Cette particularité dans la disposition expérimentale est rendue faisable grâce à l'utilisation de polycapillaires comme ligne de transport pour les photons de la première enceinte à la seconde contenant l'échantillon, et aussi comme système de focalisation. C'est un point très important car cela procure une grande flexibilité, que ce soit par exemple pour changer l'échantillon ou la cible de conversion X. De plus, un tel système offre l'opportunité d'effectuer un nombre conséquent d'expériences dans différentes gammes spectrales, sans avoir à repenser tout le dispositif. En effet, on peut envisager dans de telles conditions couvrir une gamme spectrale de $\sim 0,5$ à 4 keV en exploitant le rayonnement X thermique des cibles et en considérant tous les éléments de différents Z disponibles.

Un polycapillaire consiste en une multitude de capillaires de borosilicates creux à sections hexagonales. L'ensemble de ces capillaires forme une matrice de longueur L dont une coupe est proposée sur la Figure 4.5. Avec ce dispositif, des photons collectés à l'entrée du polycapillaire de diamètre ϕ_{in} peuvent émerger à leur sortie (de diamètre ϕ_{out}) en étant focalisés. Les photons X sont réfléchis en incidence rasante (et donc efficacement) sur les parois internes des capillaires. Ils sont ainsi guidés le long de ces capillaires, qui comportent une légère courbure permettant de dévier la trajectoire des photons X. C'est cette courbure qui permet de focaliser les photons X.

Dans notre cas, le but du premier polycapillaire P1 est de collecter la rayonnement X sur un certain angle solide (donné par le diamètre d'entrée ϕ_{in} du polycapillaire P1) puis d'en faire un faisceau collimaté pouvant rejoindre la seconde enceinte avec le moins de pertes possible. L'angle solide de collection de P1 a été estimé dans la référence [120] et vaut $4,2 \cdot 10^{-6}$ sr.

Le polycapillaire P2 est lui orienté dans l'autre sens, de manière à collecter les photons X collimatés en provenance de P1, et à les focaliser sur l'échantillon (avec $f_{P2}=35\text{mm}$). Cette focalisation donne une taille d'impulsion sonde sur l'échantillon $\phi_X = 300 \mu\text{m}$ FWHM.

Les mesures de transmission de cette ligne de transport effectuées dans la référence [120] indiquent une transmission de ~ 15 % dans la gamme d'énergie autour du keV, celle dans laquelle on travaille (voir Figure 4.6). C'est une valeur très satisfaisante qui permet de caractériser cette ligne de transport des photons comme « à haute transmission ».

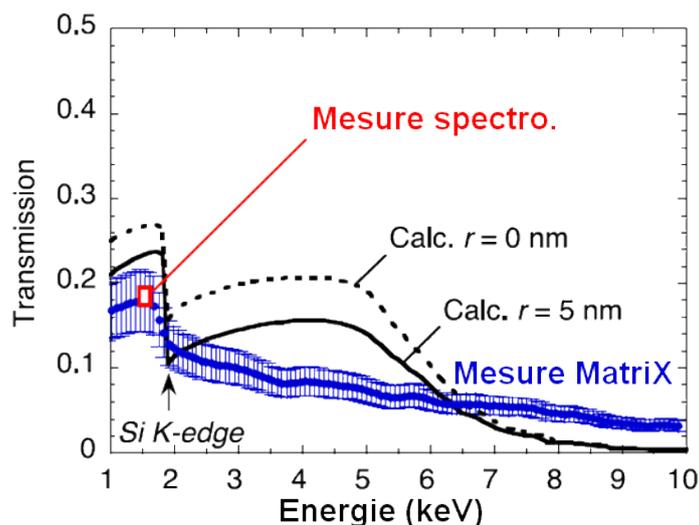


Figure 4.6 – Mesures de transmission des polycapillaires issues de [120].

4.1.4 Les spectromètres

Plusieurs choix s’offrent à nous pour le spectromètre pouvant servir à enregistrer les spectres d’absorption. Les outils les plus répandus et les mieux maîtrisés restent les cristaux et toutes les variantes de géométrie dans lesquelles on peut les utiliser, les réseaux en réflexion ou transmission, ou encore les spectromètres à miroirs multi-couches.

Afin d’avoir la meilleure résolution spectrale, le spectromètre adopté ici et conçu pour couvrir la gamme spectrale d’étude utilise un cristal cylindrique et une caméra CCD X. Leur placement dans l’enceinte expérimentale se fait selon une géométrie particulière que l’on appelle la géométrie de Johann [121].

Géométrie de Johann

La géométrie de Johann permet d’obtenir une résolution spectrale indépendante de la taille de la source X. Pour que celle-ci soit respectée, le cristal et la caméra CCD X doivent être placés sur le cercle de Rowland de rayon $R_{Rowland}$. Cette configuration implique l’usage de cristaux courbés, puisque le rayon du cercle de Rowland doit correspondre à la moitié du rayon de courbure du cristal $R_c = 2 \cdot R_{Rowland}$. De cette manière, la lumière issue de la source X croisant le cercle en un point donné M sera alors réfléchi en un seul autre point M’ sur ce même cercle de Rowland (symétrique du premier par rapport à la normale du cristal). L’angle de réflexion sur le cristal ne dépend que du point M et cet angle est relié à l’énergie du photon X par la relation de Bragg.

Dans cette configuration schématisée sur la Figure 4.7, on obtient alors un spectromètre dont la résolution est indépendante de la taille de la source X (située à une distance D du cristal), et il n’est plus nécessaire de prendre ce facteur en compte pour assurer une bonne résolution spectrale.

Les photons X sont détectés par les caméras CCD X protégées de l’émission directe de la source X par une feuille de plomb de quelques millimètres d’épaisseur. En effet, cette émission X directe amène un bruit conséquent et rend parfois les mesures inexploitables. Une telle feuille peut être aperçue sur la Figure 4.2 (c) où est présentée une vue intérieure de l’enceinte XANES#1.

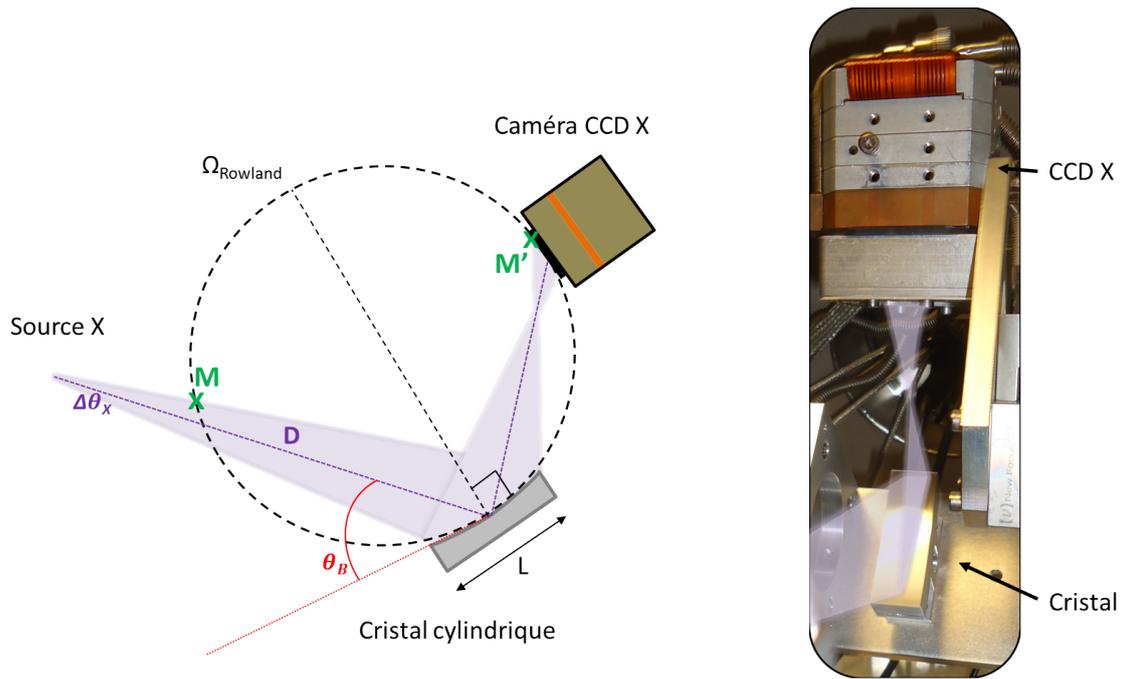


Figure 4.7 – *Gauche* : Représentation schématique du spectromètre (cristal + caméra CCD X) dans la géométrie de Johann. *Droite* : Photographie du spectromètre composé du cristal cylindrique et de la caméra CCD X dans l'enceinte expérimentale.

Les cristaux et la CCD sont de plus montés sur des rotations de manière à ajuster facilement l'angle de Bragg θ_B et donc la gamme spectrale.

Les cristaux

Les cristaux adaptés à l'étude du flanc d'absorption L du cuivre à ~ 930 eV choisis sont deux cristaux cylindriques identiques de RbAP. La distance des plans interatomiques d de ces cristaux vérifie la relation $2d = 26,121$ Å. Ils sont courbés selon un rayon $R_c = 142$ mm dans la dimension spectrale. Les photons X sont réfléchis par le cristal si la relation de Bragg $\sin \theta_B = n\lambda/2d$ est respectée entre leur longueur d'onde λ et l'angle d'incidence θ_B . La géométrie induit une gamme étendue d'angle d'incidence et ainsi une dispersion spatiale des différentes longueurs d'onde sur le détecteur CCD.

Caméra CCD X

Il existe plusieurs outils et appareils capables de détecter le rayonnement X. Les films furent les premiers à être utilisés et restent la solution la moins coûteuse, offrant à la fois une grande sensibilité et une haute résolution spatiale. Ils sont exploitables jusqu'à ~ 100 keV, mais restent à usage unique. On peut aussi utiliser des Image Plate (IP), réutilisables mais de résolution spatiale limitée à ~ 150 μm . Elles impliquent toutefois de devoir ouvrir l'enceinte et donc de rompre le vide entre chaque acquisition pour pouvoir être lues et rafraîchies, ce qui limite beaucoup le taux de répétition.

L'accès à de hauts taux de répétition est rendu possible par les caméras CCD X (*Charge Coupled Device*), qui détectent les photons par lecture électronique. Les acquisitions obte-

nues consistent en une intégration temporelle du signal.

La partie active (le « *chip* ») d'une telle caméra est composée d'une matrice très fine de photodétecteurs de silicium. Ces derniers convertissent les photons incidents en paires d'électrons-trous. Ce processus conduit à la création d'un nuage d'électrons autour du site d'absorption du photon X incident, avec un nombre moyen d'électrons libres égal à $N_e = E_\gamma/\omega$, où E_γ est l'énergie du photon et ω ($= 3,65$ eV ici pour le silicium) est l'énergie nécessaire pour libérer une paire d'électron-trou.

Les modèles de CCD X que l'on utilise sont des PI-MTE (Princeton Instruments). Ce type de caméra CCD est sensible jusqu'à ~ 20 keV. Les deux spectromètres Sp(1) et Sp(2) ne sont pas exactement identiques du fait des caractéristiques des deux caméras CCD X : la CCD(1) a une zone active de 1024×1024 pixels², alors que celle de la CCD(2) fait 1340×1300 pixels². La CCD(1) a des pixels de 24×24 μm^2 , alors que ceux de la CCD(2) ont pour dimensions 20×20 μm^2 .

La résolution spectrale de ces spectromètres (cristal + CCD X) est limitée par la dispersion (imposée par la courbure du cristal de RbAP) et la taille des pixels de la CCD X. En pratique, le plus limitant reste le pouvoir de résolution intrinsèque du cristal, donné par la largeur de sa courbe de réflectivité.

4.1.5 Nombre de comptes collectés par les spectromètres et nombre de photons émis

La caméra CCD X renvoie un signal dont l'unité se mesure en comptes CCD détectés (plus généralement appelés ADU pour « *Analog Digital Unit* »). Pour remonter au nombre absolu de photons émis effectivement par notre source X, plusieurs éléments sont à prendre en compte :

- la réflectivité intégrée du cristal. Pour la déterminer, on se sert de la courbe de réflectivité, dont la largeur est relative à la résolution spectrale du cristal, que l'on intègre angulairement. Pour un cristal de RbAP à un angle de Bragg $\theta_B = 30^\circ$ la réflectivité intégrée a été déterminée par Alexandropoulos [122] à $R_{\text{int}} = 350 \pm 100$ μrad soit $3,5 \cdot 10^{-4}$ rad ;
- la transmission des filtres présents sur le chemin optique des faisceaux. Le rayonnement XUV ou visible est limité sur les caméras CCD par l'installation d'un filtre de béryllium de 8 ± 1 μm (de transmission $T = 0,4$ de 900 à 1000 eV). Suivant les débris créés lors de l'interaction du faisceau sonde avec la cible de conversion X, on ajoute un filtre de polypropylène de 4 μm devant P1 ($T = 0,45$ dans notre gamme spectrale) et devant le cristal de spectromètres Sp(1) et Sp(2) ($T = 0,45$). Ces derniers sont retirés si les débris engendrés peuvent être considérés comme minimes (comme c'est le cas avec les agrégats de xénon) ;
- l'efficacité quantique de la caméra CCD. Elle correspond à la probabilité de détection d'un photon arrivant sur la CCD. On rappelle qu'un photon détecté dépose toute son énergie en paire électron-trou, avec 3,65 eV pour une paire dans le silicium qui est le composant de notre CCD. Pour notre modèle de caméra la valeur de l'efficacité quantique est de $\sim 80\%$ à 900 eV ;
- la valeur du gain de la caméra CCD. Elle définit combien de paires électrons-trous

sont nécessaires pour donner un compte **CCD**. Ainsi, plus le gain est grand, moins un photon détecté donnera de compte **CCD**. Nos 2 caméras sont équivalentes en efficacité quantique, mais le gain de la **CCD(1)** vaut 9 tandis que le gain de la **CCD(2)** est égal à 2. Pour la **CCD(1)**, un photon de 930 eV donne donc $930/(9 \cdot 3,65) \sim 28$ comptes, alors qu'un même photon donnera $930/(2 \cdot 3,65) \sim 127$ comptes sur la **CCD(2)** ;

- les angles de collection des photons par les spectromètres et notamment les cristaux. Pour ces derniers, la réflectivité intégrée des cristaux tient compte de la dimension spectrale et il faut encore estimer l'angle de collection dans la dimension spatiale. Pour le cristal de **XANES#1** où la source est quasi isotrope dans 4π sr, on a $\theta_{\text{spatial}}^{\text{Sp(1)}} = l/D = 20/220 = 91$ mrad où l est la dimension transverse du cristal et D la distance source-cristal. Pour **XANES#2**, la source correspond au faisceau de photons émergeant de P2 et dont la divergence dépend du diamètre ϕ_{out} du polycapillaire P2. Il a été mesuré dans [120] à $\Delta\theta_X = \theta_{\text{spatial}}^{\text{Sp(2)}} = 53 \pm 3$ mrad.

4.2 Synchronisation temporelle et superposition spatiale

Travailler à de telles échelles de temps et d'espace requiert une attention particulière quant à la synchronisation temporelle et la superposition spatiale sur toute la durée des expériences. En effet, la résolution en temps offrant l'accès à l'aspect dynamique du phénomène physique étudié, elle implique une grande rigueur quant à la satisfaction de la synchronisation pour ne pas engendrer d'artefacts dans l'analyse et l'interprétation des résultats. Il est aussi nécessaire de s'assurer que la partie sondée a bien été chauffée et donc de contrôler que les impulsions pompe et sonde sont superposées spatialement.

4.2.1 Synchronisation temporelle

Une bonne synchronisation temporelle signifie que l'on connaît précisément et que l'on contrôle le délai temporel existant entre les impulsions pompe et sonde.

En amont des mesures d'absorption, et dans le but d'obtenir un ordre d'idée de l'écart temporel entre les deux impulsions pour une position de la Ligne à Retard (LR) donnée, on peut se servir d'une caméra à balayage de fente. Un tel appareil permet de situer relativement deux impulsions laser dans le temps. Son principe de fonctionnement est le suivant : la lumière qui arrive sur une photocathode est convertie en électrons, puis une électrode vient les disperser par un champ électrique dont la valeur varie dans le temps. Ces derniers impactent ensuite un écran de phosphore où ils sont convertis en lumière qui est détectée par une caméra. Il en résulte une distribution des électrons caractéristique de leur temps d'arrivée dans l'espace et dans le temps.

Dans la pratique, plusieurs étapes sont nécessaires en amont des mesures. Ces dernières ont pour but de caractériser la synchronisation dans le plan de l'échantillon. Pour le matérialiser, on y met par exemple un bout de plastique. Sur ce plan, les photons X (côté sonde) arrivent au travers des polycapillaires P1 et P2. La cible de conversion X est ensuite remplacée par un miroir, et P1 et P2 sont enlevés du chemin optique. On se retrouve alors avec une impulsion lumineuse qui matérialise le délai des photons X ainsi que la transmission au travers du plastique. Du côté de la pompe, on s'intéresse à la diffusion à ce niveau. On envoie ensuite ces deux impulsions pompe et sonde sur la caméra à balayage de fente (placée le long de l'axe

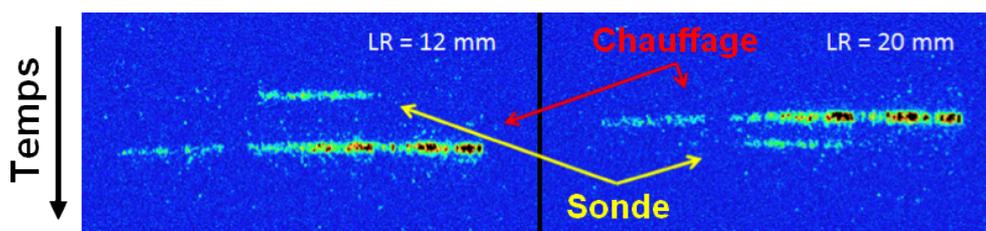


Figure 4.8 – Synchronisation temporelle préliminaire aux mesures de spectres XANES avec la caméra à balayage de fente.

de l'impulsion sonde en sortie de l'enceinte XANES#2) pour une valeur de Ligne à Retard fixée. En réitérant ces mesures pour plusieurs valeurs de la ligne à retard et donc plusieurs délais pompe-sonde, on peut établir pour quelle position de la ligne à retard les impulsions sont synchronisées. Cette démarche est illustrée sur la Figure 4.8 pour deux valeurs de la Ligne à Retard $LR = 12$ et 20 mm. Sur l'image de gauche à $LR = 12$ mm, l'impulsion sonde arrive avant l'impulsion de chauffage, alors qu'à $LR = 20$ mm elle arrive plus tard. On voit donc que la synchronisation temporelle dans ce cas se situe pour une valeur sur la ligne à retard $12 \text{ mm} < LR < 20 \text{ mm}$. Cette méthode permet une synchronisation d'une précision de quelques picosecondes, en partie limitée par la reproduction plus ou moins satisfaisante du trajet des photons X par une impulsion laser.

La synchronisation temporelle fine, et notamment la détermination du délai t_0 absolu est déduite de la dynamique des spectres résolus en temps. Elle n'est pas effectuée durant l'expérience même, mais correspond à une étape intrinsèque à l'analyse de l'expérience. Elle sera par conséquent présentée dans le chapitre 6 consacré aux résultats des expériences résolues en temps.

Dans nos expériences, c'est plutôt la superposition spatiale qui est délicate et qui impose un contrôle permanent. En effet, des variations à ce niveau entraînent irrémédiablement des changements dans la synchronisation temporelle du fait des trajets supplémentaires ou raccourcis induits pour les impulsions pompe et sonde. A cela s'ajoute le risque d'une sonde d'états non chauffés.

4.2.2 Superposition spatiale

La superposition spatiale est surveillée pendant toute la durée de l'expérience, que ce soit pendant les acquisitions ou les changements d'échantillons. On présente ici les différentes techniques permettant la maîtrise de la superposition dans l'espace des deux faisceaux.

Il est à noter que la qualité de l'imagerie des échantillons a été considérablement améliorée entre les deux expériences de XANES résolues en temps. Toutefois, les protocoles de contrôle de la superposition spatiale présentés ici ont été appliqués dans les deux cas, avec par conséquent une plus grande précision lors de la seconde expérience.

Au début de l'expérience :

En début d'expérience, on superpose les impulsions par balayage spatial d'un trou effectué sur l'échantillon par le faisceau pompe. Plus précisément, on balaye l'échantillon dans les directions horizontale et verticale en gardant l'impulsion sonde fixe dans le but d'évaluer la qualité de l'alignement des photons X par rapport au trou. On repère ainsi l'écart qui existe entre le trou et la sonde et on le corrige finement avec une translation du polycapillaire

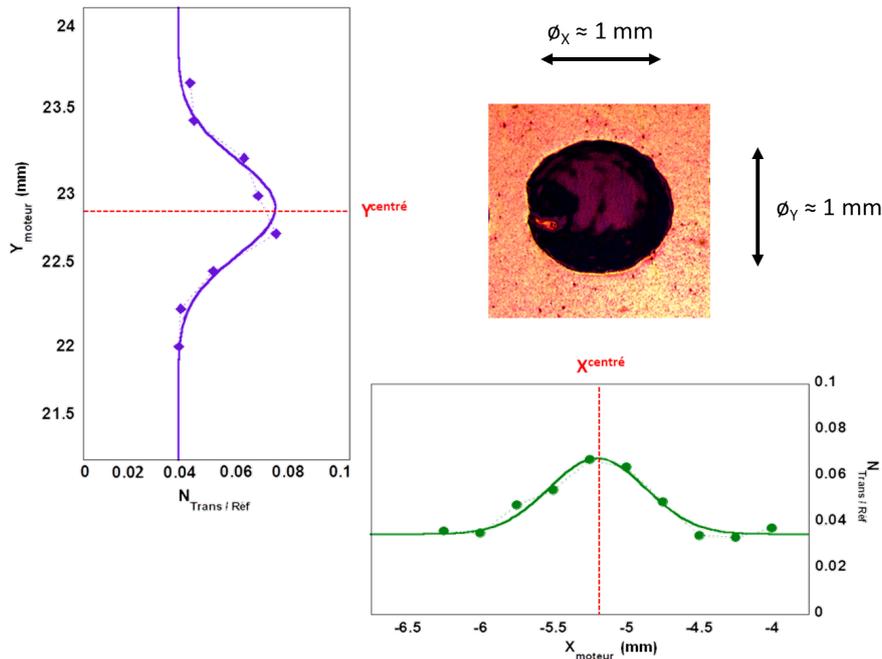


Figure 4.9 – Superposition spatiale sur une zone de l'échantillon ablatée par le faisceau de chauffage. X_{moteur} et Y_{moteur} désignent respectivement les positions des moteurs X et Y du porte échantillon. $N_{\text{Trans/Ref}}$ correspond à la transmission mesurée des photons X. Une image du trou, mesurée après cette procédure est aussi reportée en haut à droite : la couche de cuivre de l'échantillon est ablatée, mais le substrat de plastique est toujours présent.

P2.

On rappelle qu'en amont des deux enceintes XANES, l'impulsion pompe passe à travers un diaphragme de diamètre $\phi = 12,5 \text{ mm}$ pour obtenir un profil *top-hat* et ainsi des bords francs, dans le but d'obtenir un chauffage aussi homogène que possible. Les optima d'émission X dans les directions verticale et horizontale assurent une superposition spatiale à $\pm 20 \mu\text{m}$ près en général, comme indiqué sur la Figure 4.9.

Lors du changement d'échantillon de cuivre :

Après des séries de tirs sur un échantillon de cuivre, celui-ci devient inutilisable car troué sur son intégralité. Il faut alors procéder au changement d'échantillon. C'est une étape délicate et le fait de retirer et de remettre le porte-échantillon en place donne forcément lieu à de légers décalages dans le positionnement. Par exemple, les échantillons sont vissés sur le porte-échantillon, et le degré de pression exercé sur les différents échantillons lors de cette étape peut varier quand on en place de nouveaux. Des variations à ce niveau se répercutent notamment sur la position focale de l'échantillon.

Cet aspect est effectivement très sensible puisque les deux impulsions pompe et sonde arrivent sur l'échantillon en sens opposés. Les répercussions d'un changement dans la position focale de l'échantillon sur la résolution temporelle sont schématisées sur la Figure 4.10.

On voit que pour un déplacement de δz sur la position focale et donc de δx sur la position du faisceau de chauffage sur l'échantillon, le délai supplémentaire τ_{foc} engendré au niveau

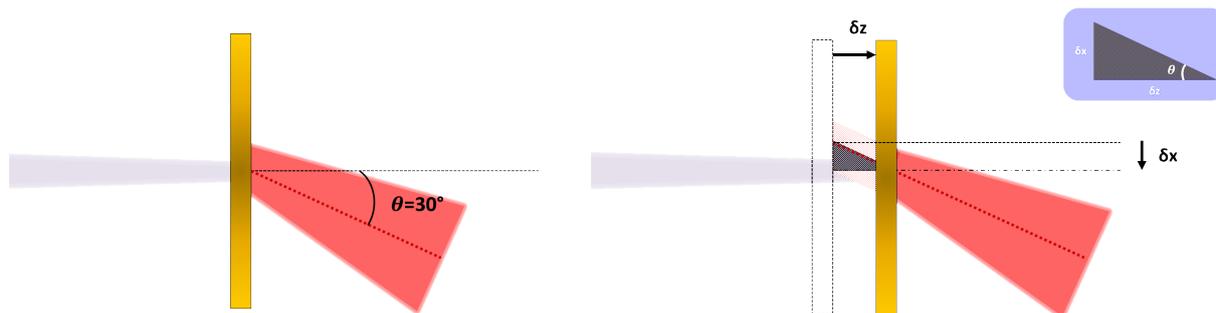


Figure 4.10 – Répercussion d’une erreur de positionnement de l’échantillon dans son plan focal.

du délai pompe-sonde s’exprime comme :

$$\delta_z = \frac{\delta_x}{\tan \theta} \quad \text{et} \quad \tau_{foc} = \frac{\delta_z}{c} (1 + \cos \theta) \quad (4.1)$$

A titre d’exemple, si la position du faisceau de chauffage sur l’échantillon varie de $\delta_x = 100 \mu\text{m}$ après que celui-ci ait été changé, alors on a $\delta_z \sim 175 \mu\text{m}$, ce qui correspond à $\tau_{foc} \sim 1 \text{ ps}$ de délai supplémentaire, ce qui est loin d’être négligeable.

Le système d’imagerie a notamment été instauré afin de qualifier au mieux ces déplacements éventuels de la position du faisceau de chauffage dans le plan de l’échantillon. Avec ce dispositif, le faisceau réfléchi dans le plan de la cible est imagé par une lentille de focale $\sim 130 \text{ mm}$ sur une caméra ANDOR, pour vérifier que la position spatiale de l’impulsion de chauffage sur l’échantillon est constante. La position du faisceau sur la CCD a ainsi pu être contrôlée entre chaque changement de cible, et recalée sur le repère si nécessaire, avec une précision de $\pm 20 \mu\text{m}$ qui reste la résolution spatiale de ce dispositif. Cette précision demeure beaucoup plus petite que la taille du trou (égale à la taille de l’impulsion de chauffage dans le plan de l’échantillon), ce qui nous assure de toujours sonder une zone chauffée. A chaque changement d’échantillon, ce dernier est aussi scanné suivant ses 4 coins pour s’assurer qu’ils se situent tous dans le même plan, témoignant d’un serrage à peu près homogène de l’échantillon sur le porte-échantillon.

Pendant les séries de tirs :

Les fluences de chauffage dans le régime de la matière dense et tiède sont la plupart du temps supérieures aux seuils d’ablations des matériaux. Après chaque tir, l’échantillon est donc détruit et doit être changé de position. Ici, on bouge avec les moteurs l’échantillon sur des pas légèrement supérieurs à 1 mm , voire plus petits aux fluences les plus faibles. Cette motorisation, synchronisée avec le laser et parfois avec la motorisation conjointe de la cible de conversion X, est la principale limite à notre taux de répétition. Celui-ci peut atteindre potentiellement 10 Hz , mais la motorisation des cibles l’abaisse à $\sim 2 \text{ Hz}$. En effet, un shutter installé en amont du laser ne s’ouvre qu’une fois le déplacement de la cible effectué.

De la même manière que lors du changement d’échantillon, la position spatiale du faisceau de chauffage est contrôlée pendant les séries de tirs. Quelques dizaines d’images sont ainsi enregistrées, au même taux de répétition que les tirs, et on peut retracer l’historique de la position du faisceau pompe quand l’échantillon est chauffé. Quelques images obtenues pour

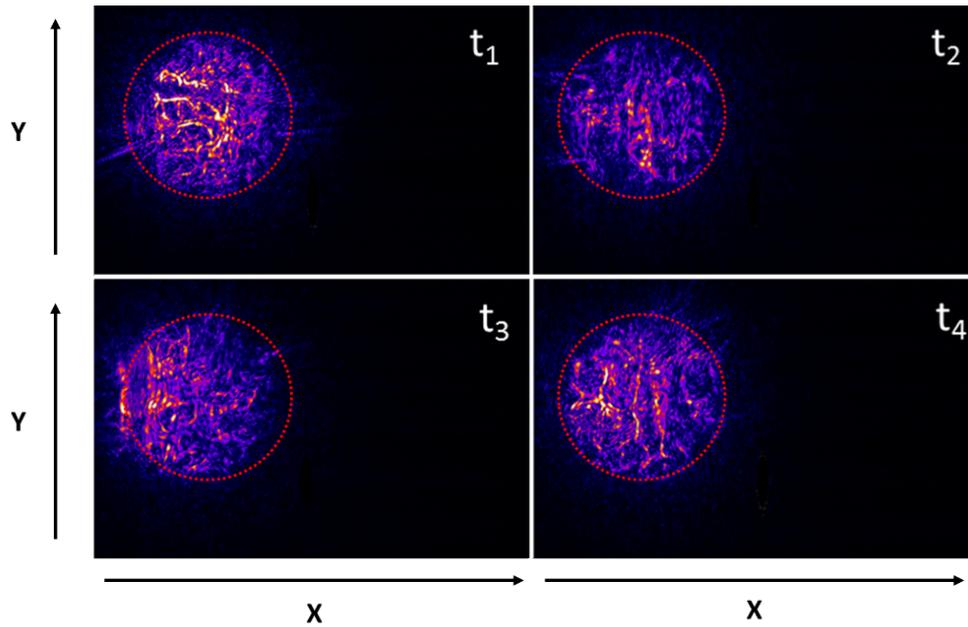


Figure 4.11 – Contrôle de la position de l’impulsion de chauffage sur l’échantillon pendant une série de tirs t_1, t_2, t_3, t_4 . Le cercle pointillé rouge indique une zone fixe de la caméra, donc de l’échantillon imagé.

4 tirs consécutifs lors de cette étape de surveillance sont montrées sur la Figure 4.11. On peut y remarquer un léger changement dans la position initiale sur le 3^{ème} tir.

Cette procédure, mise en place uniquement dans la seconde expérience de XANES résolue en temps, a permis d’établir un déplacement transverse maximum de $\pm 60 \mu\text{m}$ tout au long de l’expérience, témoignant d’une grande maîtrise dans la superposition spatiale. Cette faible valeur devant $\phi_{chauffage} = 1 \text{ mm}$ FWHM et $\phi_X = 300 \mu\text{m}$ FWHM garantit aussi ici la sonde d’une zone effectivement chauffée. De plus, ce déplacement induit selon la relation 4.1 un délai supplémentaire maximal $\tau_{foc} = 650 \text{ fs}$.

Après une série de tirs : Une fois l’échantillon chauffé par l’impulsion pompe, on effectue une dernière série dite « Trous », constituant une dernière vérification de la bonne superposition spatiale entre la zone chauffée (qui devient un trou après le tir) et la zone sondée par les X. En cas de décalage latéral entre ces deux zones, cette série présente un flanc du cuivre sur les spectres d’absorption qui n’est pas visible sinon.

4.3 Procédure d’obtention de spectres XANES

Obtenir des spectres XANES exploitables est très exigeant au niveau du rapport signal sur bruit requis. Pour réduire le bruit au maximum et ainsi obtenir des spectres de grande qualité, une procédure particulière a été mise en place pour extraire les spectres d’absorption XANES des acquisitions brutes des spectromètres.

On verra notamment dans cette partie dans quelle mesure l’utilisation d’un spectromètre dédié à caractériser la source X tir-à-tir permet de réduire les erreurs.

4.3.1 Démarche calculatoire

Fondamentalement, pour obtenir un spectre d'absorption, il faut comparer le spectre transmis au travers l'échantillon avec le spectre incident sur l'échantillon.

Dans la pratique, on utilise deux acquisitions successives. La première est effectuée sans échantillon et est dite « de référence » : elle correspond au spectre incident sur l'échantillon. La seconde est faite avec un échantillon de cuivre sur le trajet de l'impulsion sonde, on l'appellera par la suite « Cu » : elle correspond au spectre transmis au travers de l'échantillon.

Ainsi, si l'on note N_{ref} le nombre de photons collectés lors d'une série « Référence », et N_{Cu} celui d'une série avec échantillon, chauffé ou non, la transmission sera définie de manière générale comme suit :

$$T(E) = \frac{N_{Cu}(E)}{N_{ref}(E)} \quad (4.2)$$

La transmission mesurée dépend de l'énergie E des photons.

L'absorbance A est, quant à elle, reliée à la transmission de la sorte :

$$A(E) = -\log(T(E)) \quad (4.3)$$

C'est ainsi que les spectres d'absorption ont été déterminés pour chacune des conditions expérimentales explorées (différents délais et différentes fluences de chauffage).

En toute rigueur, cette procédure suppose que le spectre de la source est stable entre deux acquisitions. Il est possible de s'affranchir de cette hypothèse en utilisant le spectromètre Sp1 dans XANES#1. Ce dernier peut en effet mesurer le spectre de la source pendant les mêmes séries de tirs que les acquisitions sur Sp2.

La fluctuation de la source, sensible à différents facteurs tels que les variations dans le pointé ou l'énergie du laser tir-à-tir (stabilité de l'écoulement dans le cas d'un jet de gaz), peut devenir problématique du fait de la nécessité d'accumuler plusieurs centaines de tirs pour un spectre d'absorption. L'expression de la transmission 4.2 mettant en oeuvre les deux spectromètres devient alors [123] :

$$T(E) = \frac{N_{Cu}^{Sp2}(E)}{N_{ref}^{Sp2}(E)} \cdot \frac{N_{ref}^{Sp1}(E)}{N_{Cu}^{Sp1}(E)} \quad (4.4)$$

La division des acquisitions issues d'un même spectromètre permet aussi de retirer des défauts de réflectivité des cristaux, qui leur sont intrinsèques et dus à leurs qualités de fabrication.

Le premier terme de 4.4 permet d'obtenir la transmission de l'échantillon, et c'est avec le deuxième terme que les fluctuations de la source sont corrigées. Dans la première expérience, la transmission totale $T(E)$ se réduit au premier terme de 4.4 seulement puisque seul le Sp2 a pu être exploité.

4.3.2 Séries réalisées dans le cas de spectres avec chauffage

Un protocole particulier constitué de six séries de tirs a été appliqué pour déterminer chaque spectre d'absorption X à un délai pompe-sonde donné. Ainsi, dans la pratique, on effectue une série de $\sim 200-300$ tirs (selon l'émissivité des sources X mises en oeuvre dans les expériences) dite « Sans Chauffage » sans chauffer l'échantillon de cuivre pour avoir le

spectre transmis au travers du cuivre froid puis une série de $\sim 200-300$ tirs en chauffant l'échantillon dite « Avec Chauffage » et enfin une série dite « Trous » de tirs sur les trous engendrés à la suite de l'ablation de l'échantillon.

De plus, au début, à la fin et entre chacune de ces séries, quatre séries dite « référence » (sans échantillon) sont effectuées, chacune de 50-100 tirs. On atteint par cette procédure et l'accumulation de tirs un rapport signal sur bruit assez favorable pour que les spectres XANES soient exploitables.

4.3.3 Incertitude engendrée : barres d'erreurs des spectres expérimentaux

L'expression de la transmission $T(E)$ selon 4.4 ne comporte que des termes en nombre de photons N_i (avec $i = \text{Cu/réf}$). Ces variables N_i sont toutes indépendantes, ce qui permet d'exprimer l'incertitude $\delta T(E)/T(E)$ sur la transmission $T(E)$ de la sorte :

$$\left(\frac{\delta T(E)}{T(E)}\right)^2 = \sum_i \left(\frac{\delta N_i}{N_i}\right)^2 \quad (4.5)$$

De plus, les sources d'erreurs potentielles (autres que les défauts des cristaux et la fluctuation de la source X) à considérer dans nos mesures sont les suivantes :

- le bruit de fond engendré par l'environnement sur les caméras CCD (en plus du signal X). Pour le prendre en compte, on effectue avant toute mesure une acquisition sans aucun tir laser sur la cible de conversion X, que l'on soustrait par la suite à toutes les acquisitions. Toutefois, les acquisitions de spectres que nous effectuons durent entre 1 et 2 minutes, et le bruit de fond intégré sur une telle durée peut devenir conséquent. C'est pour cette raison que la caméra CCD X est refroidie à $\sim -20^\circ\text{C}$, ce qui minimise ces fluctuations que l'on considère ensuite comme négligeables (\sim quelques comptes CCD à comparer avec ~ 100 comptes pour un seul photon X) ;
- la présence de photons de fortes énergies que l'on appelle rayonnement X dur, notamment dû à la présence d'électrons chauds créés lors de l'interaction laser-matière sur la cible de conversion X. Ils sont de très grande intensité en comptes CCD comparé au signal d'intérêt, et sont par conséquent très facilement identifiables. Nous pouvons ainsi les supprimer lors de l'analyse des signaux lorsque leur densité est faible sur l'image de la CCD ;
- les fluctuations statistiques du nombre de photons détectés par la caméra CCD. On ne peut contrôler ou supprimer cet effet lors de l'analyse, et on a pu démontrer que c'est notre principale source d'erreur ici.

Pour déterminer cette dernière, on présume que la distribution statistique des photons suit une loi binômiale, que la probabilité P que le spectromètre détecte un photon est faible, et que les N photons impliqués pour des cas avec échantillon et sans échantillon sont considérés comme variables aléatoires indépendantes. On a alors la probabilité \mathbb{P} d'obtenir k photons détectés sur n totaux :

$$\mathbb{P}(k) = \binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k} \quad (4.6)$$

Avec ces notations, l'espérance se met sous la forme :

$$\langle \mathbb{P} \rangle = n \cdot p \quad (4.7)$$

La variance et l'écart type sont, quant à eux, égaux à :

$$Var(\mathbb{P}) = n \cdot p \cdot (1 - p) \text{ mais } p \ll 1 \text{ donc } Var(\mathbb{P}) = n \cdot p \quad (4.8)$$

$$\delta(\mathbb{P}) = \sqrt{Var} = \sqrt{n \cdot p} \quad (4.9)$$

Ce qui donne finalement :

$$\frac{\delta(\mathbb{P})}{\langle \mathbb{P} \rangle} = \frac{1}{\sqrt{n \cdot p}} = \frac{1}{\sqrt{\langle \mathbb{P} \rangle}} \Rightarrow \delta(\mathbb{P}) = \sqrt{\langle \mathbb{P} \rangle} \quad (4.10)$$

On peut alors estimer l'incertitude liée au comptage de photons $\delta N_i / N_i$:

$$\frac{\delta N_i}{N_i} \equiv \frac{1}{\sqrt{N_i}} \quad (4.11)$$

Cela permet de réexprimer l'expression 4.5 comme :

$$\frac{\delta T(E)}{T(E)} = \sqrt{\sum_i \left(\frac{1}{N_i} \right)} \quad (4.12)$$

A partir de l'expression de l'absorbance de 4.3, on obtient finalement pour l'incertitude sur l'absorbance :

$$\delta A(E) = \frac{\delta T(E)}{T(E)} = \sqrt{\sum_i \left(\frac{1}{N_i} \right)} \quad (4.13)$$

On note ici que le nombre de termes N_i dépend du nombre de spectromètres utilisés : quatre termes avec les spectromètres Sp1 et Sp2, et seulement deux termes si on ne peut utiliser que Sp2.

Pour estimer expérimentalement le niveau de bruit, nous avons comparé deux acquisitions successives sans échantillon, ce qui revient à mesurer l'absorption de « rien », donc censée être nulle. En analysant la déviation par rapport à la moyenne (rms) de cette transmission évaluée sur la gamme spectrale d'intérêt, nous avons observé que celle-ci était toujours égale (voire inférieure) à la valeur de l'incertitude liée au comptage de photons, qui constitue une limite théorique au rapport signal sur bruit atteignable. Cette analyse nous a porté à conclure qu'en plus d'être notre principale source d'erreur sur les mesures, le comptage statistique du nombre de photons pouvait être considéré comme l'unique contribution aux barres d'erreur des spectres.

Par conséquent, c'est suivant 4.13 que la barre d'erreur a été systématiquement évaluée pour l'ensemble des spectres expérimentaux présentés dans la suite de cette thèse.

4.3.4 Illustration : spectre XANES expérimental du cuivre froid

On présente sur la Figure 4.12 le principe d'obtention du spectre de la transmission de l'échantillon de cuivre froid par simple division des acquisitions brutes obtenues sur les spectromètres. Les données sont issues de la seconde expérience de XANES résolue en temps où

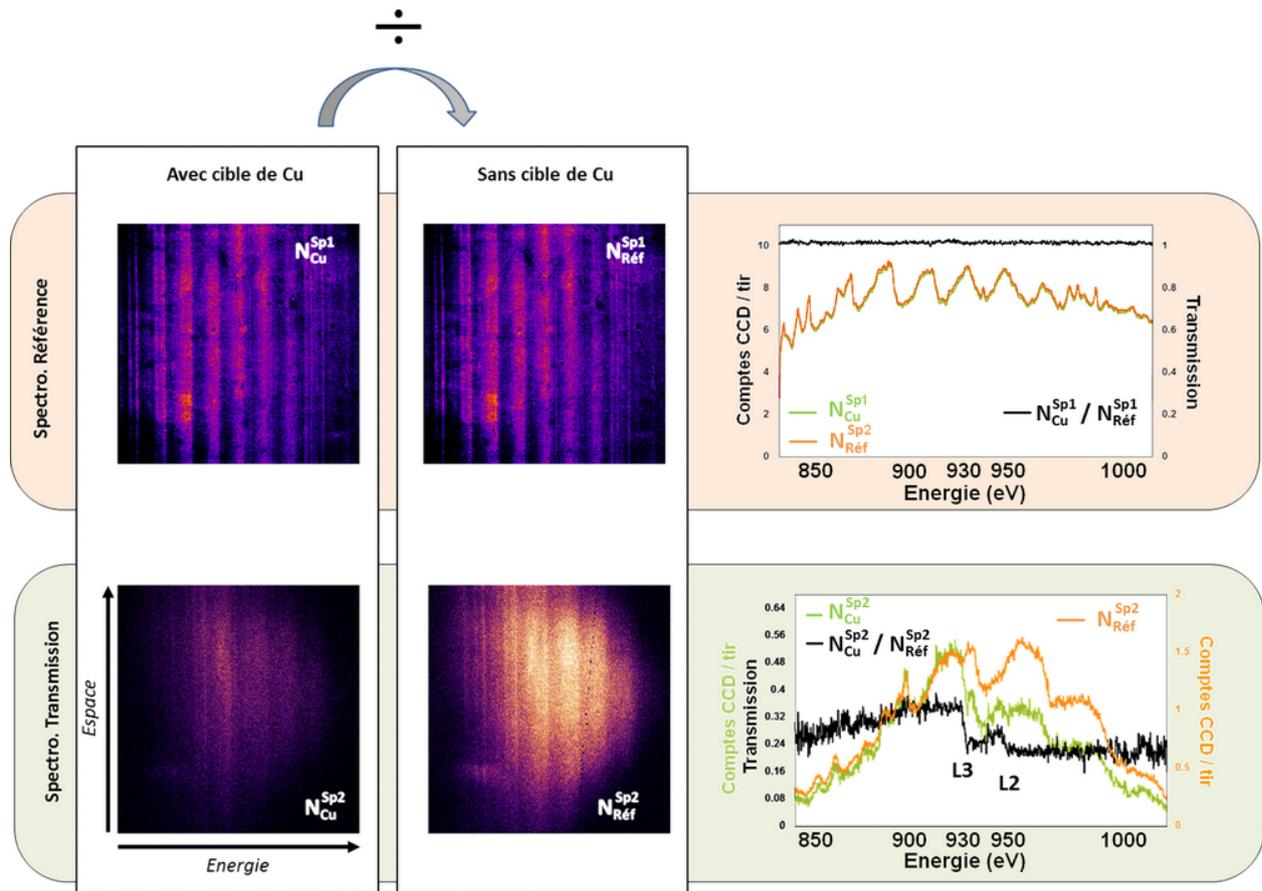


Figure 4.12 – Transmission du cuivre froid et stabilité de la source X sur deux séries de tirs (détails dans le texte).

la source de rayonnement X est créée par interaction de l'impulsion sonde avec des agrégats de xénon. Sur cet exemple, la première ligne concerne les acquisitions du Sp1 (spectromètre de référence) enregistrant les spectres de la source X. La division de deux spectres de séries de mesures consécutives rend une déviation $< 1\%$ rms et fait part de la grande stabilité de la source X entre deux mesures.

La deuxième ligne est, quant à elle, liée au Sp2. Le premier spectre correspond au cas où l'échantillon de cuivre froid est présent et le second est obtenu sans échantillon. On voit apparaître sur la simple division de ces deux spectres les flancs d'absorption $L3$ et $L2$ du cuivre.

Bien que simpliste, la procédure de la Figure 4.12 permet d'illustrer comment les caractéristiques d'un échantillon de matière peuvent ressortir d'une simple division entre deux acquisitions de séries de tirs différentes.

Une analyse plus complète a été appliquée sur l'ensemble des acquisitions pour donner lieu aux spectres d'absorption XANES (présentés sur la Figure 4.13) :

- le spectre est extrait de l'image rendue par les spectromètres : on intègre l'image selon la dimension spatiale puis on soustrait la valeur du bruit de fond résiduel ;
- on applique la calibration spectrale pour convertir les valeurs en pixels de la caméra CCD en valeurs d'énergies le long de la dimension spectrale. Les calibrations spectrales dépendent du dispositif expérimental, et sont abordées dans le chapitre suivant ;

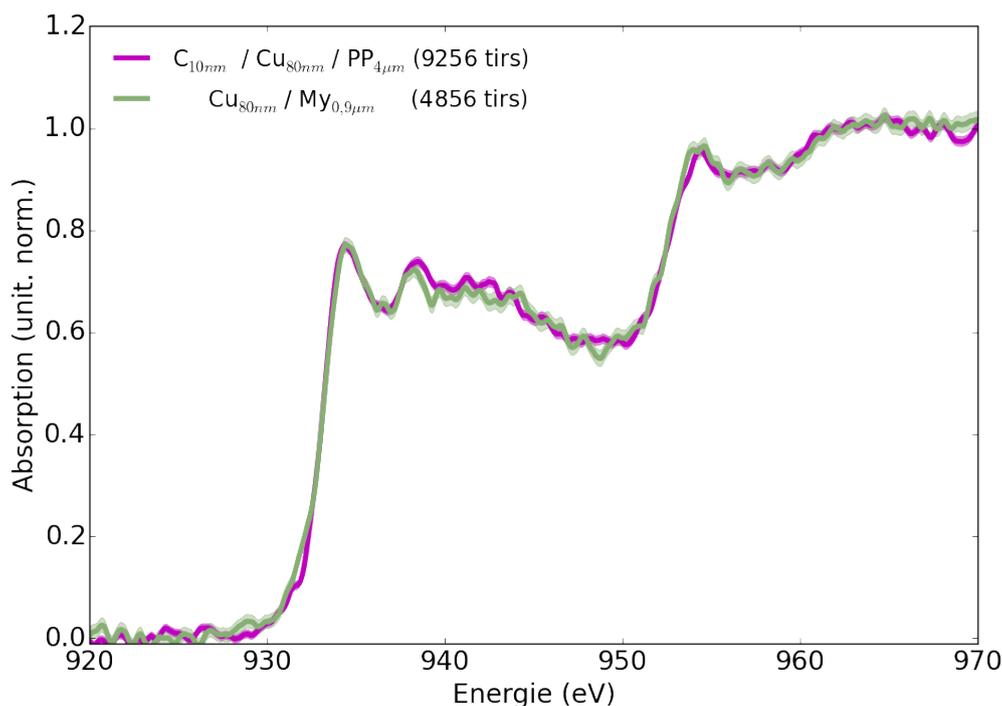


Figure 4.13 – Comparaison des spectres XANES froids pour les deux sortes d'échantillons utilisés. La barre d'erreur issue de la statistique des photons est reportée en zone ombrée.

- on convertit le nombre de comptes détectés sur la CCD en nombre de photons détectés. On rappelle que sur la CCD(1), un photon détecté donne ~ 28 comptes, alors qu'il en donne ~ 127 sur la CCD(2) ;
- on calcule la transmission par l'expression 4.4. La courbe de transmission en fonction de l'énergie résultante est redressée de manière à supprimer les composantes (linéaires) dues aux couches de carbone et de polypropylène / Mylar ;
- on calcule finalement l'absorption par $A(E) = -\log(T(E))$. L'absorption est recalée à une valeur nulle avant le flanc d'absorption, car des transitions liées-liées de niveaux internes électroniques peuvent ajouter une composante constante au spectre. Ces spectres d'absorption sont éventuellement normalisés loin au delà du flanc $L2$ pour pouvoir être comparés aux spectres calculés.

Enfin, la Figure 4.13 présente les spectres XANES du cuivre froid (obtenus en bloquant l'impulsion de chauffage) des deux types d'échantillons que nous avons à disposition. On remarque que les deux spectres sont identiques même si les échantillons ne sont pas exactement les mêmes.

Comme on l'a mentionné dans la partie 4.3.2, des spectres froids sont enregistrés à chaque série de tirs. A la fin des expériences, il se trouve que nous avons enregistré quelques milliers de tirs correspondant au cas froid. Une telle accumulation rend une barre d'erreur aussi petite que $< 1\%$ rms, et est visible sur les spectres en effectuant un zoom conséquent.

Il apparaît donc que ce dispositif expérimental « de table » est en mesure d'enregistrer

de manière quasi-routinière des spectres d'absorption **XANES** résolus en temps avec une grande résolution spectrale et un très bon rapport signal sur bruit. Toutefois, ces faits ne seront vérifiés que si une source X stable et fournissant un nombre suffisant de photons/tir est présente dans l'enceinte XANES#1. Un travail important réside donc dans le développement et l'optimisation des sources de rayonnement X ultra-courtes utilisées comme impulsions sondes dans les mesures d'absorption.

Développement de sources de rayonnement X ultra-courtes pour la spectroscopie XANES résolue en temps

5.1	Démarche	125
5.1.1	Calibration spectrale	125
5.1.2	Allures spectrales après conversion en nombre de photons émis	127
5.2	Source de rayonnement X créée par l'interaction d'un laser avec une cible solide	128
5.2.1	Mise en place expérimentale	129
5.2.2	Comportement avec l'énergie du laser	130
5.2.3	Comportement avec la durée du laser	132
5.2.4	Stabilité de la source et incertitude	133
5.3	Source de rayonnement X créée par l'interaction d'un laser avec un jet d'agrégats	133
5.3.1	Mise en place expérimentale	135
5.3.2	Processus de création et optimisation du jet d'agrégats de xénon	135
5.3.3	Ecoulement du gaz	136
5.3.4	Emission X du plasma d'agrégats de xénon	140
5.3.5	Comportement avec la durée du laser	142
5.3.6	Stabilité de la source de rayonnement X	144
5.3.7	Dégradation des cristaux	146
5.4	Facteurs limitant la résolution temporelle	147
5.5	Simulations dynamiques des émissions X	148

Nous avons développé au CELIA deux sources de rayonnement X ultra-courtes dans l'optique de réaliser des expériences de spectroscopie XANES résolues en temps sur le dispositif expérimental présenté au chapitre précédent.

Théoriquement, ce type d'expérience pompe-sonde peut être mis en oeuvre avec tout type de rayonnement X. En effet, bien qu'un rayonnement X à large bande spectrale ($\sim 50 - 100$ eV de largeur) et couvrant les seuils d'absorption d'intérêt soit préférable pour l'obtention d'un spectre XANES en un seul tir (schéma dispersif), il est aussi possible d'avoir recours à des rayonnements mono-chromatiques (étroits spectralement), dans la mesure où le spectre du rayonnement est accordable en énergie, et qu'il est envisageable de balayer suivant les énergies du spectre pour couvrir la gamme spectrale désirée.

Les sources X-FEL et leur brillance inégalée apparaissent naturellement comme des sources de rayonnement X intéressantes pour réaliser ce type d'expérience. Délivrant un rayonnement étroit et accordable en énergie, la largeur de bande de l'émission X-FEL est de $\sim 10^{-1}$ en mode IP, ce qui rend par exemple une largeur de ~ 10 eV à 1 keV. Néanmoins, il a été montré par Gaudin *et al.* qu'en adoptant un système dispersif au niveau du spectromètre, il était possible de bénéficier de toute la largeur du spectre, c'est-à-dire ~ 16 eV FWHM (à 2,5 keV dans cette étude) sur ce type d'installation [124]. Ils ont ainsi réussi à qualifier l'évolution temporelle de l'absorption au voisinage du flanc L3 du Molybdène (2,5 keV) par des mesures d'absorption XANES résolues en temps [74]. Néanmoins, l'extraction des spectres à partir des acquisitions, ainsi que l'analyse et l'interprétation de ces données sont délicates, notamment en raison de la variation du rayonnement X rendu par la source X-FEL de nature stochastique.

Concernant les rayonnements large-bande, on peut citer le rayonnement X produit par génération d'harmoniques d'ordres élevés (ou « HHG » pour *High Harmonic Generation*) [125]. La production d'un tel rayonnement se base sur l'interaction non linéaire d'un laser ultra-court (généralement quelques dizaines de femtosecondes) avec un gaz ou une cible solide. Par cette interaction, on obtient une émission dont les fréquences sont des multiples entiers de la fréquence laser, et qui s'étend de la gamme des UV à celles des X mous. Cette thématique, très en vogue ces dernières années, s'est vue développée par de nombreuses expériences, qui peuvent être réalisées sur des installations « de table » étant donné les caractéristiques modestes du laser nécessaires à la formation de ces harmoniques (\sim quelques mJ pour l'énergie et \sim quelques dizaines de femtosecondes pour la durée).

Pertot *et al.* [126] ont récemment effectué une étude dédiée aux réactions chimiques du CF_4^+ et du SF_6^+ en considérant le flanc K du carbone et le flanc L du soufre. Cette expérience, restreinte à une gamme spectrale correspondant à la « fenêtre de l'eau » (domaine spectral où l'eau est transparente et délimité par le flanc K du carbone à 282 eV et le flanc K de l'oxygène à 533 eV), a été réalisée avec une source d'harmoniques de table développée par leurs soins. Dans les travaux de Popmintchev *et al.* [127], une source de rayonnement X allant de l'UV jusqu'à des énergies $> 1,6$ keV est mentionnée, permettant d'envisager l'étude des flancs K et L de multiples éléments. Les mesures d'absorption retranscrites dans ce travail ne sont toutefois pas résolues en temps. Avec les caractéristiques des harmoniques d'ordres élevés, l'atteinte d'une résolution temporelle de l'ordre de quelques attosecondes ne paraît pas impossible. Une telle résolution pourrait permettre de qualifier des événements aussi courts que les temps de vie des lacunes électroniques [128].

Pour nos expériences, nous avons opté pour un rayonnement X large-bande issu du rayonnement X thermique de cibles à la densité du solide irradiées par une impulsion ultra-courte. Avec le dispositif du CELIA présenté au chapitre précédent, nous avons vu à travers un exemple illustré que cette source de rayonnement X couplée à un spectromètre dispersif permet d'obtenir un spectre de bonne qualité en une centaine de tirs.

L'interaction d'un laser avec la cible engendre notamment un plasma à haute température pouvant rayonner dans le domaine des X. Principalement due aux transitions entre états liés, l'émission thermique d'un plasma créé par laser contient des raies discrètes, très fines pour des cibles de faibles numéro atomique Z . Ces structures renferment un grand nombre d'informations liées à la température, la densité ou encore l'état d'ionisation du plasma.

L'émission de couche M de plasmas chauds d'éléments de Z élevés ($Z \gtrsim 50$) semble très adaptée dans le cas de mesures de spectroscopie d'absorption nécessitant un spectre large bande. En effet, les nombreuses transitions engendrées se chevauchent et finissent par former des structures spectrales quasi-continues et un matériau de ce type porté à l'état de plasma chaud rayonne considérablement dans le domaine des rayons X.

Un tel rayonnement est optimal s'il est obtenu à partir d'un plasma chaud, c'est-à-dire avec des électrons dont la température est voisine du keV, des ions peu mobiles et pour des densités de cibles proches de celle du solide. Le dernier critère provient de la démonstration expérimentale d'une durée d'émission de la source X inversement proportionnelle à la densité électronique n_e et à la racine carré de la température électronique T_e [129].

Les deux cibles de matière considérées ici sont une cible solide de CsI ($Z(\text{Cs})=55$ et $Z(\text{I})=53$) et une cible d'agrégats de xénon ($Z(\text{Xe})=54$). La proximité des numéros atomique de ces deux cibles, ajouté au fait que ces deux sources de rayonnement sont développées sur le même dispositif expérimental, permet une comparaison absolue entre leurs émissions X de couche M , dans la gamme spectrale [850 - 1050 eV]. Ces matériaux ont été choisis pour que l'émission soit optimale dans la gamme spectrale qui nous intéresse, par extrapolation à partir de travaux précédents dans des gammes spectrales proches [130].

5.1 Démarche

Pour les deux cas étudiés ici, c'est-à-dire une cible solide de CsI et une cible d'agrégats de xénon, on présente dans un premier temps la disposition expérimentale dans l'enceinte XANES#1, pensée pour optimiser le niveau de l'émission X ainsi que son transport jusqu'à l'enceinte XANES#2. Le comportement du rayonnement avec des paramètres tels que l'énergie du laser ou sa durée seront aussi exposés. Enfin, on présentera les calculs effectués, couplant des simulations hydrodynamiques à un code basé sur un modèle collisionnel-radiatif, dans le but de comprendre les différentes dynamiques d'interaction avec le laser.

Dans un premier temps, et avant de s'intéresser aux caractéristiques du rayonnement X, on définit dans la section suivante les calibrations spectrales des deux spectromètres Sp1 et Sp2 dont on s'est servi lors de ces expériences de développement de sources de rayonnement X.

5.1.1 Calibration spectrale

La définition de la calibration spectrale de nos spectromètres, réglés pour être sensibles à des énergies \sim [850 - 1050 eV], nécessite un rayonnement X comportant des structures spec-

Raie	H _{α} F	H _{β} F	H _{γ} F	H _{δ} F	He _{β} F	He _{γ} F	He _{δ} F	He _{ϵ} F
Transition	2p – 1s	3p – 1s	4p – 1s	5p – 1s	1s3p – 1s ²	1s4p – 1s ²	1s5p – 1s ²	1s6p – 1s ²
Energie (eV)	827,56	980,66	1034,2	1059,1	857,55	899,68	919,23	929,84

Tableau 5.1 – Raies tabulées du fluor [131].

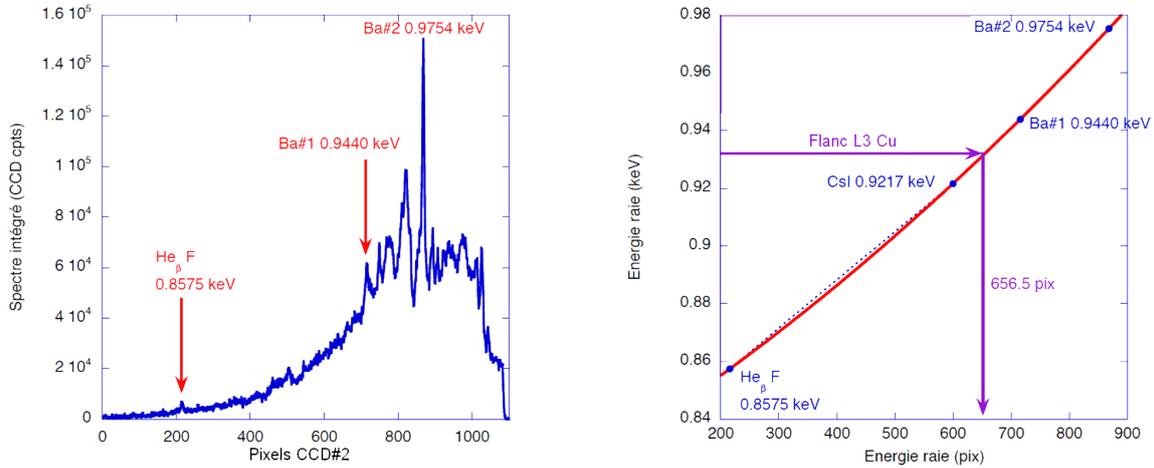


Figure 5.1 – *Gauche* : Spectre de rayonnement X de la cible de BaF₂ obtenu sur le spectromètre Sp2 après accumulation sur 20 tirs. La durée de l’impulsion est ici fixée à ~ 9 ps, et l’énergie sur cible est de ~ 180 mJ. *Droite* : Calibration spectrale du second spectromètre Sp2 à partir des raies d’émission du BaF₂ et de la position des flancs L3 et L2 du cuivre.

trales tabulées et identifiables (par exemple des raies d’émission, très localisées en énergie et donc facilement reconnaissables). Nous avons ainsi décidé de l’effectuer par identification des raies d’émission hydrogénoïdes et héliumoïdes du fluor produites par interaction de l’impulsion sonde avec une cible solide de BaF₂, ainsi qu’à partir des positions des flancs d’absorption L3 et L2 du cuivre d’énergies connues (respectivement 932,5 et 952,3 eV). Les raies du fluor sont répertoriées dans le Tableau 5.1.

Comme nous l’avons énoncé précédemment, on ne peut tirer profit du spectromètre Sp1 de XANES#1 dans le cas d’une cible solide de conversion X, car le signal est masqué par le bruit trop important généré lors de l’interaction du laser avec le solide (du fait des photons X-durs et des points chauds sur la CCD). Il ne nous a par conséquent pas été possible de calibrer directement ce spectromètre par l’émission X du BaF₂. C’est pourquoi nous avons d’abord procédé à la calibration du spectromètre Sp2, présentée ci-dessous.

Du second spectromètre Sp2

Le spectre de rayonnement X de la cible solide de BaF₂ obtenu sur Sp2 pour cette étape de calibration spectrale est montré sur la Figure 5.1.

Sur cette figure, on observe qu’il n’est pas si aisé voire quasiment impossible de discerner les raies héliumoïdes ou hydrogénoïdes du fluor. Seul le motif de la raie He _{β} du fluor a pu être identifié par ce spectre (au pixel ~ 200 de la caméra CCD X), et nous nous sommes servis de deux structures spectrales du baryum qualifiées auparavant lors de précédentes expériences, et donc d’énergie connues (à 944 eV et 957,4 eV), pour affiner la calibration spectrale. Les énergies de ces structures sont représentées en fonction de la position identifiée sur les pixels

de la CCD X à droite de la Figure 5.1. On effectue ensuite un ajustement par une fonction de type polynôme d'ordre 2 pour définir analytiquement notre calibration spectrale. Comme on peut le voir sur la figure (courbe de droite), la position en pixels du flanc $L3$ du cuivre (à 932,5 eV) correspond bien à cet ajustement, ce qui nous conforte quant à la calibration spectrale déduite.

De plus, on aboutit à une dispersion de 0,20 eV/pixel à partir de cette calibration spectrale du spectromètre Sp2. Cette valeur est satisfaisante pour viser une résolution spectrale de ~ 1 eV. On rappelle qu'avec notre dispositif expérimental et notamment le spectromètre adopté, le principal facteur limitant la résolution spectrale reste la résolution intrinsèque du cristal donné par la largeur de sa courbe de réflectivité (voir section 4.1 du chapitre précédent).

Du premier spectromètre Sp1

On se sert ensuite d'un spectre obtenu sur le Sp2, calibré spectralement, pour calibrer le premier spectromètre Sp1. Une attention particulière doit être portée sur la bonne définition de la calibration spectrale de Sp2, car des erreurs à ce niveau seraient reportées sur la calibration du Sp1.

Nous nous sommes servis de spectres du xénon, parce qu'ils comportent de nombreuses structures distinguables comme on le verra dans la partie dédiée aux agrégats de xénon, et surtout parce qu'ils peuvent être exploités sur les deux spectromètres. Nous avons donc comparé les motifs de Sp2 (calibré) à ceux obtenus sur le Sp1. Les flancs d'absorption du cuivre, obtenus en enregistrant des spectres avec le porte-échantillon de cuivre placé entre la cible de xénon et le spectromètre Sp1, ont aussi été mis à profit.

Les spectres acquis par Sp1 avec et sans échantillon de cuivre font l'objet de la Figure 5.2. A droite de cette figure, les positions des centres des structures du spectre de xénon sont reportés, en commun avec les positions des flancs d'absorption du cuivre repérées. Cette fois, le comportement assez linéaire des énergies avec les positions en pixels sur la CCD nous permet d'effectuer un ajustement avec une simple fonction linéaire. La dispersion spectrale a ici été estimée à 0,27 eV/pixel CCD. En effet, les pixels de la caméra composant ce spectromètre Sp1 sont plus gros que ceux de la caméra de Sp2 (respectivement $24 \times 24 \mu\text{m}^2$ contre $20 \times 20 \mu\text{m}^2$). De plus, l'angle de la caméra CCD était différent, ce qui résulte en une loi linéaire et non parabolique comme précédemment.

5.1.2 Allures spectrales après conversion en nombre de photons émis

Les considérations à prendre en compte pour convertir le nombre de comptes CCD enregistrés en nombre de photons détectés et émis par la source de rayonnement X ont été énoncées au chapitre précédent. On s'intéresse ici aux répercussions de ces conversions sur un spectre de BaF₂ enregistré sur le spectromètre Sp2 et présenté sur la Figure 5.3 en bleu.

La conversion du nombre de comptes CCD en nombre de photons détectés ne dépend que des caractéristiques de la caméra CCD X, et les allures des spectres après cette conversion d'unité sont les mêmes.

En se reportant au spectre enregistré par le spectromètre Sp2, en bleu sur la Figure 5.3, on remarque que celui-ci possède une faible intensité (voire nulle) aux basses énergies. Ceci

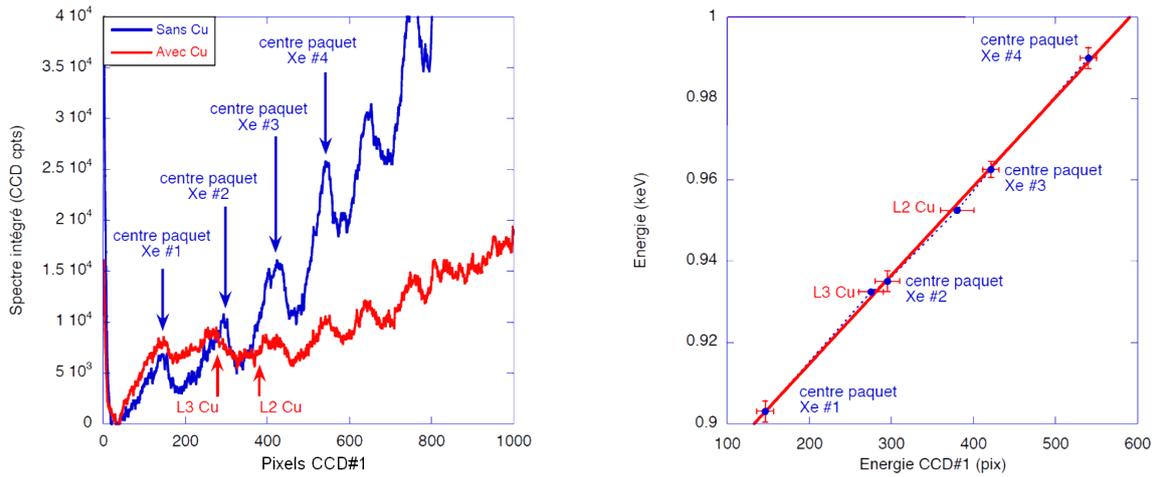


Figure 5.2 – *Gauche* : Spectre de rayonnement X de la cible de xénon obtenu sur le spectromètre Sp1 après accumulation sur 20 tirs avec (courbe rouge) et sans (courbe bleue) échantillon. La durée de l’impulsion est fixée à ~ 9 ps, et l’énergie sur cible est de ~ 180 mJ. *Droite* : Calibration spectrale du premier spectromètre Sp1 par identification des motifs spectraux du xénon avec Sp2, calibrée spectralement au préalable. Les flancs L3 et L2 du cuivre ont aussi été utilisés.

est notamment dû à la transmission dans cette gamme spectrale du filtre de béryllium de $8 \mu\text{m}$ présent devant les deux CCD dans les deux enceintes, et de celle du filtre de $4 \mu\text{m}$ de polypropylène devant le cristal qui protège des débris de la cible solide. La transmission totale de ces deux filtres représentée à droite de la Figure 5.3 indique que leur présence a tendance à couper quasiment la totalité du signal aux faibles énergies, du moins de manière plus importante qu’aux hautes énergies. Pour le second spectromètre Sp2, cet effet se combine à la divergence limitée des photons en sortie du polycapillaire P2, qui leur confère une enveloppe angulaire gaussienne qui se répercute sur le spectre mesuré. Alors que cette enveloppe gaussienne n’est pas corrigée lors de l’analyse, celle des filtres de béryllium et de polypropylène est prise en compte pour convertir le spectre en terme de photons émis par la source de rayonnement X. Le spectre rouge de la Figure 5.3 est celui obtenu après cette conversion. Les différences avec le spectre en unité de photons détectés sont, comme on l’a expliqué plus haut, plus notables aux faibles énergies. On observe aussi sur ces spectres une coupure nette à $1,025$ keV qui est due à l’ombre d’une fenêtre présente devant la CCD. Pour le spectromètre Sp2 et pour le cas de cette cible solide de BaF_2 , on obtient ainsi un facteur $\sim 2.10^5$ entre le nombre de photons détectés par la caméra CCD X et le nombre de photons émis par la source. Avec les agrégats, ce facteur est quelque peu différent car, comme on le verra dans les parties suivantes, les filtres de polypropylène ont pu être retirés.

5.2 Source de rayonnement X créée par l’interaction d’un laser avec une cible solide

On s’intéresse maintenant aux propriétés du rayonnement d’une cible solide de CsI comme cible de conversion X. Les cibles solides ont déjà été abondamment utilisées pour des études d’absorption X au cours des dernières années [132, 73]. Elles sont généralement simples à produire, et le grand nombre d’éléments chimiques disponibles pouvant potentiellement servir de cibles de conversion X pourrait théoriquement permettre de couvrir une

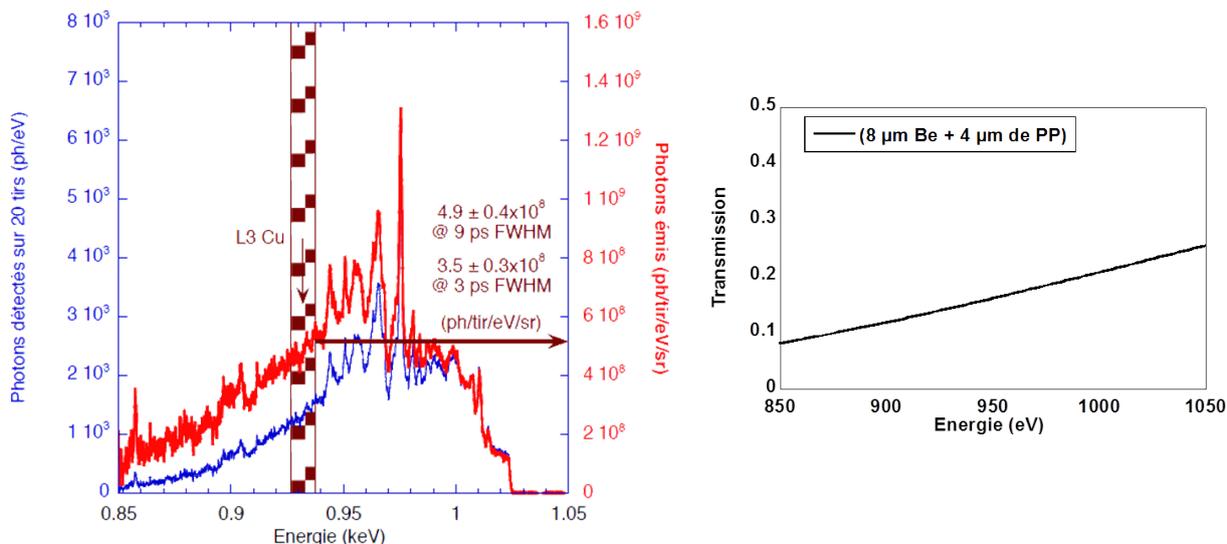


Figure 5.3 – *Gauche* : Exemple de spectres détecté sur la CCD (bleu) et émis par la source X (rouge) pour une cible de BaF₂ irradiée par une impulsion laser de ~ 80 mJ, ~ 9 ps sur 20 tirs. *Droite* : Transmission des filtres présents devant la caméra CCD estimée avec CXRO [108].

gamme spectrale continue allant de $\sim 0,5$ à 4 keV (pour le rayonnement de couche *M*).

La mise en place du dispositif expérimental concerne ici principalement la première enceinte XANES#1, et toutes les mesures effectuées avec le spectromètre Sp2 de XANES#2 sont faites sans échantillon de cuivre. Avec la cible solide, ce spectromètre est le seul que nous avons utilisé. On présente dans un premier temps les arrangements effectués entre le laser et la cible solide dans XANES#1.

5.2.1 Mise en place expérimentale

L'objectif est ici d'adapter les structures spectrales intenses de l'émission X dans la gamme spectrale près du flanc d'absorption *L3* du cuivre en jouant sur le numéro atomique *Z* (par extrapolation à partir de précédentes études [130]). Plus ce dernier sera élevé, plus les structures spectrales se décaleront vers des énergies de photons X élevées. Comme on peut le voir sur la Figure 5.3, le spectre de l'émission X du BaF₂ laisse penser à une large structure décalée vers les hautes énergies. Il conviendrait alors de considérer des éléments de *Z* plus faibles pour notre étude. C'est ce que nous avons fait en utilisant une cible composée de césium Cs et d'iode I.

La cible solide de CsI ($Z(\text{Cs}) = 55$ et $Z(\text{I}) = 53$) exploitée pour nos mesures et visible sur la photographie du montage à droite de la Figure 5.4 fait un diamètre de 50 mm et est épaisse de 3 mm. A chaque tir laser (les tirs se font à une cadence proche de 2 Hz), on la déplace à l'aide de moteurs dans les directions horizontale ou verticale pour tirer sur une nouvelle zone. Avec un déplacement minimisé entre chaque tir (pas de 200 μm), il nous a été possible d'effectuer plusieurs dizaines de milliers de tirs sur cette cible.

Elle a été positionnée dans le plan focal de l'impulsion laser, et a ensuite été tournée dans ce plan, face à la bissectrice formée par le laser et l'axe des polycapillaires P1-P2 (qui forment un angle de 45°). De cette manière, la cible solide fait un angle de 22,5° avec le

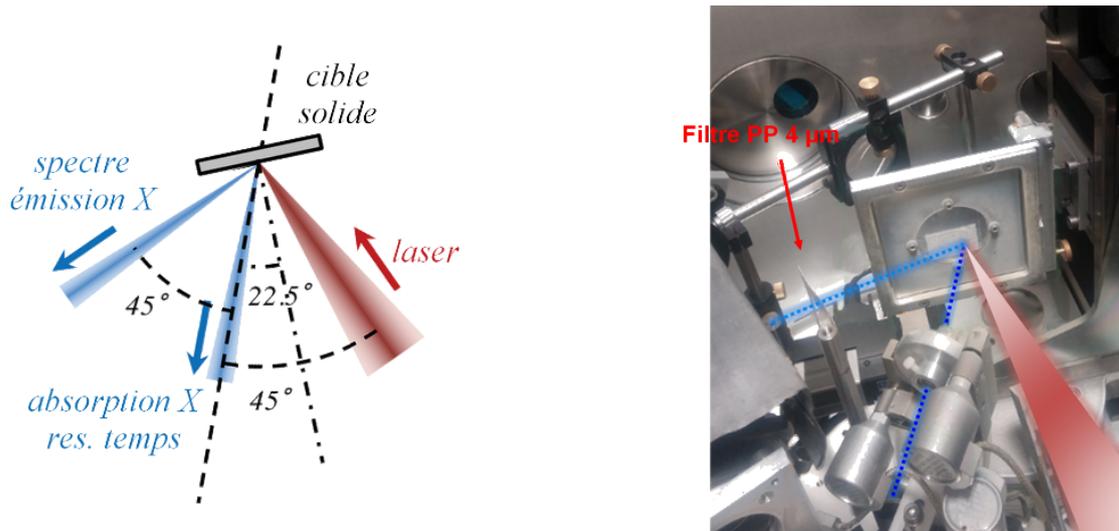


Figure 5.4 – *Gauche* : Schéma de la géométrie de la configuration expérimentale dans le cas de la cible solide de CsI. *Droite* : Photographie du montage. On reconnaît le polycapillaire P1 sur sa monture qui collecte les photons X le long de l'axe « absorption X res. temps ».

laser. On aperçoit aussi sur la photographie de la Figure 5.4 la présence d'un filtre de $4 \mu\text{m}$ de polypropylène (noté « PP ») entre la cible de CsI et le spectromètre Sp1 pour empêcher la propagation de débris de CsI (créés lors de l'interaction du laser avec la cible solide) jusqu'au cristal et à la CCD X. Bien que non utilisé, ce spectromètre reste dans l'enceinte et il est nécessaire de le protéger. Avec une cible d'agrégats qui ne génère quasiment pas de débris, il n'y a pas lieu de protéger le spectromètre et ce filtre a pu être retiré dans le cas des agrégats de xénon.

Un spectre de l'émission X enregistré sur Sp2 dans ces conditions et pour une durée du laser de ~ 9 ps est présenté sur la Figure 5.5. À gauche, il s'agit de l'acquisition enregistrée par la caméra CCD X, et la forme du spectre est due, entre autres, à la divergence des photons en sortie du polycapillaire P2 (voir plus haut : le spectre de la source est multiplié par une enveloppe gaussienne liée à l'ouverture angulaire des photons X en entrée du spectromètre). Le spectre, provenant de l'intégration selon la dimension spatiale de cette acquisition est, quant à lui, reporté à droite de cette figure. Il couvre quasiment 200 eV et contient bien les flancs d'absorption $L3$ et $L2$ du cuivre. On observe ici que le spectre est assez intense, et qu'il est bien mieux centré dans la gamme spectrale des flancs d'absorption $L3$ et $L2$ du cuivre (par rapport au spectre de l'émission X du BaF_2 présenté sur la Figure 5.3).

5.2.2 Comportement avec l'énergie du laser

Nous avons étudié le comportement de l'intensité du rayonnement X en fonction de l'énergie du laser irradiant la cible solide de CsI.

Pour chaque mesure, la durée de l'impulsion laser est fixée à 9 ps FWHM, et la valeur de l'énergie sur cible est contrôlée par une lame demi-onde $\lambda/2$ située avant un polariseur en amont de l'enceinte. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5.6. On observe une augmentation de l'émission X (quantifiée autour du flanc $L3$ du cuivre) avec l'énergie

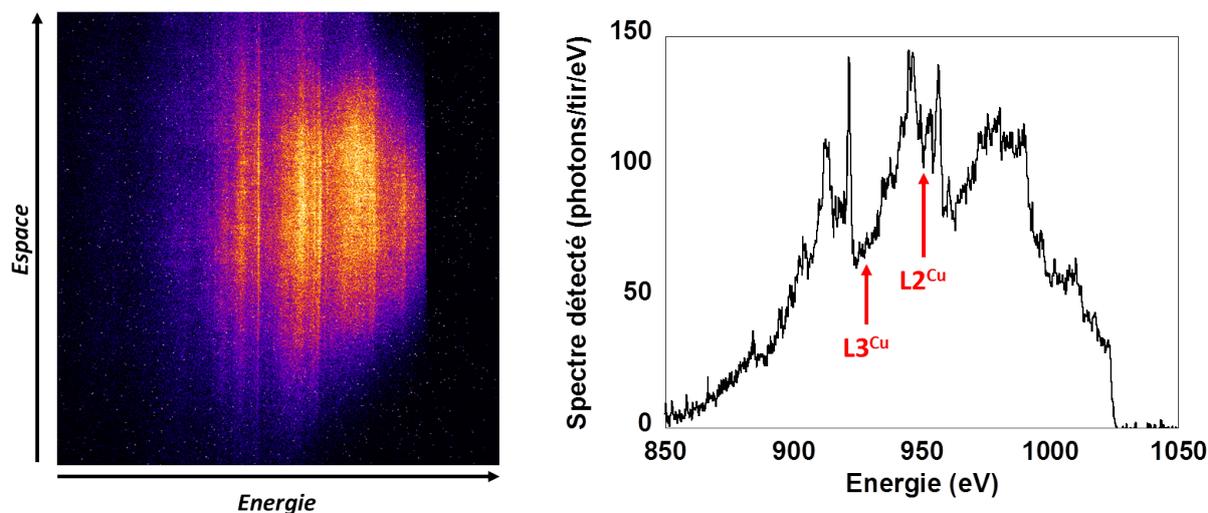


Figure 5.5 – Exemple de spectre de l'émission X de la cible solide de CsI pour une impulsion laser de ~ 150 mJ, ~ 3 ps et accumulé sur 20 tirs. *Gauche* : image enregistrée par la CCD X. *Droite* : Spectre obtenue par intégration de l'image dans la dimension spatiale après conversion absolue et calibration spectrale.

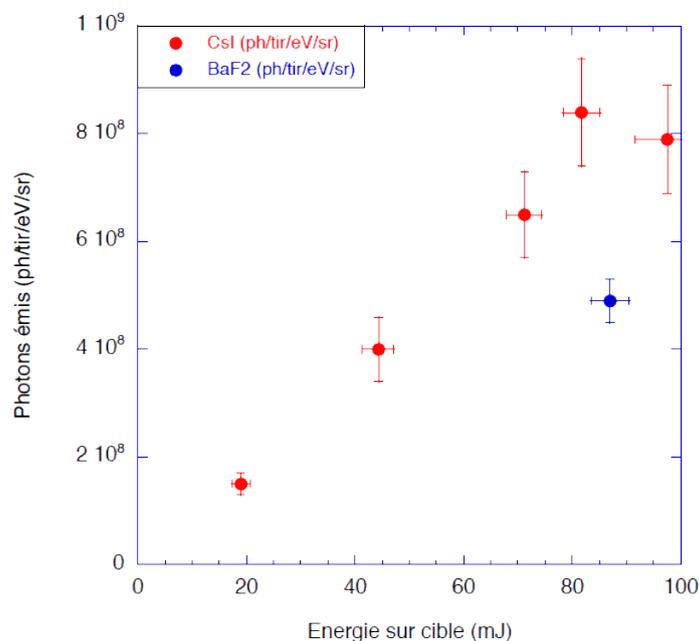


Figure 5.6 – Evolution du nombre de photons émis au voisinage du flanc *L3* (valeur moyenne sur un intervalle de 10 eV centré à 932,5 eV) en fonction de l'énergie du laser sur la cible solide de CsI pour une durée laser de 9 ps. Une mesure effectuée avec la cible de BaF₂ est aussi reportée.

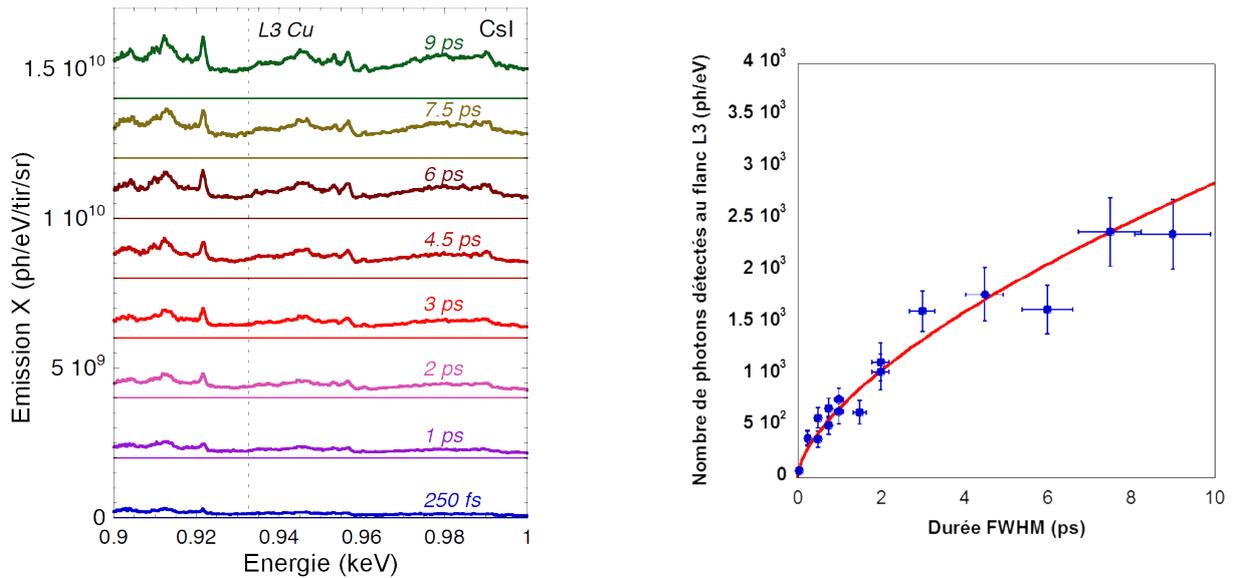


Figure 5.7 – *Gauche* : Spectres de l’émission X de la cible solide de CsI en fonction de la durée du laser. *Droite* : Evolution du nombre de photons détectés au flanc L3 du cuivre en fonction de la durée du laser pour une énergie laser de ~ 90 mJ.

du laser. En effet, une plus grande énergie donnera lieu à un plasma d’autant plus chaud, et dont l’émission X sera d’autant plus intense. Dans la pratique, nous sommes limités dans la valeur maximale que peut prendre cette énergie, puisque l’impulsion à l’entrée de la salle expérimentale est scindée entre impulsion sonde et pompe. Lors de l’acquisition des spectres XANES résolus en temps, il faut par conséquent consacrer une partie de l’énergie à la voie de chauffage, au détriment d’une valeur d’énergie maximale limitée sur la voie sonde (~ 80 mJ sur cible).

5.2.3 Comportement avec la durée du laser

C’est ensuite l’évolution du signal en fonction de la durée du laser que nous avons étudiée. Pour faire varier la durée de l’impulsion, on modifie l’écartement des réseaux du compresseur de la voie sonde. On présente sur la Figure 5.7 les spectres correspondant à différentes durées d’impulsion, ainsi que l’évolution du nombre de photons au voisinage du flanc L3 du cuivre en fonction de cette durée du laser. L’évolution de l’émission X est ici ajustée par une fonction puissance (< 1) arbitraire.

Pour des durées < 200 fs, des effets non-linéaires se manifestent à la traversée de la lentille conduisant à un point focal plus proche de la lentille de focalisation. Cela a pour conséquence de faire chuter fortement le niveau du signal. Mis à part ce domaine restreint, il ressort de ces mesures que l’intensité de l’émission X croît avec la durée du laser. De plus, on remarque que les structures présentes dans le spectre deviennent plus marquées avec la durée d’impulsion du laser. Ce phénomène a déjà été observé dans une étude basée, elle aussi, sur l’émission X de couche M d’éléments de Z élevés (dont le samarium ($Z=62$) et l’erbium ($Z=68$)) irradiés à des intensités de $10^{15} - 10^{17} \text{ W.cm}^{-2}$ [130] et concernant la gamme spectrale [1,50 - 1,75 keV].

Dans l’idéal, nous visons le plus grande nombre de photons/tir pour obtenir le meilleur rapport signal sur bruit possible. Etant donné que l’intensité du rayonnement X augmente avec la durée du laser, nous devrions en principe nous placer à une durée d’impulsion assez

longue, c'est-à-dire voisine de la dizaine de picosecondes si on se réfère à la Figure 5.7. Toutefois, une durée d'impulsion trop grande donnera lieu à un chauffage de la cible trop long, et ce critère peut être limitant pour nos mesures de spectroscopie XANES résolues en temps. En effet, la cible sera chauffée tant que celle-ci reçoit de l'énergie, c'est-à-dire sur toute la durée de l'impulsion. Si elle se détend en continu, sa température électronique maintiendra par conséquent une valeur élevée tout au long de la durée laser, donnant lieu à une émission X considérablement longue qui limitera d'autant notre résolution temporelle.

Il nous a donc été nécessaire de trouver un compromis entre une durée d'impulsion satisfaisant à la fois une intensité d'émission X suffisante (optimisée pour de longues durées laser) pour avoir un rapport signal sur bruit satisfaisant, et une durée d'émission X pas trop longue (correspondant à de courtes durées laser). Finalement, nous avons opté pour une durée d'impulsion de 3 ps FWHM lors de l'utilisation de ce rayonnement X comme impulsion sonde dans l'expérience de XANES résolue en temps.

A cette durée de 3 ps FWHM, l'émission X de la cible solide de CsI après optimisation est estimée à $\sim 1,5 \cdot 10^8$ photons/tir/eV/sr.

5.2.4 Stabilité de la source et incertitude

Afin de qualifier de manière visuelle la stabilité de la source, on présente, à gauche sur la Figure 5.8, deux spectres issus de séries de tirs consécutives et obtenues lors de séries « référence » (sans échantillon), et ce pour deux jours de mesures différents (soit au total quatre spectres différents). Chacun des spectres présentés est accumulé sur 50 tirs. On observe sur ceux-ci une grande similitude, aussi bien dans l'intensité que dans les structures spectrales.

Des fluctuations dans l'intensité sont susceptibles de se produire jour après jour, notamment à cause des variations dans l'énergie du laser induites par les alignements quotidiens. Elles peuvent éventuellement se produire tir-à-tir, mais ne sont pas critiques pour l'analyse tant qu'elles restent faibles. Ce n'est pas le cas des fluctuations spectrales qui peuvent complexifier l'analyse car pouvant potentiellement engendrer des structures spectrales sur la transmission là où le spectre est censé être plat.

A droite de la Figure 5.8 sont représentés les calculs d'absorbance pour les deux jours considérés. Pour un jour donné, l'absorbance est simplement calculée par $A(E) = -\ln(T(E))$ avec $T(E)$ le rapport entre les deux spectres. Ils permettent d'estimer, sur des acquisitions brutes, le niveau de bruit atteint. Pour les deux cas considérés, ces absorbances restent très proches de 0 qui est la valeur théorique, ce qui témoigne d'un niveau d'émission très stable. De plus, on voit que l'erreur rms (estimée entre les pixels 400 et 1100) est ≤ 2 % rms, ce qui est très faible. Ceci est notamment remarquable du fait que ces valeurs sont obtenues sans aucun traitement d'image, qui vise à effectuer différentes actions sur celles-ci pour améliorer l'analyse et ainsi réduire les barres d'erreur.

5.3 Source de rayonnement X créée par l'interaction d'un laser avec un jet d'agrégats

Jusqu'au début des années 1970 [133], l'étude de l'interaction de lasers ultra-court avec la matière concernait principalement des cibles solides de haute densité ($\sim 10^{23}$ atomes.cm⁻³),

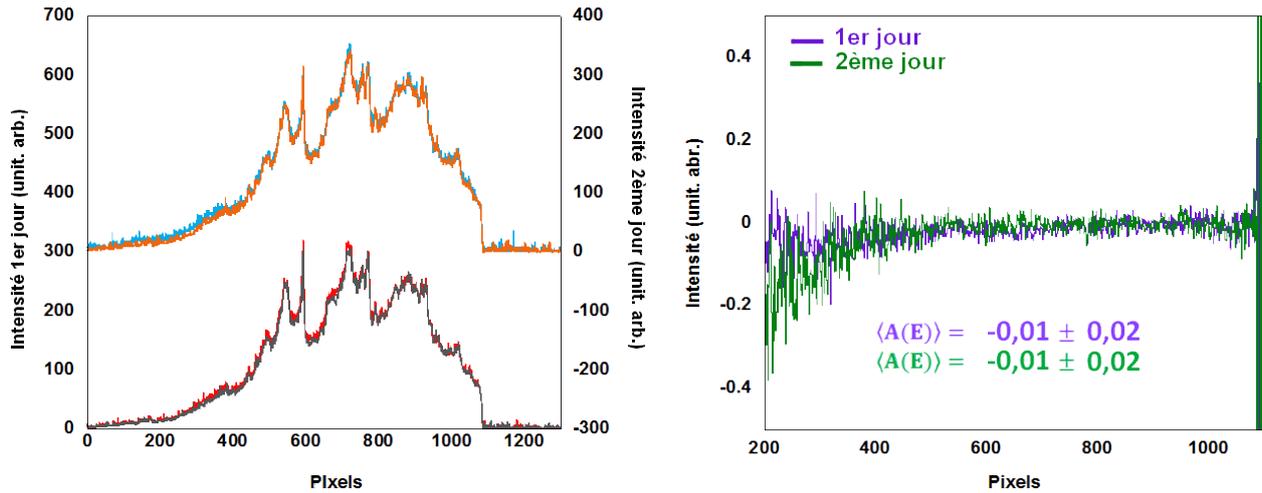


Figure 5.8 – *Gauche* : Spectres de l’émission X de la cible solide de CsI pour deux jours consécutifs enregistrés sur le spectromètre Sp2 (pour chaque jour, les spectres sont décalés verticalement). Pour une même journée, deux spectres accumulés sur 50 tirs pour une impulsion laser de 3 ps et une énergie de ~ 80 mJ sont superposés. *Droite* : Absorbance estimée à partir des deux spectres d’une même journée.

ou encore des gaz à faible densité ($< 10^{19}$ atomes.cm $^{-3}$). Bien que les jets de gaz ne génèrent pas de débris, ils n’absorbent que peu l’énergie du laser en particulier en régime femtoseconde, alors que l’absorption est élevée dans le cas des cibles solides. En effet, l’absorption collisionnelle est directement dépendante de la densité.

Les agrégats, pouvant être vus comme un système polyatomique, sont issus de jet de gaz rares à haute pression. Ils sont créés par condensation du gaz en expansion adiabatique dans le vide, et offrent l’avantage d’une forte absorption semblable à celle des cibles solides. De plus, ils ne génèrent aucun débris, de la même manière que les jets de gaz. Le fort taux d’absorption dans le cas des agrégats provient de leur densité locale voisine de celle d’un solide et de leurs dimensions nanométriques, \ll à la longueur d’onde du laser (on rappelle ici que $\lambda = 800$ nm).

La capacité des agrégats à émettre un rayonnement conséquent dans le domaine des X a d’abord été mise en évidence par des mesures expérimentales sur des agrégats de krypton [134], puis par une description par le modèle du nano-plasma de Ditmire *et al.* [135], dont le but est principalement de comprendre la dynamique d’ionisation entrant en jeu avec les agrégats. Ce modèle de nano-plasma a notamment mis en avant la détente hydrodynamique ultra-rapide induite (dans les trois dimensions de l’espace contre une dimension pour la cible solide).

Dans la famille des gaz rares, on retrouve l’hélium He ($Z=2$), le néon Ne ($Z=10$), le krypton Kr ($Z=36$), le xénon Xe ($Z=54$) et le radon Rn ($Z=86$). Le xénon, dont le numéro atomique est situé entre ceux du césium Cs ($Z=55$) et de l’iode I ($Z=53$), apparaît alors comme un candidat parfait comme cible de conversion X pour notre étude au flanc d’absorption L du cuivre.

La mise en place expérimentale est plus complexe avec les cibles d’agrégats qu’avec les cibles solides. En effet, contrairement aux cibles solides pouvant être directement irradiées, il faut d’abord créer les agrégats dans des conditions maîtrisées et reproductibles tir-à-tir avant de pouvoir focaliser le laser sur ces cibles de matière nanométriques. De nombreux

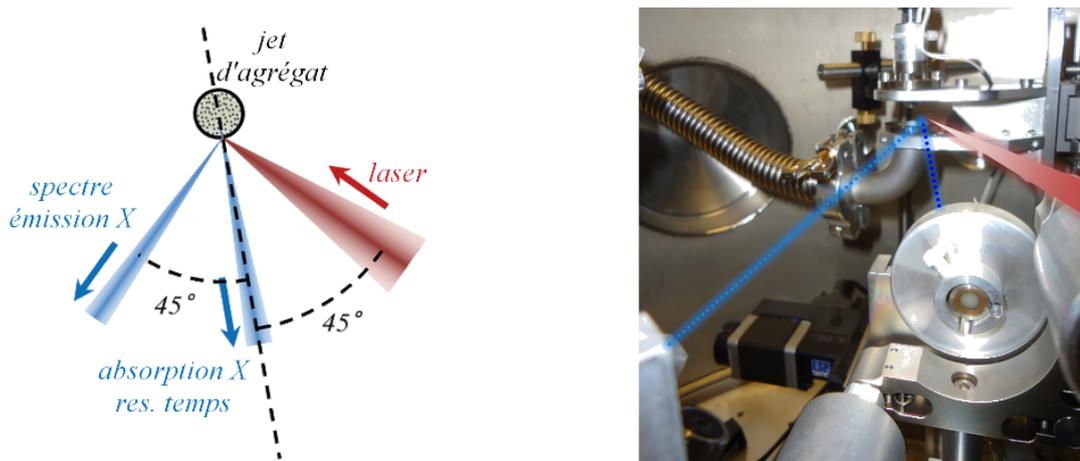


Figure 5.9 – *Gauche* : Schéma de la géométrie de la configuration expérimentale dans le cas de la cible d'agrégats de xénon. *Droite* : Photographie du montage. On reconnaît le polycapillaire P1 sur sa monture qui collecte les photons X le long de l'axe « absorption X res. temps ».

paramètres entrent en jeu dans leur formation, et il faut dans un premier temps optimiser l'écoulement de gaz supersonique pour donner lieu à des agrégats convenables. On s'intéresse dans un premier temps à la disposition expérimentale adoptée dans l'enceinte XANES #1.

5.3.1 Mise en place expérimentale

La configuration expérimentale dans le cas d'une cible de conversion X constituée de jets d'agrégats de xénon est présentée sur la Figure 5.9.

La figure 5.9 à gauche présente une vue schématique du dessus, et le laser est en fait focalisé à 1,5 mm en dessous de la buse supersonique. Le plan focal se situe au bord du jet de gaz, en direction de l'axe des polycapillaires P1-P2. L'angle entre le laser et cet axe est toujours de 45°.

De plus, le spectromètre Sp1 peut ici être utilisé. En effet, nous n'avons pas vu de points chauds sur la CCD1 du fait d'une production beaucoup plus limitée de photons X durs et d'électrons chauds qu'avec une cible solide. Ce spectromètre Sp1 est placé à 45° de l'axe P1-P2, soit à 90° du laser. Enfin, il n'y a pas lieu d'utiliser de filtre de 4 μm de polypropylène avec les agrégats puisqu'ils ne donnent lieu à aucun débris. Cela permet de gagner un facteur ~ 2 sur le nombre de photons collectés par Sp1.

5.3.2 Processus de création et optimisation du jet d'agrégats de xénon

L'ensemble du jet de gaz est tout d'abord constitué d'une électrovanne permettant une ouverture du jet de gaz contrôlée sur une durée Δt . Le gaz arrive en haut de l'électrovanne, et la pression P_0 à ce niveau est réglée par un détendeur. Cette électrovanne est reliée à une buse supersonique, représentée sur la Figure 5.10. Cette buse fait 10,5 mm de hauteur et a été usinée de manière à comporter trois diamètres différents sur sa longueur. Les dimensions de ces diamètres, observés au microscope, sont les suivantes : le diamètre d'entrée $\phi_{in} = 1040 \pm 20 \mu\text{m}$, le diamètre au niveau du col de la buse $\phi_{col} = 530 \pm 20 \mu\text{m}$ et enfin le diamètre de sortie $\phi_{out} = 730 \pm 20 \mu\text{m}$. L'ouverture au col et l'angle de sortie sont identiques à ceux

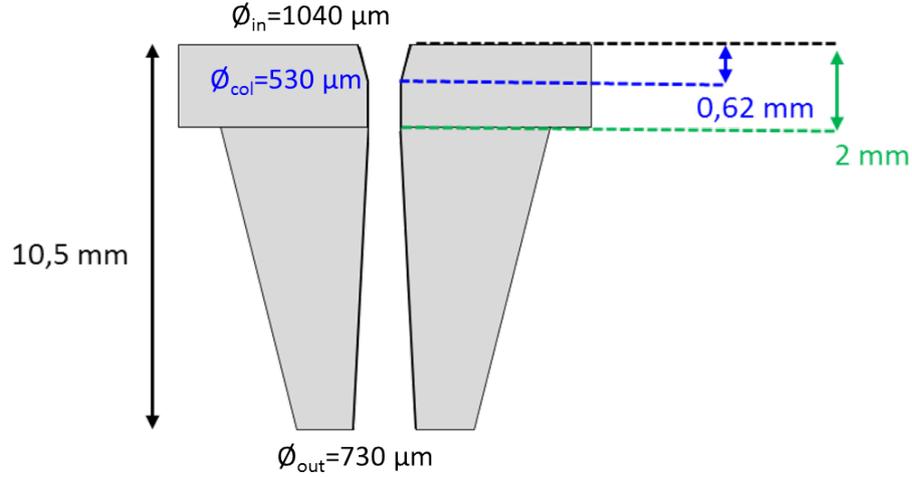


Figure 5.10 – Dimensions de la buse supersonique constituant le jet de gaz.

de la buse utilisée sur une étude précédente avec des agrégats d'argon [136].

Avec ce système, on vise un écoulement de gaz rare supersonique pour permettre la formation systématique d'agrégats, le tout dans des conditions reproductibles tir-à-tir.

5.3.3 Ecoulement du gaz

C'est notamment l'écoulement du gaz à travers cette buse qui va dicter les conditions de formation des agrégats et donc leurs caractéristiques.

Dans la référence [136] traitant d'une étude sur les agrégats d'argon, une expression analytique permet d'estimer la masse de gaz perdue à chaque ouverture de la buse à partir de la valeur de la pression P_0 injectée au niveau de l'ouverture de celle-ci. Cette estimation trouve son origine dans un modèle basé sur la détente adiabatique d'un gaz parfait monoatomique et assurant la conservation de la masse et de l'énergie.

Dans le cadre de ce modèle, la pression au niveau du col P_{col} s'exprime comme :

$$\frac{P_{col}}{P_0} = \left[\frac{2}{(\gamma + 1)} \right] \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \right) \quad (5.1)$$

avec $\gamma = 5/3$ pour un gaz monoatomique.

La masse volumique vaut quant à elle :

$$\frac{\rho_{col}}{\rho_0} = \left[\frac{2}{(\gamma + 1)} \right] \left(\frac{1}{\gamma - 1} \right) \quad (5.2)$$

Finalement, la masse M de gaz perdue à chacune des ouvertures de la buse est égale à :

$$M = v_{col} \cdot \frac{\pi \phi_{col}^2}{4} \cdot \rho_{col} \cdot \Delta t \quad (5.3)$$

avec Δt le temps d'ouverture du jet de gaz et v_{col} la vitesse au niveau du col.

Pour donner un ordre d'idée, avec des temps d'ouverture de ~ 10 ms, on peut envisager ~ 80

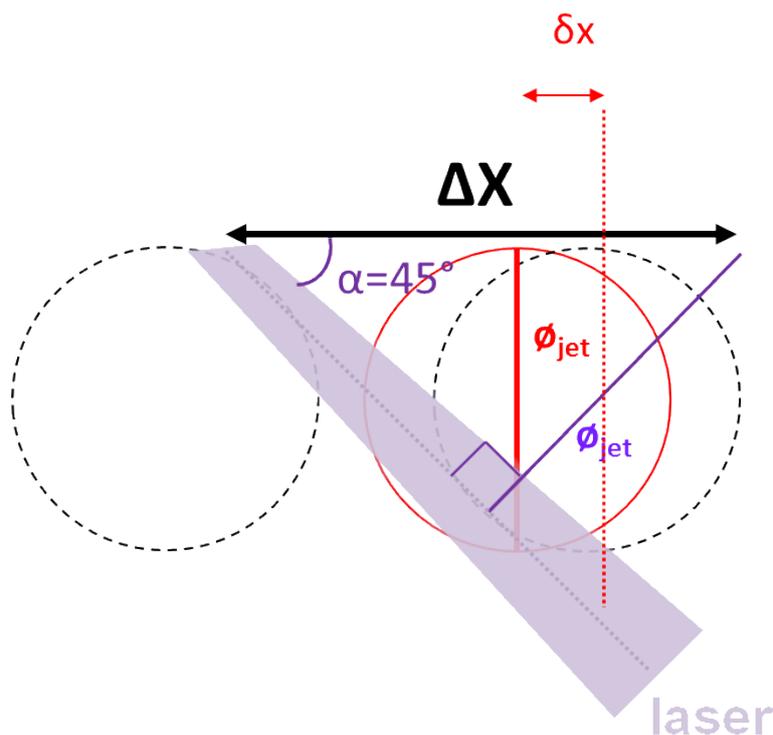


Figure 5.11 – Phase d’optimisation de la focalisation du laser dans le jet de gaz.

000 ouvertures de buse avec notre bouteille de gaz de xénon, ce qui permettrait l’acquisition de ~ 800 spectres (à 100 tirs par spectre).

Dans un premier temps, nous avons donc vérifié que l’écoulement du gaz sur une durée d’ouverture de la buse Δt engendrait la montée de pression dans l’enceinte prévue. C’est ensuite que nous avons cherché à optimiser la focalisation du laser dans ce jet de gaz.

Optimisation de la focalisation du laser dans le jet de gaz

Pour obtenir une focalisation optimale du laser, il faut que celui-ci soit focalisé en entrée du jet de gaz. La définition de cette configuration n’est pas intuitive, notamment du fait de l’angle entre le laser et le jet de gaz, mais aussi de la géométrie induite par l’écoulement du jet.

Afin de la déterminer, nous avons effectué un balayage transverse du jet de gaz par rapport au laser. Lorsque le laser devient tangentiel au jet et pour des positions plus lointaines, le signal X n’est plus. Ainsi, on utilise les positions d’extinction du signal de chaque côté du jet (on notera leur espacement relatif ΔX) pour se recaler. En tenant compte des considérations géométriques entre le jet de gaz et l’orientation du laser comme présentées sur la Figure 5.11, on peut relier le décalage δx à appliquer pour irradier le jet de gaz à son entrée par rapport à l’espacement ΔX :

$$\Delta X = \phi_{jet} \cdot \sqrt{2} \quad \text{et} \quad \delta x = \left(\frac{\phi_{jet}}{2} \right) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (5.4)$$

Ainsi, à partir de la mesure de ΔX , la valeur de δx à appliquer sur la position du jet d’agrégats pour une focalisation idéale du laser peut être déterminée.

De plus, avec cette formulation, nous sommes aussi en mesure d’estimer le diamètre du jet ϕ_{jet} à partir de la valeur de ΔX , mesurée à $3,6 \pm 0,3$ mm. Nous avons de cette manière

déduit un diamètre de jet égal à $\phi_{jet}^{mes.} = 2,6 \pm 0,2$ mm FWHM. Le modèle théorique issu de [136] permet aussi d'estimer cette valeur. On obtient à partir de celui-ci un diamètre de jet $\phi_{jet}^{th.} = 2,5 \pm 0,1$ mm.

L'accord certain entre les mesures et la valeur théorique du diamètre du jet de gaz assure une bonne collimation de celui-ci, nous confortant quant au fait que le laser interagisse avec un jet cylindrique de gradients très raides.

Taille des agrégats

La taille des agrégats dépend de plusieurs facteurs mais est principalement influencée par la pression en amont du jet de gaz P_0 .

Pour la déterminer, on utilise, entre autres, le paramètre empirique d'Hagena Γ [137, 138] qui s'exprime comme :

$$\Gamma = k \cdot \left(0,74 \cdot \frac{0,74 \cdot \phi_{col}}{\tan \alpha} \right)^{0,85} \cdot \frac{P_0}{T_0^{2,29}} \quad (5.5)$$

avec P_0 la pression en mbar, la température T_0 en K, le diamètre du col de la buse ϕ_{col} en μm , α le demi-angle de sortie ($\alpha \sim 4,5^\circ$) et k le paramètre de condensation ($k = 5\,500$ pour le xénon).

Dans la référence [136], un modèle basé sur une détente adiabatique du gaz a été proposé, dans le cadre de mesures d'émission X d'agrégats d'argon. Il propose aussi une modification de la loi permettant d'exprimer le nombre d'atomes par agrégats en fonction du paramètre d'Hagena dans le cas de gaz avec un paramètre Γ important. Cette nouvelle loi a été déterminée avec des agrégats d'argon. On suppose que l'application de cette formulation modifiée est justifiée aussi pour le xénon. Le nombre d'atomes N par agrégats de xénon peut alors s'exprimer de la sorte :

$$N = 100 \cdot \left(\frac{\Gamma}{1000} \right)^{1,8} \quad (5.6)$$

Il est ensuite possible de relier le rayon R de ces agrégats au nombre d'atomes par agrégats N :

$$R \sim 1,4 \cdot \sqrt[3]{9N} \quad (5.7)$$

Il est à noter que cette formule déterminée pour l'argon dans la référence [136] (où $R \sim \sqrt[3]{9N}$) a été adaptée ici au cas du xénon.

On aboutit, avec ce formalisme et pour une pression en amont $P_0 = 10$ bars, à un nombre d'atomes par agrégats $N = 1,2 \cdot 10^6$ atomes/agrégats et à des rayons d'agrégats de ~ 310 Å, ou encore $N = 1,5 \cdot 10^7$ atomes/agrégats de rayon ~ 720 Å pour une pression $P_0 = 40$ bars. Dans la pratique, on peut envisager de former des agrégats dont la taille varie entre quelques dizaines à quelques centaines d'Angströms.

Alors que de gros agrégats émettent un rayonnement X plus conséquent, on suspecte que la durée du rayonnement elle aussi augmente, comme établi dans la référence [139], où la nature sub-ps du rayonnement X des agrégats d'argon ($Z=18$) avait été mise en évidence.

Etant donnée la difficulté de mesurer précisément expérimentalement la taille des agrégats, c'est la montée en pression dans l'enceinte expérimentale due à la formation de ces agrégats que nous avons mesurée et comparée au modèle issu de [136]. On exprime par ce modèle la montée en pression $\Delta P/P_0$ de la manière suivante :

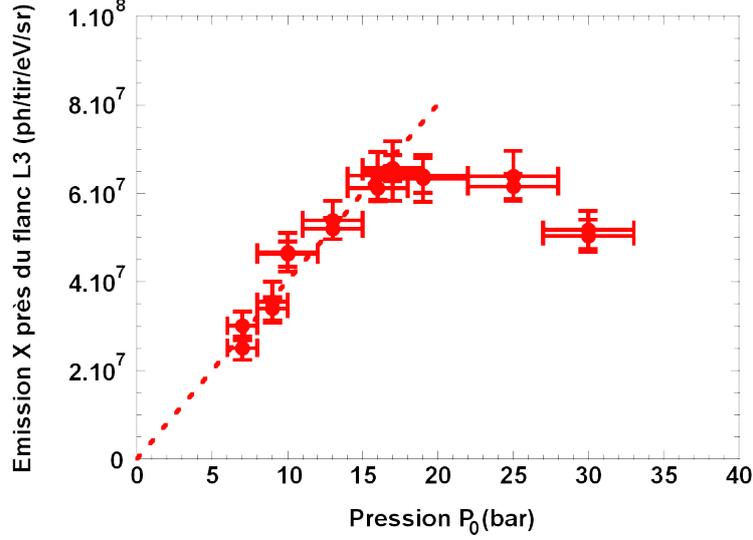


Figure 5.12 – Evolution du nombre de photons émis par le jet d’agrégats de xénon au niveau du flanc $L3$ du cuivre en fonction de la pression en amont du jet de gaz P_0 pour une durée laser de 500 fs FWHM et une énergie de ~ 95 mJ.

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \left(\frac{2}{\gamma - 1} \right)^{1/(\gamma-1)} \cdot \frac{\nu_{col} \Delta t S_{col}}{V} \approx 0,650 \frac{\nu_{col} \Delta t S_{col}}{V} \quad (5.8)$$

avec V le volume de l’enceinte [XANES#1](#) estimé à $0,3 \pm 0,1$ m³.

En tout début d’expérience, nous avons effectué quelques essais avec des agrégats d’argon dans le but d’optimiser des paramètres comme la montée de pression en fonction du temps d’ouverture du jet de gaz Δt (notamment pour vérifier que le temps d’ouverture Δt indiqué était effectivement correct). Cela nous a permis de vérifier que la relation suivante, issue elle aussi de la référence [136] et concernant des agrégats d’argon, était respectée :

$$\frac{\Delta P(\text{mbar})}{P_0(\text{bar})} \sim 1,3 \cdot 10^{-4} \Delta t(\text{ms}) \quad (5.9)$$

Finalement, c’est une durée effective d’ouverture de l’électrovanne de $\Delta t = 5$ ms que nous avons adoptée. Cette analyse nous a aussi amenés à être attentifs à toujours travailler dans des conditions de vide $<$ au mbar pour ne pas affecter l’écoulement supersonique du gaz.

Réabsorption de l’émission X des agrégats de xénon

En augmentant la pression P_0 , on s’attend à former plus d’agrégats et de taille plus importante, ce qui devrait à priori donner lieu à une émission X plus conséquente. C’est ce qu’on se propose d’étudier ci-après.

L’évolution de l’émission du rayonnement X des agrégats de xénon en fonction de la pression P_0 est rapportée sur la Figure 5.12. La durée du laser a été fixée pour cette étude à 500 fs FWHM, ce qui est proche de la valeur optimisant le rayonnement X comme on le verra dans la suite de ce chapitre. L’énergie du laser sur cible a, quant à elle, été mesurée à 95 ± 5 mJ. On observe que les mesures mettent en avant un comportement quasiment

linéaire de l'émission X avec la pression P_0 jusqu'à $P_0 = 17$ bars, où le niveau d'émission sature, avant de commencer à chuter à ~ 25 bars.

Un phénomène de réabsorption du rayonnement à l'intérieur de l'enceinte a été suspecté d'être responsable de cette évolution. En effet, la réabsorption peut être importante dans notre gamme spectrale d'énergie [0,9 - 1 keV], et ce plus encore pour l'air résiduel présent dans l'enceinte XANES#1 dans le cas d'un gaz lourd comme le xénon.

Les différentes contributions à la réabsorption du xénon peuvent être estimées à l'aide de bases de données, par exemple celle du CXRO [108].

En analysant la transmission des photons se propageant sur 1 mètre dans du xénon, il apparaît que dans le cas où la pression résiduelle dans l'enceinte est de $3 \cdot 10^{-1}$ mbar, seulement 20% des photons seront transmis.

En considérant une pression résiduelle de $7 \cdot 10^{-2}$ mbar, on arrive à une valeur de transmission plus satisfaisante de $\sim 70\%$. Cet aspect prouve qu'il est nécessaire de garder une pression résiduelle dans les enceintes de seulement quelques 10^{-2} mbar. Pour satisfaire ce critère, nous avons installé un système supplémentaire de pompage permanent de l'enceinte XANES#1, que l'on a placé juste en dessous du jet de gaz pour que le pompage soit le plus efficace possible.

De plus, il est nécessaire d'évaluer la réabsorption dans le jet de gaz de xénon lui-même. A partir de la référence [136], on trouve les relations suivantes :

$$\left(\frac{P_{out}}{P_0}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} = \left(\frac{\rho_{out}}{\rho_0}\right)^{(\gamma-1)} \quad (5.10)$$

Ici, le rapport des densités vaut $1,9 \cdot 10^{-2}$, ce qui rend, pour une pression $P_0 = 15$ bars une pression de 280 mbar dans le jet de gaz de xénon (560 mbar pour $P_0 = 30$ bars). Les transmissions pour ces pressions sur $500 \mu\text{m}$ de propagation dans le xénon (correspondant à la longueur d'interaction typiquement estimée) sont respectivement de 50% et 25%. La réabsorption des photons X dans le jet d'agrégats commence donc à être significative à partir de ~ 15 bars. Cela nous amène à penser que c'est ce phénomène qui est à l'origine du comportement reporté en Figure 5.12. Nous avons donc été contraint de travailler à une pression $P_0 = 17$ bars. Ce choix a été guidé à la fois par le fait que l'émission X sature à partir de cette valeur de pression, et aussi en raison du prix du xénon et de la nécessité à limiter sa consommation.

5.3.4 Emission X du plasma d'agrégats de xénon

Les conditions de création des agrégats sont à ce point bien définies, et on présente dans cette partie les caractéristiques du rayonnement X de couche M des agrégats de xénon irradiés par un laser sub-ps.

Une image enregistrée par la CCD du second spectromètre Sp2 (celui aussi utilisé pour le CsI) est présentée à gauche sur la Figure 5.13. Elle présente dans sa forme quelques similitudes avec celle obtenue pour la cible solide de CsI. Le spectre de droite de la Figure 5.13 montre le résultat de l'intégration dans la dimension spatiale. Le spectre s'étend sur un peu plus de 200 eV, de part et d'autre du flanc $L3$ du cuivre.

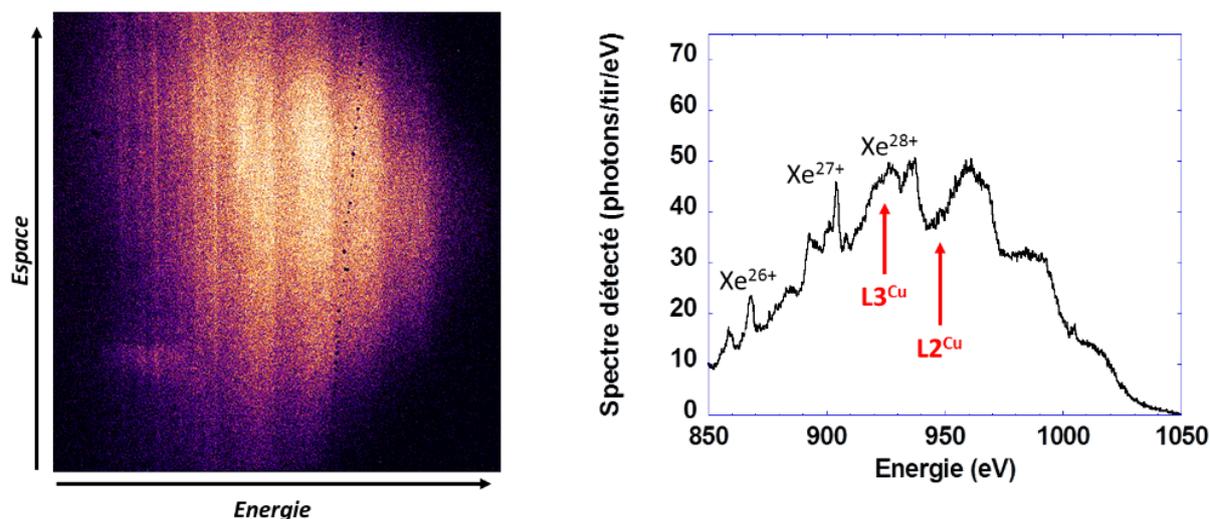


Figure 5.13 – Exemple de spectres de l’émission X des agrégats de xénon obtenus sur le spectromètre Sp2 dans des conditions de pression $P_0 = 17$ bars, avec une impulsion laser de durée 500 fs FWHM à une énergie de 95 mJ. *Gauche* : image enregistrée par la CCD X. *Droite* : spectre obtenu par intégration de l’image dans la dimension spatiale. Ces derniers peuvent être comparés aux spectres de l’émission X de la cible de CsI présentés sur la Figure 5.5.

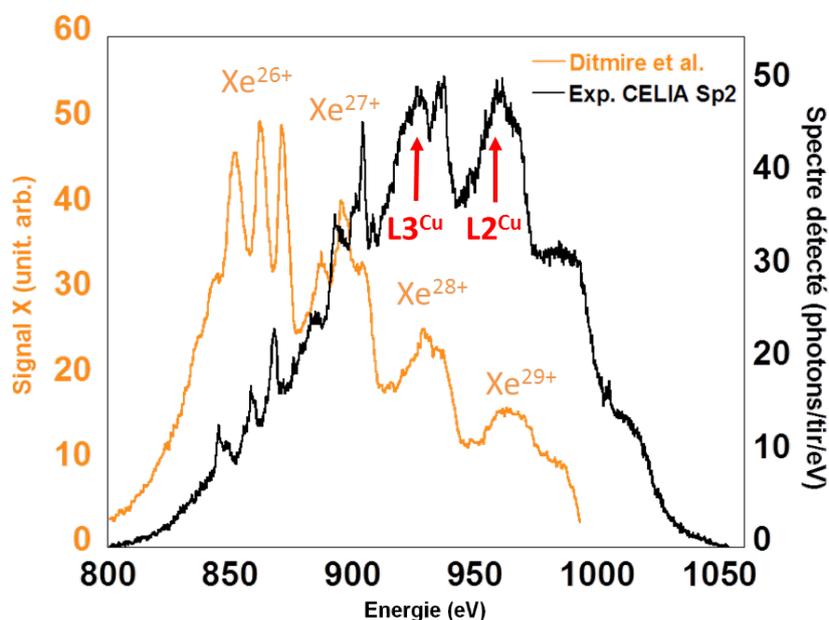


Figure 5.14 – Comparaison entre le spectre de xénon issu de [140] et le spectre obtenu dans le cas présent. Par mise en commun des structures spectrales, on peut ainsi identifier le niveau d’ionisation atteint.

Les niveaux d’ionisation du xénon identifiés sur le spectre proviennent d’un travail de Ditmire *et al.* [140]. Ils ont été déterminés à l’aide d’un code basé sur un modèle d’atome moyen permettant de calculer les dynamiques des taux d’ionisation dans un plasma en utilisant un modèle collisionnel-radiatif. La comparaison entre le spectre expérimental de l’émission X d’agrégats de xénon originaire de cette référence et celui obtenu dans notre expérience au CELIA est représentée sur la Figure 5.14.

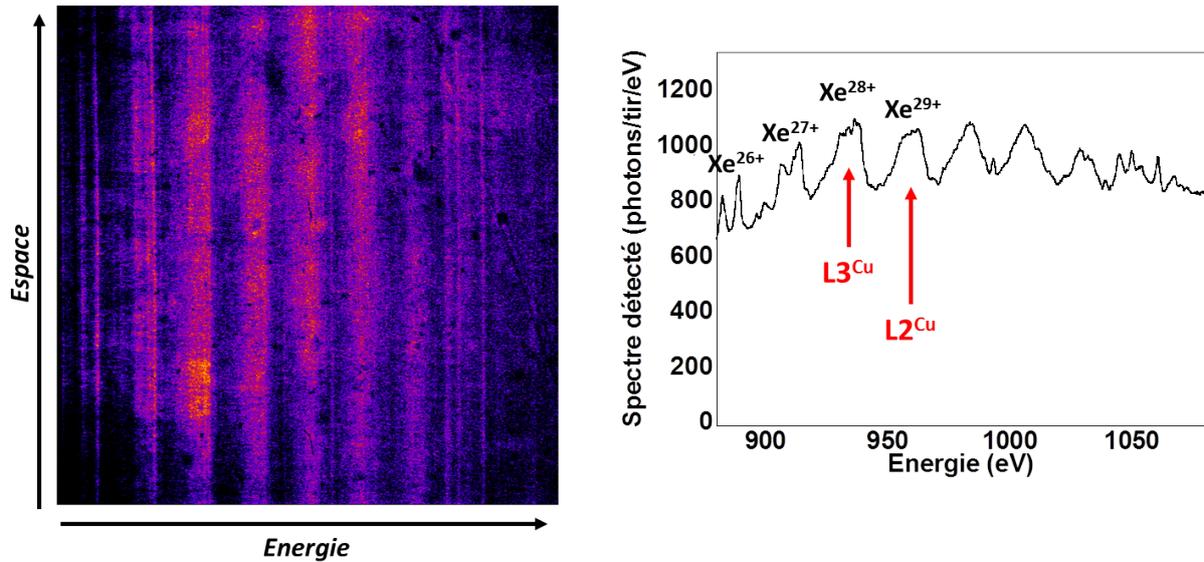


Figure 5.15 – Spectres de l'émission X des agrégats de xénon obtenus sur le spectromètre Sp1. Gauche : image enregistrée par la CCD X. Droite : Spectre obtenu par intégration de l'image dans la dimension spatiale.

Ici, l'enveloppe gaussienne de notre spectromètre Sp2 est nettement visible, et affecte notamment les structures aux plus basses énergies que l'on distingue très facilement sur le spectre de Ditmire *et al.*.

Le spectre obtenu sur le spectromètre Sp1, consacré à l'enregistrement du rayonnement émis directement par les cibles d'agrégats, fait l'objet de la Figure 5.15. De la même manière que sur la Figure 5.14, on présente à gauche l'image de la CCD X, et à droite le spectre après intégration selon la dimension spatiale.

On observe plus facilement les structures spectrales avec ce spectromètre sur l'enregistrement de la CCD. Le signal occupe aussi dans ce cas toute la surface de détection de la caméra, du fait de la nature isotropique de l'émission X collectée.

5.3.5 Comportement avec la durée du laser

L'évolution de l'émission X avec la durée de l'impulsion laser a aussi été considérée pour le xénon. Les spectres d'émission enregistrés pour différentes durées sont ainsi représentés sur la Figure 5.16. Comme pour le CsI, l'énergie sur cible est dans chaque cas égale à ~ 85 mJ.

Contrairement au cas des cibles solides et notamment du CsI comme on l'a vu plus haut, l'augmentation de la durée du laser n'engendre pas de structures spectrales plus prononcées. L'allure spectrale du rayonnement X des agrégats de xénon est ainsi quasiment la même pour toutes les durées d'impulsion. De plus, à la vue des spectres, il semblerait que ceux obtenus pour des durées de 550 fs, 750 fs et 1 ps soient ceux où le signal est le plus élevé. Pour s'en assurer, nous avons tracé à côté de ces spectres l'évolution du nombre de photons détectés au voisinage du flanc L3 en fonction de la durée de l'impulsion laser.

Alors que l'émission X augmente avec la durée du laser, le nombre de photons détectés chute pour des durées d'impulsion ≥ 1 ps. Cette évolution se distingue donc fortement de celle de

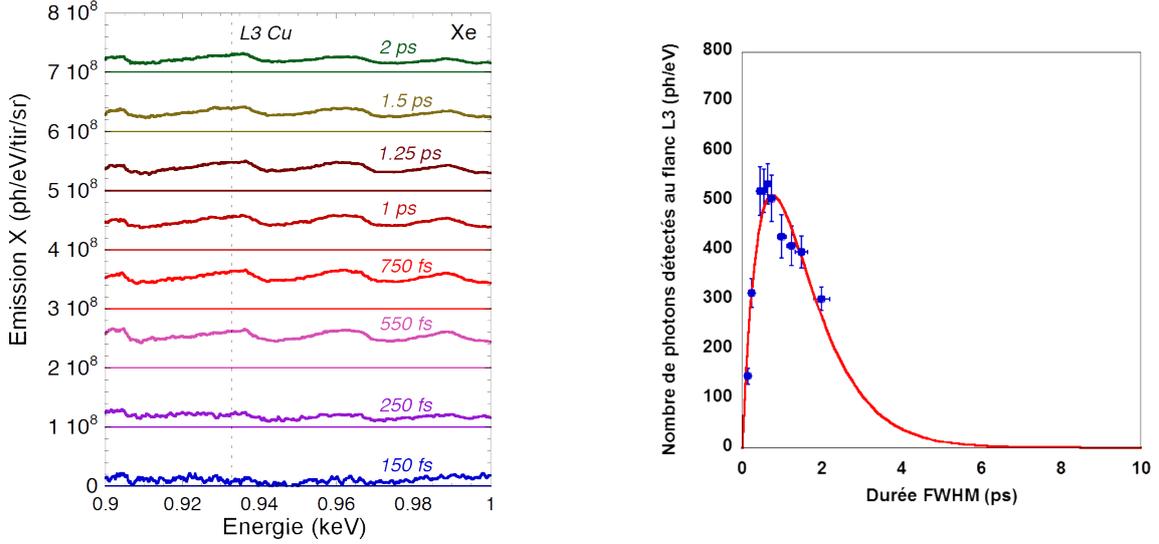


Figure 5.16 – *Gauche* : Spectres de l'émission X du jet d'agrégats de xénon en fonction de la durée du laser. *Droite* : Evolution du nombre de photons détectés au flanc L3 du cuivre en fonction de la durée du laser. Les points bleus sont des mesures et la ligne rouge est un ajustement de ces points. L'énergie du laser est de ~ 85 mJ et la pression P_0 vaut 17 bars.

la cible solide, où on a vu que l'émission X augmente continûment avec la durée du laser (au moins jusqu'à une dizaine de picosecondes, durée la plus longue étudiée), et témoigne des fortes disparités entre les deux dynamiques d'interaction (voir Figure 5.7).

Les points ont ensuite été ajustés par une fonction arbitraire du type :

$$t \times \exp\left(\frac{-t}{\Delta t_{opt}}\right) \quad (5.11)$$

Cela nous a permis de bien reproduire les données, comme le montre la courbe rouge à droite de la Figure 5.16. L'ajustement renvoie une valeur optimale de la durée du laser de : $\Delta t_{opt} = 750 \pm 100$ fs FWHM.

A cette durée optimale, l'émission de la source de rayonnement X d'agrégats de xénon a été estimée à $\sim 7.10^7$ photons/tir/eV/sr. Dans cette configuration expérimentale (750 fs FWHM), on aboutit alors à un rayonnement aussi important qu'avec une cible solide de CsI. De plus, le fait de pouvoir retirer les filtres de $4 \mu\text{m}$ de polypropylène avec les agrégats donne un signal plus important sur le Sp2 duquel sont extraits les spectres d'absorption XANES.

Dans la référence [139], la durée optimale du laser est interprétée comme le temps nécessaire à l'agrégat pour atteindre une densité voisine de la densité critique n_c après avoir été irradié par le laser. En effet, c'est à la densité critique que le couplage entre le laser et l'agrégat (et notamment l'absorption du laser) est le plus efficace. Ce temps est, comme on peut le voir sur la Figure 5.17, une fonction quasiment linéaire du rayon de l'agrégat (jusqu'à $P_0 = 17$ bars et que la réabsorption n'impacte pas trop les mesures). Les rayons des agrégats sont déterminés à partir du paramètre d'Hagena Γ en supposant une expansion autosemblable à la vitesse du son.

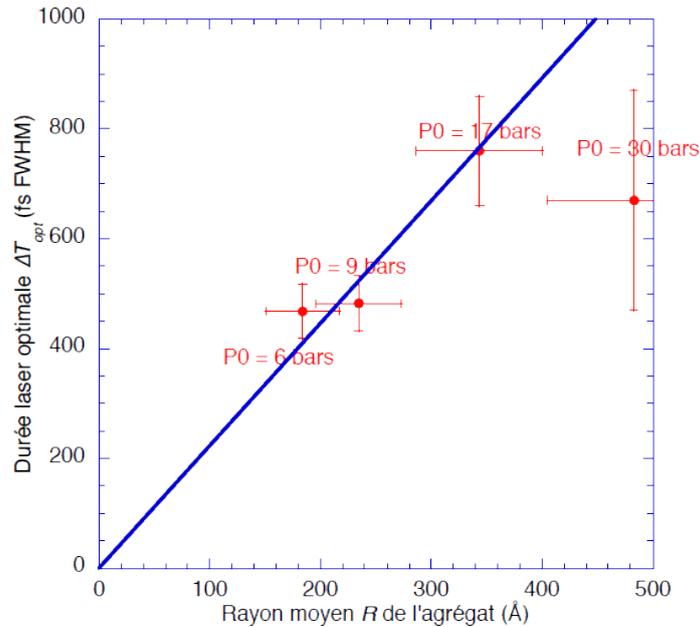


Figure 5.17 – Evolution de la durée laser ΔT_{opt} optimisant l'émission X du jet d'agrégats de xénon en fonction du rayon des agrégats. L'énergie du laser sur cible est de 95 mJ. Dans chaque cas sont aussi indiquées les valeurs de la pression P_0 en entrée de la buse. L'écart-type sur les valeurs du rayon est pris égale à $\sim 15\%$, valeur estimée dans [136].

5.3.6 Stabilité de la source de rayonnement X

Il est important que la source X soit la plus stable tir-à-tir, étant donné que les spectres XANES sont obtenus par division des spectres avec et sans échantillon de cuivre. Des fluctuations, notamment dans la dimension spectrale peuvent se révéler critiques.

On s'intéresse ici à cet aspect, en évaluant la stabilité de la source pour chaque spectromètre Sp1 et Sp2 avec deux spectres « référence » acquis sur des séries de tirs consécutives. C'est ce qui est représenté sur la Figure 5.18. Sur celle-ci, on présente pour Sp1 et Sp2 deux spectres, qui dans les deux cas se superposent quasiment parfaitement. Le calcul de l'absorbance correspondant à ces spectres (théoriquement égale à 0) est, quant à lui, montré dans la colonne de droite. Pour les deux spectromètres, on obtient bien une absorbance quasiment nulle, avec un écart-type de quelques % rms, ce qui est infime et témoigne de la grande stabilité de la source de rayonnement X.

Par ailleurs, l'utilisation conjointe des deux spectromètres permet d'extraire les spectres d'absorption selon la démarche proposée par Lévy *et al.* [141]. On peut alors recalculer l'absorbance comme présenté sur la Figure 5.18, mais avec la contribution des deux spectromètres. Les résultats de la double division des spectres sont montrés sur la Figure 5.19.

Avec l'application de cette procédure d'analyse, nous aboutissons aux mêmes résultats, c'est-à-dire une absorbance nulle, mais avec une incertitude réduite et atteignant ici 2,2% rms.

De plus, dans ce cas de division de spectre de référence donnant une absorbance nulle,

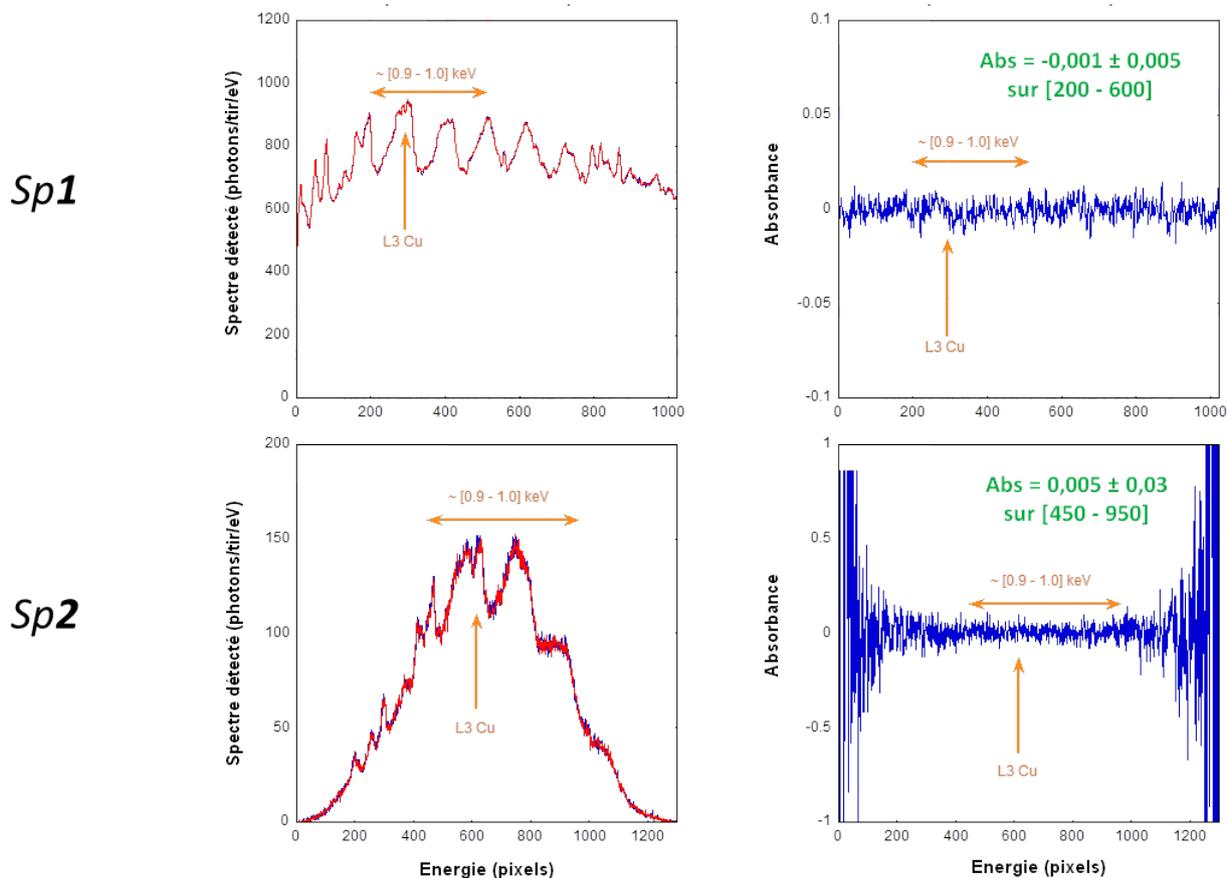


Figure 5.18 – Colonne de gauche : Deux spectres consécutifs de l'émission X du jet d'agrégats de xénon enregistrés sur *Haut gauche* : le spectromètre Sp1. *Bas gauche* : le spectromètre Sp2. Ces spectres ont été obtenus après accumulation de 100 tirs avec une pression P_0 de 17 bars, et une impulsion laser de 600 fs FWHM et 95 mJ d'énergie sur cible . Colonne de droite : Calcul de l'absorbance des deux spectres références pour *Haut droit* : le spectromètre Sp1 et *Bas droit* : le spectromètre Sp2. Suite à l'ouverture angulaire limitée du polycapillaire P2 le spectre de l'émission X est plus faible à gauche et à droite, ce qui se traduit par un bruit plus important sur l'absorbance.

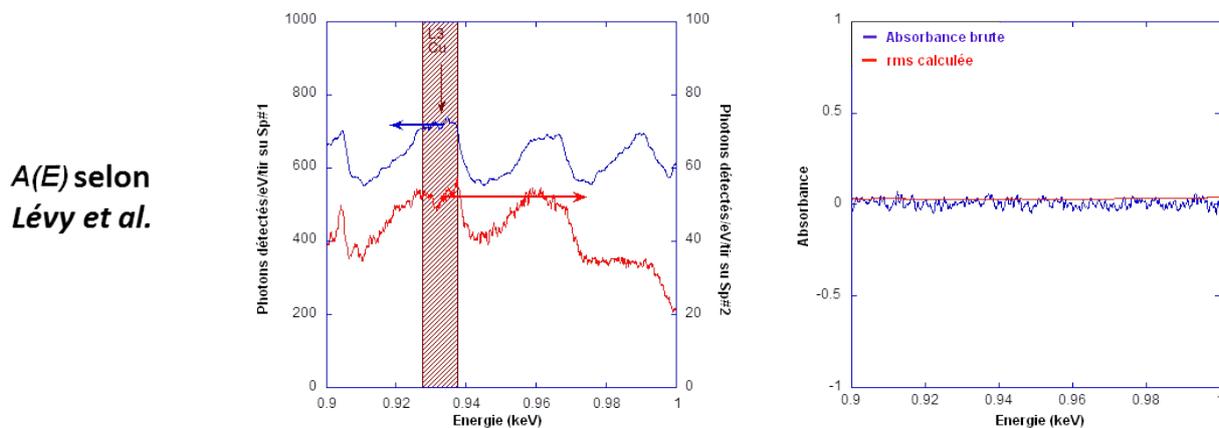


Figure 5.19 – Calcul de l'absorbance selon [141] mettant en oeuvre les deux spectromètres pour l'étude de la stabilité de la source de xénon tir-à-tir.

l'erreur liée à la statistique de comptage des photons introduite au chapitre précédent vaut :

$$\delta A(E) = \left(\frac{\delta T(E)}{T(E)} \right) = \sqrt{\frac{1}{N_{réf1}} + \frac{1}{N_{réf2}}} \approx \sqrt{\frac{2}{N_{réf}}} \text{ avec un spectromètre}$$

$$\left(\frac{\delta T(E)}{T(E)} \right) = \sqrt{2} \cdot \sqrt{\frac{1}{N_{réf}^{Sp1}} + \frac{1}{N_{réf}^{Sp2}}} \text{ avec les deux spectromètres}$$

On trouve alors comme incertitudes liées au comptage statistique des photons pour les spectres présentés sur la Figure 5.19 :

$$\text{Sp2 seul : } \delta A(E) = 0,019$$

$$\text{Sp1 et Sp2 : } \delta A(E) = 0,020 (< 0,022 \text{ mesurés})$$

Comme on l'a mentionné au chapitre précédent, cette démarche utilisant les deux spectromètres permet de s'affranchir d'une éventuelle instabilité de la source de rayonnement X.

5.3.7 Dégradation des cristaux

Durant cette expérience avec les agrégats de xénon, nous n'avons pas mis de filtres de 4 μm de polypropylène devant les polycapillaires, ni devant les spectromètres. Alors qu'aucune dégradation n'a été décelée à l'oeil au niveau des polycapillaires, les cristaux ont été graduellement abîmés tout au long des tirs lasers. Ce constat a pu être établi directement à partir des images enregistrées par les CCD X, qui ont montré comme on peut le voir sur la Figure 5.20 l'apparition puis la croissance de taches noires.

Pour chaque spectromètre, la première ligne d'images CCD correspond à un spectre du début de l'expérience, la seconde ligne 8 jours plus tard dans l'expérience, après quelques milliers de tirs, et enfin la troisième ligne 16 jours après le début, correspondant à quelques jours avant la fin de l'expérience.

A côté de ces images des spectromètres Sp1 et Sp2 issues des CCD X sont disposées des images enregistrées au microscope à la fin de l'expérience pour différents plans du cristal en ajustant finement la focalisation de cet appareil.

La dégradation est beaucoup plus visible sur le spectromètre Sp2 qui est pourtant le plus loin du jet d'agrégats. Sur l'image enregistrée en fin d'expérience, la surface des taches noires occupe $\sim 30\%$ de l'image. On distingue même sur l'image au microscope du cristal de Sp2 un dépôt de cuivre dont la taille est assez conséquente ($\sim 120 \times 40 \mu\text{m}^2$). En effet, le cristal de Sp2 est situé en face de l'échantillon, et reçoit directement des morceaux de l'échantillon lorsque celui-ci est ablaté.

Sur le Sp1, la dégradation du cristal, moins marquée, se manifeste elle aussi par des taches noires, mais aussi par l'émergence de traits noirs.

Nous avons observé à la fin de l'expérience une perte d'un facteur ~ 2 sur le signal de Sp1, et d'un facteur $\sim 2,5$ sur le Sp2 plus détérioré. Cette dégradation a causé, jour après jour, une chute progressive du signal d'émission X collecté par les deux spectromètres, et nous n'avons toujours pas réellement compris l'origine de cette usure.

Néanmoins, une analyse du niveau de bruit sur des divisions entre spectres de référence montre que, même si les cristaux ont été fortement abîmés, l'incertitude reste cohérente avec

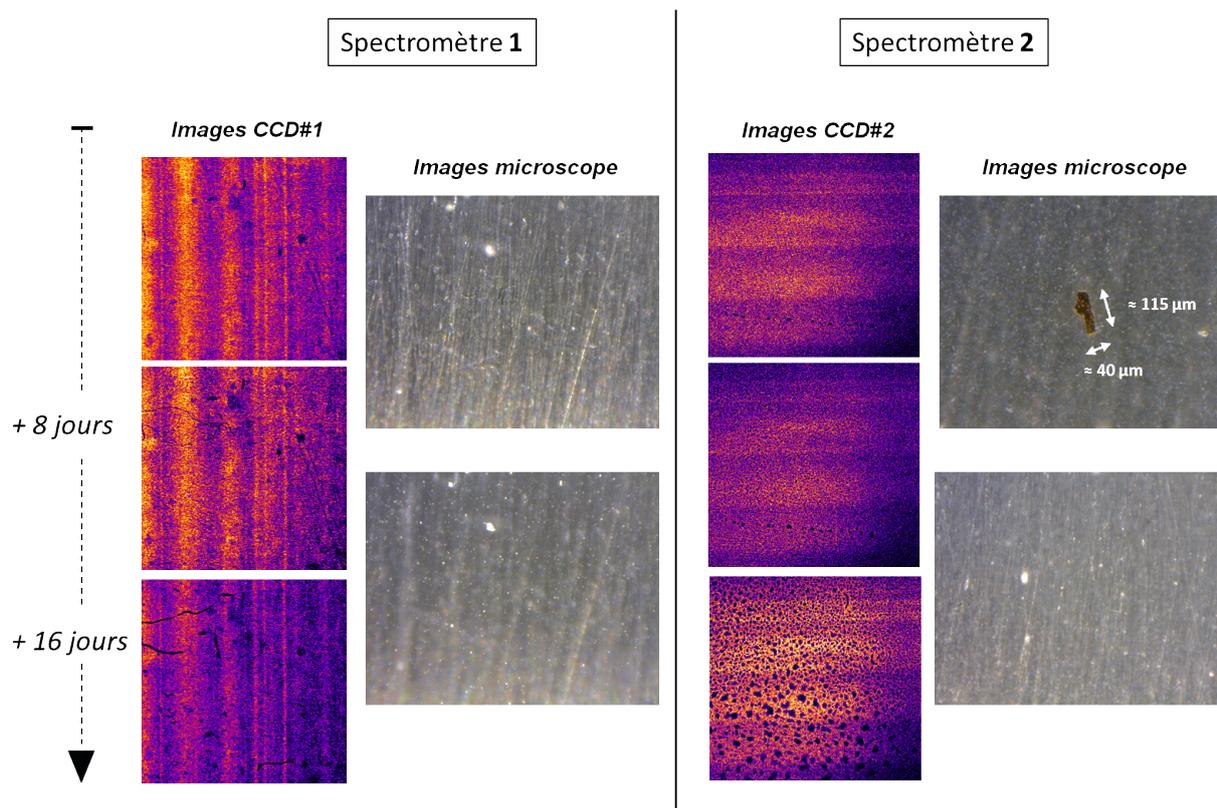


Figure 5.20 – Evolution de la dégradation des cristaux sur les deux spectromètres Sp1 et Sp2 tout au long de l’expérience. L’échelle en ordonnée désigne les délais auxquels les images CCD ont été enregistrées (+8 jours et +16 jours après le début de l’expérience). Deux images prises au microscope sont aussi présentées pour chaque spectromètre suivant deux niveaux de focalisation différents afin de caractériser différents plans des cristaux.

la seule prise en compte de celle liée au comptage statistique de photons comme détaillé dans la référence [141].

5.4 Facteurs limitant la résolution temporelle

Les configurations géométriques selon lesquelles nous avons arrangé les cibles de conversion X peuvent se répercuter sur la résolution temporelle, que l’on souhaite la plus courte possible dans nos mesures XANES résolues en temps. On résume dans cette partie, pour la cible solide de CsI et les agrégats de xénon, les facteurs pouvant limiter cette résolution temporelle. Les arrangements entre le laser et les cibles sont résumés pour rappel sur la Figure 5.21. Concernant la cible solide de CsI, aucun délai temporel n’est susceptible de se produire au niveau de la collection du polycapillaire P1 entre l’émission X créée de part et d’autre des bords de l’impulsion laser. Toutefois, comme pour l’échantillon de cuivre dans l’enceinte XANES#2, c’est la position focale de la cible solide qui peut être un frein dans notre course à la résolution temporelle la plus courte. En effet, la cible solide doit être déplacée entre chaque tir. Si le déplacement n’est pas parfaitement parallèle à la surface de la cible, une déviation de la position de cette surface par rapport à la focalisation du laser est susceptible de se produire. Nous avons estimé cette incertitude à $\delta z < 150 \mu\text{m}$ à partir

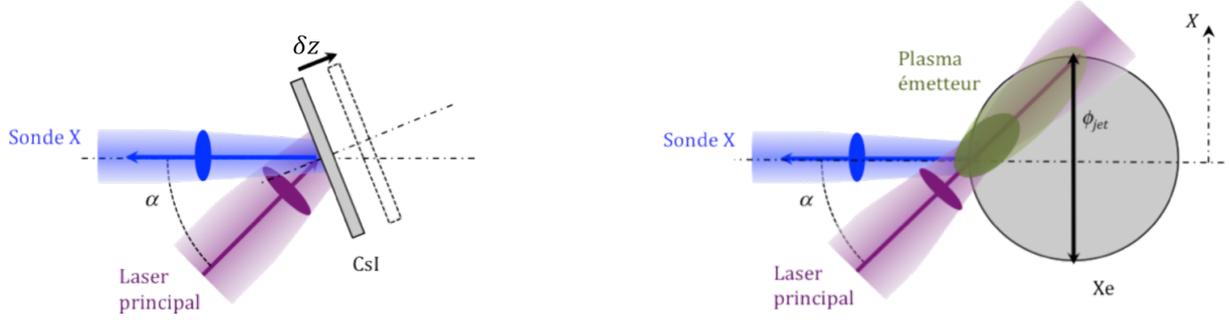


Figure 5.21 – Contributions à la résolution temporelle des sources de rayonnement X et de leurs dispositions dans l'enceinte XANES#1 pour *Gauche* : une cible solide. *Droite* : un jet d'agrégats.

de notre procédure de préalignement de la cible, ce qui nous a permis d'en déduire le délai temporel τ_{CsI} correspondant :

$$\tau_{CsI} = \frac{\delta z}{c} \cdot \left[\frac{1 + \cos \alpha}{\cos(\alpha/2)} \right] \quad \text{avec } \alpha = 45^\circ \quad (5.12)$$

Avec cette expression et l'estimation de l'incertitude sur la position focale de la cible solide de CsI, il vient $\tau_{CsI} = 0,9$ ps FWHM.

Dans le cas des agrégats de xénon, la buse n'est jamais déplacée. En revanche, le plasma émetteur a une certaine expansion le long de l'axe focal du laser. La longueur du plasma émetteur L_{plasma} le long de l'axe du laser peut être non négligeable, et ainsi contribuer à allonger de τ_{Xe} la résolution temporelle. On exprime cette contribution τ_{Xe} comme :

$$\tau_{Xe} = \frac{L_{plasma}}{c} \cdot (1 + \cos \alpha) \quad (5.13)$$

La longueur du plasma a été estimée par un balayage horizontal du polycapillaire P1. Sa valeur vaut $L_{plasma} = 300 \pm 30 \mu\text{m}$, et nous permet de déterminer $\tau_{Xe} = 1,7 \pm 0,2$ ps FWHM.

5.5 Simulations dynamiques des émissions X

Comme on l'a constaté dans ce chapitre, les dynamiques d'interaction avec le laser de la cible solide de CsI et des agrégats de xénon sont très distinctes. Des simulations ont ainsi été menées, dans le but de comprendre le comportement différent avec la durée du laser de l'émission X induite dans ces deux cas.

Cette étude numérique se base sur une combinaison de calculs hydrodynamique et collisionnel-radiatif. On présente ici les résultats obtenus, établissant la comparaison entre des simulations mettant en oeuvre une feuille plane représentative de la géométrie d'une cible solide, et d'une sphère caractéristique d'un agrégat. Les éléments Cs et I n'étant pas disponibles dans les bases de données des codes utilisés, les simulations présentées ici concernent uniquement le xénon, étudié dans les deux géométries.

Ces simulations comportent deux phases. Dans un premier temps, le code MULTI [142] a été utilisé. Il s'agit d'un code radiatif-hydrodynamique à une dimension, et dédié à la description de l'interaction d'un laser sub-ps avec la matière jusqu'à des intensités de $\sim 10^{17} \text{ W.cm}^{-2}$ (qui reste l'ordre de grandeur des investigations expérimentales effectuées ici). Il a été mis à profit pour simuler les évolutions temporelles de la densité $\rho(t)$ et de la

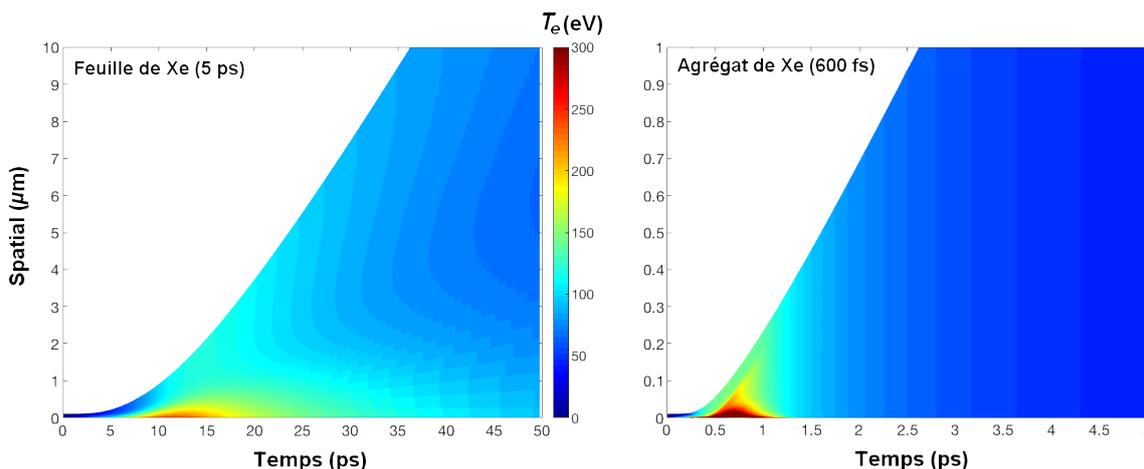


Figure 5.22 – Résultats des simulations effectuées avec MULTI : évolution de la température $T_e(t)$ dans le cas *Gauche* : d’une feuille plane de 10 nm de xénon irradiée par un laser de 5 ps FWHM et *Droite* : d’une sphère de 10 nm de rayon de xénon irradiée par un laser de 600 fs FWHM. Il est à noter que les échelles en abscisses et en ordonnées sont différentes dans les deux cas.

température, notamment celle des électrons $T_e(t)$, à partir d’un terme source laser semblable à celui employé dans nos expériences.

Les résultats de l’évolution spatio-temporelle de T_e obtenus pour le xénon dans le cas d’une feuille plane et d’une sphère (\approx un agrégat) sont représentés sur la Figure 5.22. Dans chaque cas, le maximum de l’intensité laser est atteint au bout de $1,5 \times \delta t$, δt étant la durée de l’impulsion laser. La fluence est ici fixée à la valeur de la fluence expérimentale, et la durée de l’impulsion laser vaut 5 ps FWHM dans le cas de la feuille, et 600 fs FWHM pour l’agrégat.

Dans le cas de la feuille plane, à gauche de la Figure 5.22, on peut voir que la température maximale atteint $T_e \sim 210$ eV, alors qu’elle vaut ~ 300 eV pour un agrégat. L’observation la plus notable réside dans la durée pendant laquelle cette température maximale est maintenue. Pour la feuille plane, T_e^{max} perdure sur une dizaine de picosecondes, alors qu’elle reste constante seulement pendant quelques centaines de femtosecondes dans l’agrégat. C’est cette différence dans la dynamique de l’évolution de la température qui demeure à l’origine de la durée d’émission X notablement plus courte d’un agrégat par rapport à une feuille plane.

Les conditions (ρ, T_e) à un instant t issues des simulations avec MULTI sont ensuite utilisées comme paramètres d’entrées dans des calculs d’émission X effectués avec le code collisionnel radiatif SPECT3D [143]. Ce code peut être employé pour traiter les résultats de simulations hydrodynamiques ou de codes PIC (Particle-In-Cell). Il permet de calculer les propriétés spectrales, c’est-à-dire d’émission ou d’absorption, ainsi que les états d’ionisation pour des plasmas à l’équilibre thermodynamique local (LTE) ou non. On peut donc avec ce code retracer l’historique temporel de l’émission X de couche M engendrée (en terme d’intensité du signal ou de durée d’émission) pour toutes les conditions rencontrées par la matière chauffée et décrites par MULTI. Cette étape constitue la seconde et dernière phase des calculs.

Les résultats obtenus par ces calculs avec le xénon montrent finalement une durée de l’émission X de 250 fs rms dans le cas des agrégats. La durée de l’émission dans le cas d’une

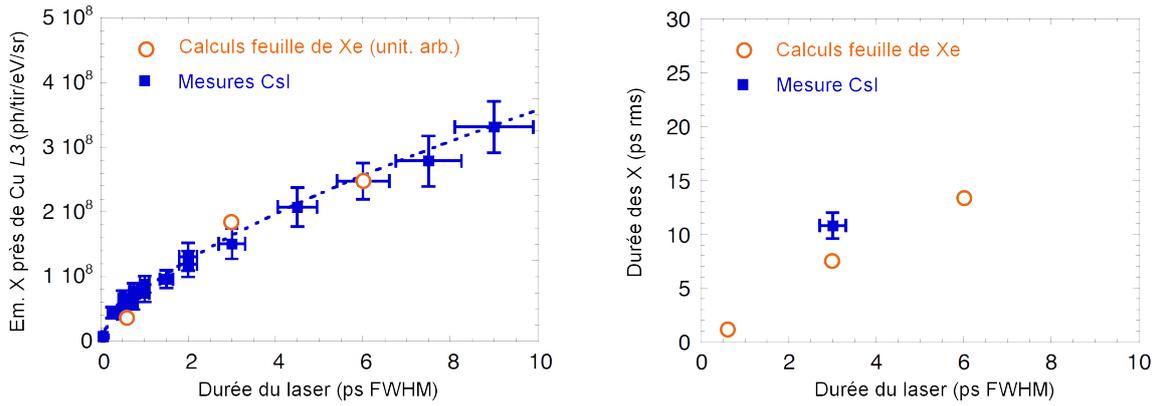


Figure 5.23 – *Gauche* : comparaison entre mesures et calculs de l'évolution du nombre de photons émis/tir/eV/sr au voisinage du flanc $L3$ en fonction de la durée du laser. *Droite* : comparaison de la durée de l'émission X d'une feuille plane de xénon de 10 nm en fonction de la durée de l'impulsion laser. La démarche d'obtention de la mesure expérimentale du CsI est présentée dans le chapitre suivant.

feuille plane pour des durées d'impulsions laser allant de 600 fs à 6 ps rms sont représentées sur la Figure 5.23 : elles sont plutôt de l'ordre de la dizaine de picosecondes. On observe aussi un accord remarquable entre le calcul et la mesure à propos du niveau d'émission X en fonction de la durée d'impulsion du laser.

De plus, ces calculs ont montré que dans le cas de l'agrégat, l'émission X est principalement émise par la partie la plus chaude et la plus dense du plasma. Pour la feuille plane, une large gamme de température et de densité contribuent à cette émission X, la rendant considérablement plus longue.

Une étude similaire a été menée au cours de cette expérience au CELIA, portant sur la comparaison entre le rayonnement X émis par une cible solide et des agrégats pour des éléments de Z proches et une émission de couche K . Elle est complètement décrite dans la référence [144]. La cible solide est une cible de chlorure de sodium NaCl ($Z(\text{Cl})=17$) et le gaz rare utilisé pour la formation d'agrégats est l'argon ($Z=18$).

Les mesures expérimentales ont montré un comportement similaire à celui de l'émission de couche M : l'émission X de la cible solide augmente de manière monotone avec la durée du laser (étudiée de même jusqu'à \sim une dizaine de picosecondes), alors qu'une durée très courte ($\Delta t = 310 \pm 75$ fs) optimise l'émission X avec des agrégats d'argon.

Pour conclure, nous avons exposé à travers ce chapitre les phases de développement et d'optimisation de deux sources de rayonnement X de couche M destinées à être employées dans des expériences de spectroscopie XANES résolues en temps.

Ces sources font preuve d'une grande stabilité tir-à-tir, et nous avons notamment montré dans le cas du xénon que l'incertitude ne provenait que de la statistique de comptage des photons. Alors qu'elles donnent lieu à des niveaux d'émission du même ordre de grandeur, nous avons observé que celles-ci ne suivaient pas du tout la même tendance avec la durée du laser : le rayonnement augmente continûment avec la durée de l'impulsion pour la cible de CsI, et il comporte un maximum net dans le cas des agrégats. Ces évolutions (mesurées expérimentalement) mises conjointement font l'objet de la Figure 5.24. Ce clivage trouve son origine dans les géométries différentes des cibles solides et des agrégats. L'absorption du laser avec les agrégats est extrêmement efficace au voisinage de leur densité critique.

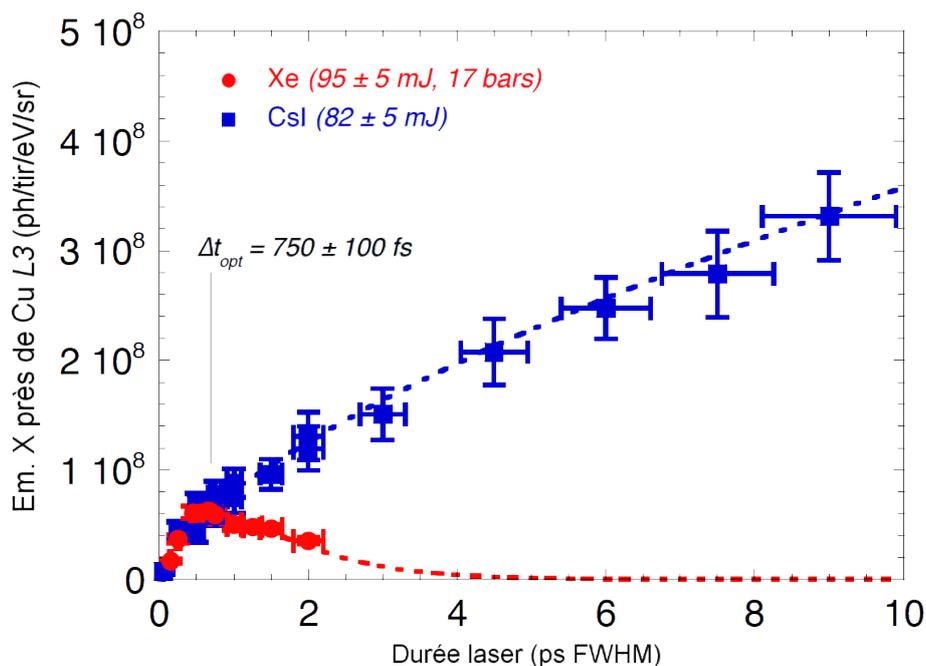


Figure 5.24 – Différences sur l'évolution de l'émission X entre la cible solide de CsI et les agrégats de xénon vis-à-vis de la durée d'impulsion du laser.

De plus, leur expansion s'effectue dans les trois dimensions de l'espace et leur procure une détente hydrodynamique très rapide, menant à un refroidissement et donc une baisse de la température électronique T_e beaucoup plus rapide que dans le cas des cibles solides. En effet, les cibles solides se détendent un peu plus lentement (dans la seule dimension perpendiculaire à la surface).

Enfin, on peut voir sur la Figure 5.23 un point expérimental correspondant à une durée d'émission X pour le CsI. Celle-ci a été mesurée par mise en application de la source X comme sonde dans une expérience de spectroscopie XANES, et est présentée dans le chapitre suivant. En effet, il est très difficile de mesurer expérimentalement une durée de source de rayonnement X aussi brève. Pour contourner ce problème, on utilise généralement ces sources comme sonde de phénomènes physiques ultra-rapides : on obtient alors une borne supérieure pour la durée de la source X. Si on sait que le phénomène physique est significativement plus rapide que la mesure, on a accès à la résolution temporelle de la mesure et donc à la durée de la source X.

Expériences de spectroscopie XANES résolues en temps sur le cuivre dense et tiède au CELIA

6.1	Mesure du taux d'absorption laser des échantillons de cuivre	154
6.1.1	Dispositif expérimental	155
6.1.2	Calibration des appareils et des éléments optiques	155
6.1.3	Résultats	160
6.2	Résultats expérimentaux avec la cible solide de CsI comme source de rayonnement X	163
6.2.1	Fluences de chauffage	163
6.2.2	Spectres XANES expérimentaux	165
6.2.3	Dynamique de $T_e(t)$ par l'évolution temporelle du pré-seuil	166
6.3	Résultats expérimentaux avec les agrégats de xénon comme source de rayonnement X	172
6.3.1	Fluences de chauffage	172
6.3.2	Spectres XANES expérimentaux	174
6.3.3	Dynamique de $T_e(t)$ par l'évolution temporelle du pré-seuil	175
6.4	Détermination de la résolution temporelle	176

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors des phases d'acquisition des spectres XANES, qui restent les dernières étapes des différents épisodes expérimentaux et développements effectués.

Au chapitre 3 traitant des simulations de dynamique quantique, il a été établi que l'on pouvait évaluer la température électronique d'un spectre XANES à partir de sa structure de pré-seuil. En utilisant cette propriété avec des séries de spectres XANES résolus en temps, il est donc potentiellement possible d'étudier la dynamique temporelle de la température des électrons $T_e(t)$ du cuivre dense et tiède. En outre, deux sources X ont été présentées et caractérisées au chapitre précédent. Le présent chapitre fait part de leur mise en oeuvre, et des différences qu'elles peuvent apporter notamment quant à la dynamique extraite des séries de spectres résolues en temps.

De plus, on cherche ici à caractériser les phénomènes induits par un laser ultra-court au sein d'un échantillon fin de cuivre. Le niveau d'excitation effectivement subi par l'échantillon demeure un paramètre clé dans l'analyse et l'interprétation des données.

Au niveau de l'interprétation, des comparaisons à des calculs théoriques ou des simulations sont nécessaires. Un des paramètres d'entrée que ceux-ci considèrent est la densité d'énergie reçue par la matière : dans les simulations de dynamique moléculaire quantique présentées au chapitre 2, on choisit en amont de calcul les températures des électrons et des ions T_e et T_i et la densité ρ de l'état que l'on souhaite reproduire. Dans des simulations hydrodynamiques, on instaure dans le fichier d'entrée une énergie laser incidente ou absorbée (pour une énergie laser incidente, les codes calculent généralement l'absorption eux-mêmes).

Dans tous les cas, il apparaît nécessaire de pouvoir caractériser avec précision la fraction d'énergie laser effectivement absorbée par l'échantillon de matière. C'est dans cette optique que nous avons aussi dédié une étude expérimentale complémentaire à des mesures du taux d'absorption laser de nos échantillons fins de cuivre de 80 nm.

C'est pourquoi on présentera dans un premier temps cette étude expérimentale visant à quantifier le niveau d'absorption de l'impulsion de chauffage de l'échantillon de cuivre placé dans XANES#2, avant de présenter les séries de spectres XANES résolues en temps.

6.1 Mesure du taux d'absorption laser des échantillons de cuivre

Ce travail a été réalisé sur la station expérimentale du CELIA présentée au chapitre 4, permettant de reproduire exactement les conditions des expériences de spectroscopie XANES auxquelles on s'intéresse dans ce chapitre.

Comme aucun spectre XANES n'a été enregistré, un faisceau de photons X n'avait pas lieu d'être ici et l'intégralité de l'expérience a eu lieu dans l'enceinte expérimentale XANES #2.

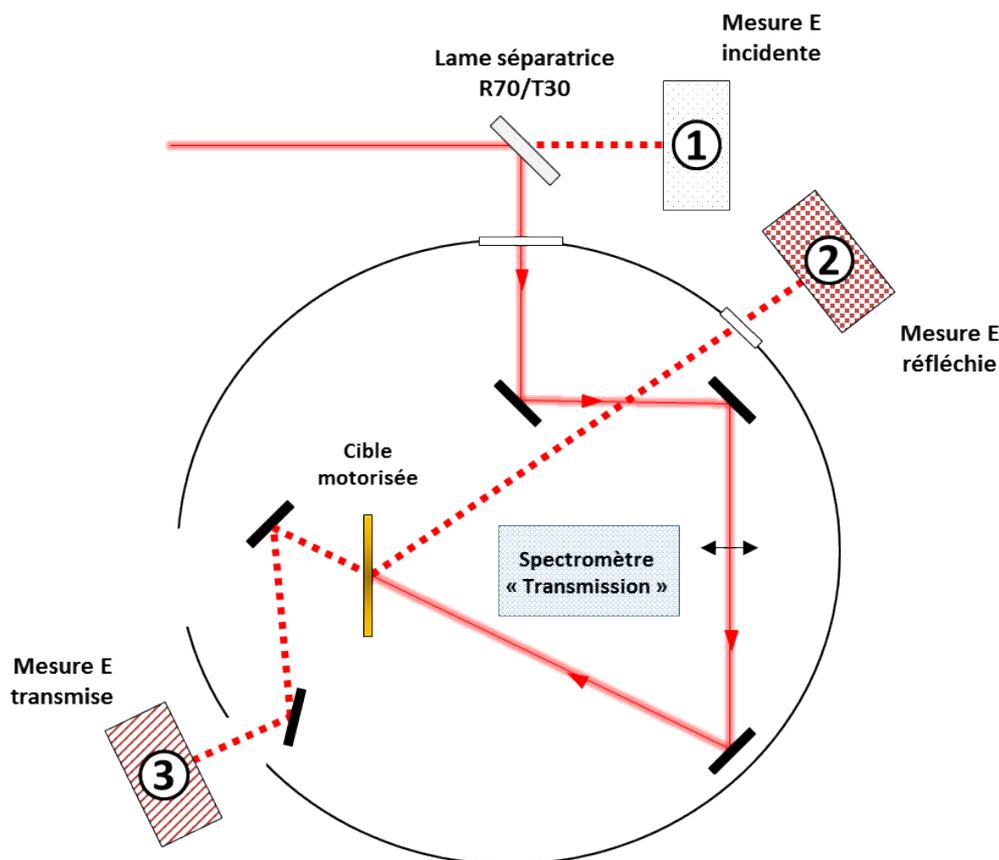


Figure 6.1 – Dispositif expérimental pour la mesure d'énergie laser absorbée.

6.1.1 Dispositif expérimental

Trois appareils de mesure d'énergie laser, appelés joulemètres, ont été employés dans le cadre de cette expérience, dans le but de déterminer précisément les valeurs des énergies incidente, réfléchie et transmise par l'échantillon. On présente sur la Figure 6.1 le dispositif mis en oeuvre. Le polycapillaire P2 n'étant pas exploité dans ces mesures, il a été retiré par souci d'espace dans l'enceinte. L'impulsion de chauffage fait toujours un angle de 30° par rapport à la normale de l'échantillon. On notera par la suite « 1 », « 2 » et « 3 » les joulemètres qui mesurent respectivement les énergies incidente, réfléchie et transmise.

Avec le dispositif présenté sur la Figure 6.1, on comprend que l'idée maîtresse de l'expérience est de retirer les valeurs du taux d'absorption de l'échantillon selon :

$$A = 1 - R - T = 1 - \frac{(E_{réf} + E_{trans})}{E_{inc}} \quad (6.1)$$

avec $E_{réf}$, E_{trans} et E_{inc} les valeurs des énergies respectivement réfléchie, transmise et incidente au niveau de l'échantillon de cuivre.

6.1.2 Calibration des appareils et des éléments optiques

Le dispositif expérimental employé ici implique trois joulemètres différents, et une des finalités est de mettre en commun les valeurs mesurées par chacun des trois. Les joulemètres 1 et 2 sont du même modèle et présentent une surface de détection de $50 \times 50 \text{ mm}^2$. Le joulemètre 1 demeure toutefois assez ancien, comparé au 2 qui lui est neuf. Le joulemètre 3, quant à lui, n'est pas du même modèle, il est plus petit et fait $25 \times 25 \text{ mm}^2$.

Ces considérations, ajoutées au fait que nous désirons des mesures fiables et précises, nous portent à vérifier que les mesures absolues données par chacun des joulemètres sont mutuellement cohérentes. Autrement dit, nous sommes dans l'obligation, avant toute mesure, de calibrer entre eux les joulemètres. On pourra ainsi exprimer leurs valeurs selon une valeur d'énergie absolue et comparable entre appareils.

De plus, l'impulsion de chauffage, ainsi que ses composantes transmises et réfléchies rencontrent de nombreux éléments optiques lors de leur propagation jusqu'à l'échantillon, tels que des hublots sur les parois de l'enceinte ou des lentilles. Il a par conséquent aussi été nécessaire de déterminer leurs facteurs de transmission. C'est seulement après ces étapes de calibration entre appareils et de caractérisation des transmissions des éléments optiques que les mesures relatives au taux d'absorption des échantillons ont été réalisables.

Calibration des joulemètres et réflectivité de la lame R70/T30

La lame séparatrice R70/T30 présente juste avant l'entrée de XANES#2 et envoyant 70% de l'énergie vers cette enceinte et 30% vers un joulemètre mesurant l'énergie d'incidence a été mise à profit pour caractériser la calibration des trois joulemètres entre eux.

Pour ce faire, chacun des joulemètre a été placé conjointement à un second joulemètre, soit en transmission de la lame, soit en réflexion. Pour chaque couple d'appareils, les taux de réflexion et de transmission R et T de la lame ont ainsi été mesurés avec les deux joulemètres avant d'invertir leurs positions. En parallèle, la position angulaire de la lame demi-onde $\lambda/2$ de la voie de chauffage (en amont des deux enceintes XANES) a aussi été modifiée au cours des mesures pour faire varier l'énergie de l'impulsion de chauffage. Le principe des mesures et les résultats sont présentés sur la Figure 6.2.

La première série de mesures faite avec les joulemètres **1** et **2** donne des résultats très linéaires entre les deux appareils et quasiment semblables, même après avoir été intervertis. Les barres d'erreur très faibles, de l'ordre du $\sim \%$, sont la conséquence de l'utilisation conjointe de deux joulemètres permettant de s'affranchir des fluctuations du laser tir-à-tir (chacun des tirs est mesuré). Le produit des coefficients directeurs des droites présentées sur la Figure 6.2 correspond dans ce cas à :

$$\left(\frac{R}{T}\right)^2 = \left(\frac{R}{1-R}\right)^2 \quad (6.2)$$

et nous donne un taux de réflexion de la lame séparatrice $R = 0,6553 \pm 0,0002$. De plus, le quotient de ces coefficients directeurs équivaut à $(C_2/C_1)^2$, où C_1 et C_2 sont les coefficients multiplicateurs reliant la mesure absolue et calibrée à la mesure donnée par le joulemètre ($Mes^{abs.} \cdot C_{\#} = Mes^{joul.} \cdot \#$). S'agissant d'une calibration impliquant les trois appareils, nous sommes libres d'en choisir un comme référence et de fixer la valeur de son coefficient $C_{\#}$ à l'unité. On choisit ici $C_1=1$, ce qui donne $C_2 = 1,0026 \pm 0,0006$.

Des mesures similaires ont aussi été menées mais cette fois avec les joulemètres **2** et **3**, comme indiqué à droite de la Figure 6.2. Cette fois-ci, les valeurs diffèrent, et l'appareil C_3 semble donner une valeur de l'énergie surestimée de $\sim 10 \%$ par rapport aux deux autres (cet effet a été interprété comme une caractéristique intrinsèque à l'appareil).

Avec la valeur du taux de réflexion de la lame R obtenue avec **1** et **2**, il vient $C_3 = 1,1040 \pm 0,0034$.

Tous ces résultats nous ont amené à considérer dans la suite de cette étude des mesures quasiment semblables entre les appareils **1** et **2**, et une surestimation de $\sim 10 \%$ dans les

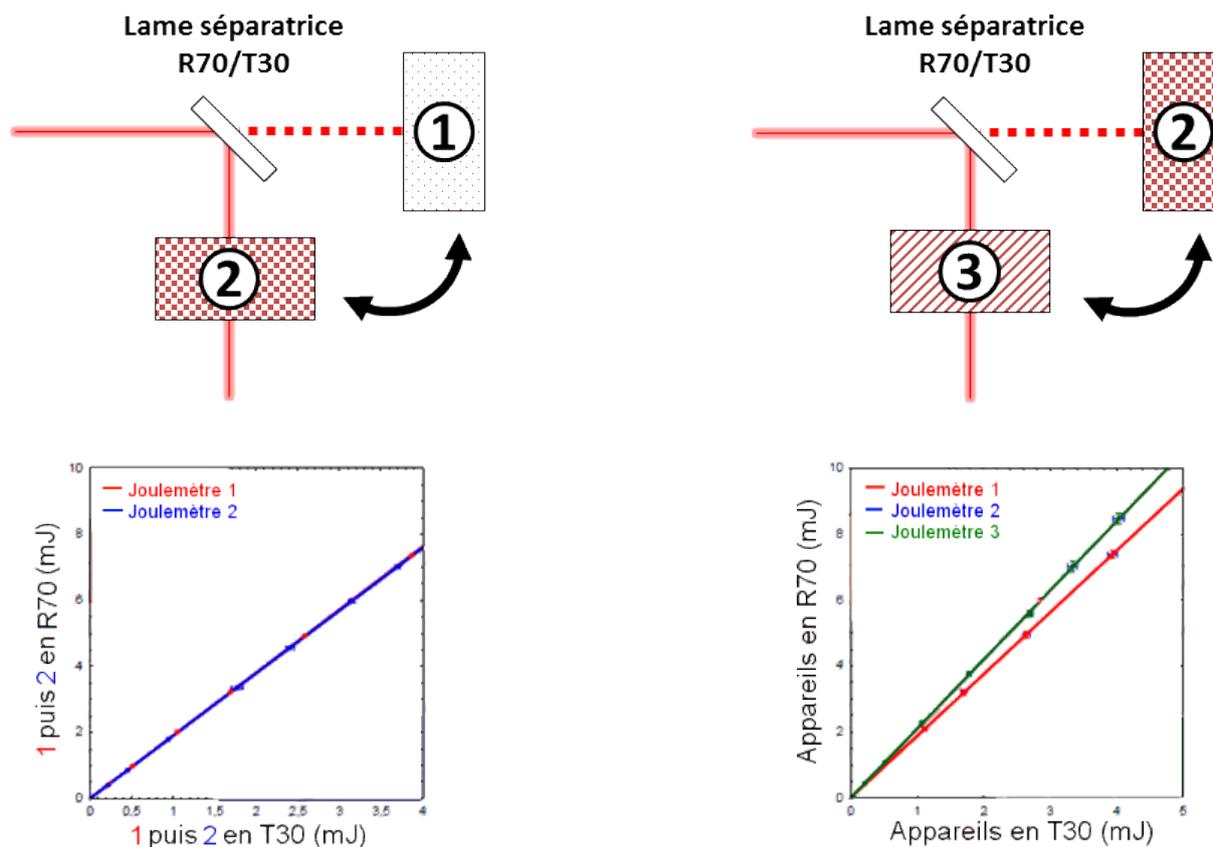


Figure 6.2 – Calibration croisée des trois joulemètres et de la réflectivité de la lame séparatrice. *Gauche* : Entre les joulemètres **1** et **2**. *Droite* : Entre les joulemètres **2** et **3**.

valeurs rendues par **3**.

Finalement, nous avons retenu comme valeurs pour les coefficients :

$$\begin{aligned}
 C_1 &= 1 \text{ (fixé)} \\
 C_2 &= 1,00 \pm 0,01 \\
 C_3 &= 1,10 \pm 0,01 \\
 R_{\text{lame}} &= 0,660 \pm 0,005
 \end{aligned}$$

Transmissions de la lentille, des miroirs et des hublots dans XANES#2

Les mesures entreprises visent à caractériser des valeurs d'énergies au niveau de l'échantillon de cuivre. On rappelle que l'on caractérise l'énergie incidente sur échantillon E_{inc} par le joulemètre **1**, l'énergie réfléchié E_{ref} par **2** et enfin l'énergie transmise E_{trans} par les 80 nm de cuivre avec **3**.

Maintenant que l'on connaît les coefficients C_1 , C_2 et C_3 à appliquer pour revenir à des valeurs absolues au niveau de leurs points de mesures, il nous reste à qualifier les coefficients C_{inc} , C_{ref} et C_{trans} dus aux éléments optiques présents sur les trajets de l'impulsion de chauffage.

Les transformations à appliquer pour convertir les valeurs mesurées des joulemètres à celles qui arrivent effectivement sur l'échantillon (avec C pour coefficient multiplicatif et M pour mesure) sont dans ces conditions :

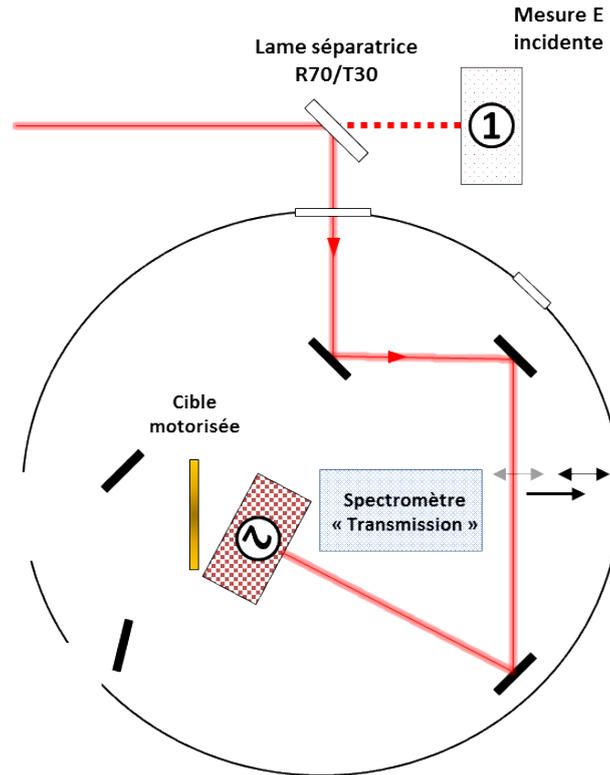


Figure 6.3 – Calibration de la lentille.

$$E_{inc} = (M_{inc}/C_1) \cdot (R/T) \cdot C_{inc} \quad (6.3)$$

$$M_{réf} = E_{réf} \cdot C_{réf} \cdot C_2 \quad (6.4)$$

$$M_{trans} = E_{trans} \cdot C_{trans} \cdot C_3 \quad (6.5)$$

Mesure de C_{inc} C'est dans un premier temps la voie incidente qui a été caractérisée. Sur celle-ci, on retrouve notamment une lentille (qui focalise le faisceau de chauffage sur l'échantillon), accompagnée d'un hublot et de trois miroirs. La configuration employée pour mesurer ce coefficient fait l'objet de la Figure 6.3. Ce sont les joulemètres **1** et **2** qui ont été utilisés : **1** contrôle l'énergie incidente pendant que **2** mesure l'énergie transmise par cette voie incidente. La lentille a ensuite été retirée pour caractériser son effet seul et sa transmission.

Par ces mesures il a été déduit $T_{lentille} = 0,98 \pm 0,01$ et $C_{inc} = 0,85 \pm 0,02$.

Mesure de C_{trans} Nous nous sommes ensuite intéressés au coefficient à apporter aux mesures de **3** pour remonter à la valeur de l'énergie effectivement transmise au niveau de l'échantillon. Des mesures avec et sans échantillon ont alors été effectuées à cette fin, comme représenté sur la Figure 6.4. On rappelle qu'avec l'échantillon, la lentille doit être retirée du chemin du faisceau pour ne pas l'ablater systématiquement.

Ces mesures ont été effectuées à l'air et sous vide, où une influence minimale de l'environnement a été observée. Finalement, nous avons déduit $C_{trans} = 0,95 \pm 0,02$.

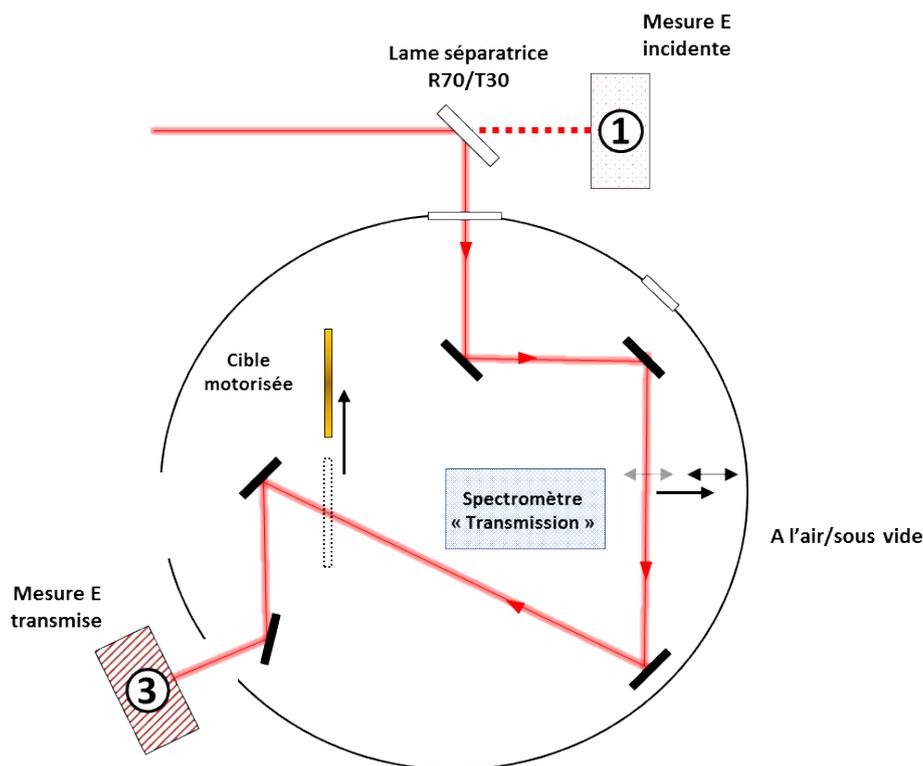


Figure 6.4 – Calibration de la voie de chauffage

Mesure de $C_{réf}$ La voie optique de chauffage en réflexion est la dernière à avoir été caractérisée. Elle reste la plus délicate car une potentielle perte d'énergie par diffusion et caractéristique de la nature de chaque échantillon est susceptible d'entrer en jeu.

Afin de déterminer le coefficient $C_{réf}$, nous avons mesuré la réflexion de l'échantillon dans l'enceinte (en prenant garde de retirer la lentille), et aussi en dehors de celle-ci, dans des conditions similaires aux mesures propres de réflexion des échantillons, c'est-à-dire en condition de chauffage de l'échantillon (toujours sans lentille).

La diffusion de la lumière par l'échantillon a été caractérisée par des mesures à ~ 15 cm de l'échantillon.

Par ce jeu de mesures, nous avons été capables de mesurer la transmission du hublot ($T_{hublot} = 1,00 \pm 0,01$), de déterminer une nouvelle fois que l'influence du vide était négligeable par rapport à l'air, et enfin de s'assurer que les mesures ne sont pas influencées par la position de l'impulsion sur l'échantillon (ce dernier est motorisé et bouge entre chaque tir laser). Nous avons aussi pu mettre en évidence une perte d'énergie au niveau de l'échantillon par diffusion, nous amenant à toujours effectuer les futures mesures de réflexion des échantillons à cette distance de ~ 15 cm du cuivre pour prendre en compte cet aspect. Toutes ces mesures nous ont permis de déduire une valeur de $C_{réf} = 0,99 \pm 0,01$.

Il est à noter que les différentes valeurs des coefficients C_{trans} et $C_{réf}$ sont dépendantes de l'échantillon considéré. Celles présentées plus haut dans les résultats sont issues de valeurs moyennes obtenues avec les différents échantillons. En effet, un échantillon donné ne réfléchit/transmet pas forcément l'énergie dans les mêmes proportions qu'un autre. Les mesures présentées ici ont donc été effectuées pour chaque échantillon, et ce sont les valeurs des coefficients mesurées pour ces mêmes échantillons qui ont été utilisées dans l'analyse. Maintenant que l'ensemble des appareils a été calibré et que les contributions aux mesures

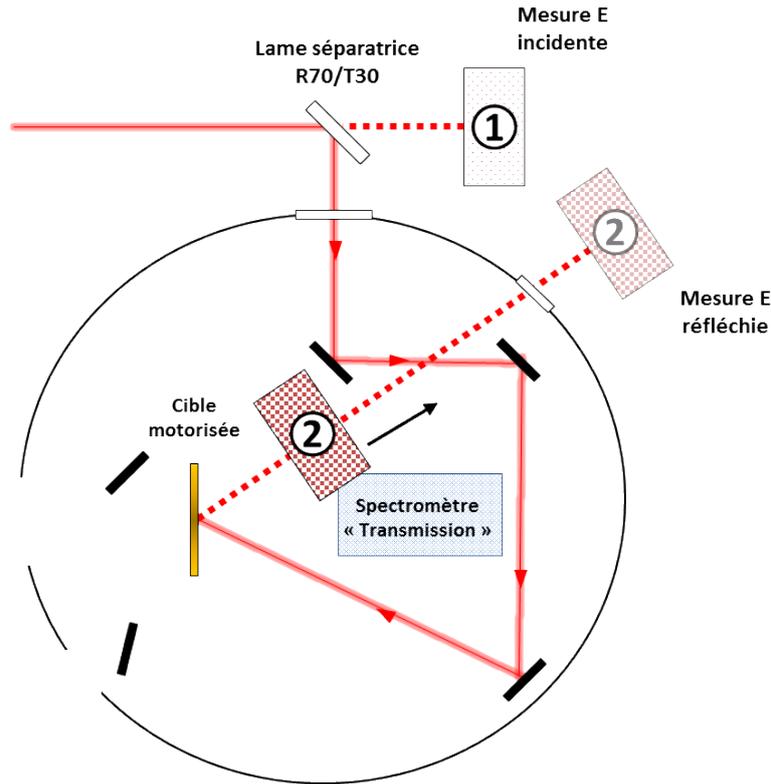


Figure 6.5 – Calibration de la voie réfléchie

des différents éléments optiques ont été déterminées, nous pouvons nous intéresser à la caractérisation du taux d'absorption des échantillons de 80 nm de cuivre, lorsque celui-ci est chauffé ou non.

6.1.3 Résultats

Absorption froide des échantillons

Les réflectivités des échantillons non chauffés, c'est-à-dire froides, dépendent, sur une même installation, de la nature de chaque échantillon et notamment de la qualité de son état de surface. Ainsi, des mesures d'absorption ont été effectuées à chaque changement d'échantillon, dans la configuration présentée sur la Figure 6.5, c'est-à-dire sans la lentille (pour ne pas détruire l'échantillon) et en mesurant la réflectivité à 15 cm de celui-ci pour minimiser les pertes par diffusion.

Finalement, la réflectivité froide totale a été estimée à :

$$R_{froid} = 89 \pm 2\% \quad (6.6)$$

donnant la valeur suivante pour l'absorption des échantillons de cuivre de 80 nm :

$$A_{froid} = 11 \pm 2\% \quad (6.7)$$

A chaque fois, une transmission nulle a été mesurée ($T_{froid} = 0$).

Absorption des échantillons chauffés

Pour estimer la fluence du faisceau de chauffage intervenant dans ces mesures d'absorption, on utilise la relation $F = E_{inc}/S$, où l'énergie incidente E_{inc} sur échantillon est

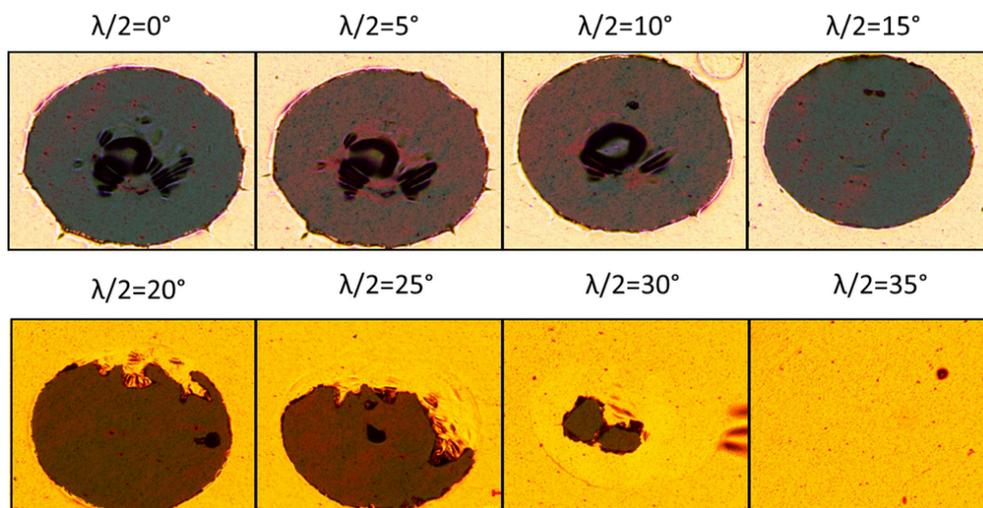


Figure 6.6 – Images post-mortem des trous des échantillons observés au microscope pour les différentes valeurs angulaires de la lame demi-onde $\lambda/2$.

déterminée par le joulemètre **1**. La surface S de l'impulsion de chauffage peut être qualifiée par la taille des trous post-mortem observés au microscope, et aussi par les images de l'échantillon obtenues avec la caméra ANDOR (le système d'imagerie amélioré était installé lors de ces mesures d'absorption). Comme on peut le voir sur la Figure 6.6 où sont présentées les images post-mortem obtenues au microscope pour différentes énergies de chauffage, le diamètre du faisceau de chauffage (estimé à $0,9 \pm 0,1$ mm) peut être considéré comme constant pour toutes les valeurs de fluences. Sur cette figure, on remarque aussi que les valeurs d'énergies de chauffage les plus faibles (les plus grandes valeurs de l'angle de la lame demi-onde de chauffage) se situent en dessous du seuil d'ablation du cuivre, et l'échantillon reste même intact pour l'énergie la plus faible étudiée. Alors que l'on devine encore les bords du faisceau de chauffage pour $\lambda/2 = 30^\circ$, l'effet du chauffage n'est plus visuellement détectable à $\lambda/2 = 35^\circ$.

De cette manière, on peut exprimer la fluence de chauffage sous une forme analytique dépendant uniquement de la valeur de l'énergie incidente mesurée :

$$F(J.cm^{-2}) = (0,21 \pm 0,04) \cdot M_{inc}(mJ) \quad (6.8)$$

Chaque point mesuré lors d'une série de chauffage correspond à une moyenne statistique de ~ 25 tirs enregistrés par le joulemètre.

L'absorption est ici vue comme la proportion de l'énergie incidente arrivant sur l'échantillon et qui n'a ni été transmise, ni réfléchi. La partie diffusée est considérée comme comprise dans la composante de réflexion. Les résultats des mesures d'absorption obtenus tout au long de cette expérience et pour trois échantillons caractérisés sont présentés sur la Figure 6.7. On observe sur celle-ci un comportement croissant de l'absorption avec la fluence incidente de chauffage. L'absorption, équivalente à l'absorption froide pour les plus faibles fluences, augmente jusqu'à un taux de $\sim 25\%$ pour la plus haute fluence incidente mesurée de $\sim 0,95$ $J.cm^{-2}$.

A cette fluence, l'intensité équivalente sur cible est $\sim 3.10^{12}$ $W.cm^{-2}$ (la durée de l'impulsion de chauffage étant de 300 fs FWHM). Sur la Figure 6.7, les valeurs de l'absorption calculées par le code hydrodynamique ESTHER [145] (qui sera introduit au chapitre 7) par la résolution des équations d'Helmholtz sont aussi reportées par la courbe verte en pointillés.

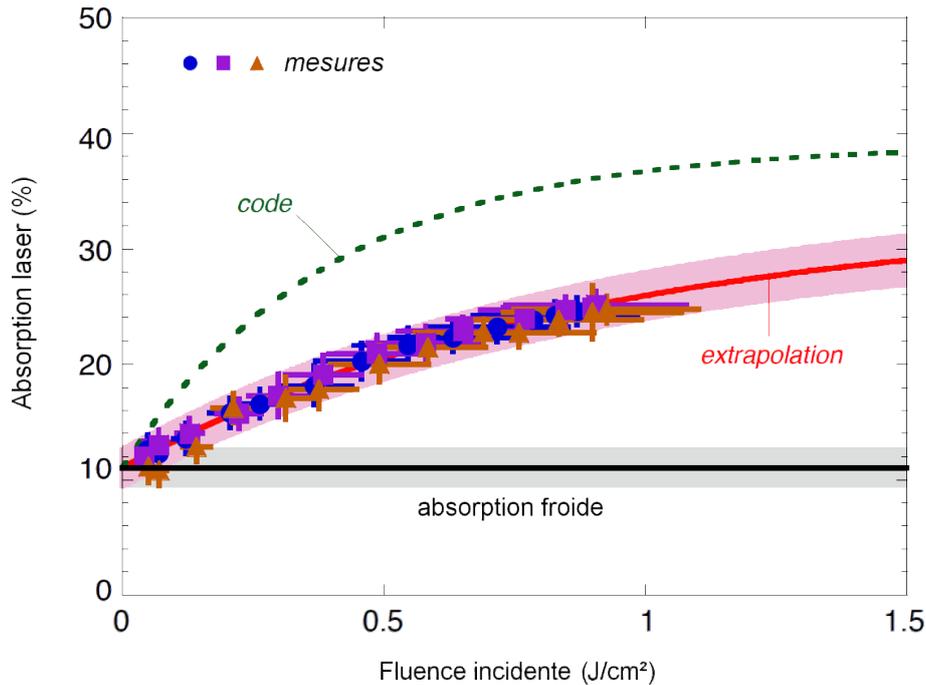


Figure 6.7 – Mesures d’absorption des échantillons de cuivre de 80 nm chauffé par l’impulsion pompe à un angle de 30° . Trois échantillons ont été utilisés pour ces mesures (chacun représenté par un symbole dans les mesures).

Elles sont déterminées pour des conditions similaires à nos expériences (nature des cibles et angle d’incidence de l’impulsion de chauffage), et indiquent des valeurs plus grandes que les mesures. Cette déviation par rapport aux mesures pourrait provenir du fait que les simulations hydrodynamiques ne prennent pas en compte l’état de surface de la cible et supposent donc des cas expérimentaux idéaux. A cela s’ajoute la possibilité d’une mauvaise estimation du code ESTHER des propriétés optiques du cuivre dans le régime de la matière dense et tiède.

Les énergies de chauffage et donc les valeurs de fluences de chauffage incidentes sur l’échantillon accessibles sont limitées par l’énergie du laser ECLIPSE. Les résultats ont par conséquent été extrapolés par des lois exponentielles pour couvrir un domaine de fluences incidentes plus larges.

Cette fonction reliant le taux d’absorption laser à l’énergie incidente sur l’échantillon a été utilisée dans l’analyse des deux expériences de XANES résolues en temps. A partir des mesures d’énergies incidentes sur l’échantillon relevées de façon régulière tout au long de celles-ci, nous sommes maintenant en mesure de déterminer précisément quel taux d’énergie a été absorbé par l’échantillon, et quel degré d’excitation celui-ci a ainsi atteint après le passage de l’impulsion pompe.

Il est important d’ajouter qu’aucune loi ou tendance quantitative pouvant être appliquée à d’autres types d’échantillons de composition proches ou à des techniques de mesures similaires ne peut être émise. Les mesures d’absorption comme présentées ici sont caractéristiques à la fois du dispositif expérimental, de la procédure de fabrication des échantillons et donc de leur nature, et bien sûr de la composition de ces derniers.

Dans le but de caractériser les changements induits dans les structures électroniques et ioniques par la dose d’énergie de chauffage absorbée, deux expériences de spectroscopie

Lame séparatrice	R50/T50	R70/T30	R80/T20			
Lame demi-onde $\lambda/2$ (°)	0	0	0	10	20	28
Energie sur échantillon (mJ)	34 ± 3	18 ± 1	13 ± 1	$10,6 \pm 0,8$	$7,0 \pm 0,6$	$3,0 \pm 0,2$
Fluence incidente (J.cm^{-2})	6 ± 2	$3,1 \pm 0,8$	$2,3 \pm 0,5$	$1,8 \pm 0,5$	$1,2 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,1$
Fluence absorbée (J.cm^{-2})	$1,8 \pm 0,5$	$0,9 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,1$	$0,31 \pm 0,08$	$0,11 \pm 0,02$

Tableau 6.1 – Résumé des valeurs des fluences pour l’expérience avec la cible solide de CsI comme source X.

XANES résolues en temps au flanc L du cuivre ont été réalisées au laboratoire CELIA. Entre les deux, seule la source de rayonnement X a été modifiée dans l’enceinte XANES #1. La partie qui suit est dédiée à la présentation des séries de spectres d’absorption résolus en temps obtenues au cours de celles-ci. On s’intéresse dans un premier temps aux spectres enregistrés avec la cible solide de CsI, puis avec les agrégats de xénon comme cible de conversion X. Le rayonnement X de cette dernière possède, comme on l’a vu au chapitre précédent, une durée vraisemblablement plus courte, et on verra à quel point la durée de la source X se répercute sur la dynamique observée sur les spectres.

6.2 Résultats expérimentaux avec la cible solide de CsI comme source de rayonnement X

Dans cette expérience, le spectromètre de référence Sp1 dédié à la mesure de l’émission X n’a pas pu être exploité car l’interaction de l’impulsion sonde avec une cible solide génère un nombre de photons de très hautes énergies (et donc beaucoup de points chauds sur les images CCD). L’expression de $T(E)$ introduite au chapitre 4 par la relation 4.4 ne contient donc que les grandeurs issues du Sp2 et les fluctuations de la source de rayonnement X tir-à-tir n’ont pas pu être directement corrigées.

6.2.1 Fluences de chauffage

L’énergie du laser ECLIPSE est répartie aux impulsions pompe et sonde selon des proportions imposées par la lame séparatrice en entrée de la salle expérimentale. L’énergie de l’impulsion pompe, et donc le degré de chauffage de l’échantillon, est par conséquent limitée par l’énergie nécessaire à l’impulsion sonde pour délivrer un nombre raisonnable de photons/tir. Dans le cas de la cible solide de CsI comme cible de conversion X, il a été possible d’attribuer jusqu’à la moitié de l’énergie du laser ECLIPSE à l’impulsion de chauffage. L’utilisation de la lame séparatrice R50/T50 a ainsi engendré une fluence absorbée par l’échantillon de Cu aussi haute que $1,8 \pm 0,5 \text{ J.cm}^{-2}$. De plus, pour une lame séparatrice, on peut régler la densité d’énergie envoyée à l’échantillon par la position angulaire de la lame demi-onde $\lambda/2$. L’ensemble des conditions de chauffage imposées à la fois par les valeurs des différentes lames séparatrices et de la position angulaire de la lame $\lambda/2$ choisie dans cette expérience sont répertoriées dans le Tableau 6.1.

Les valeurs d’énergie du faisceau de chauffage ont été systématiquement prélevées à l’air en entrée de l’enceinte XANES #2 contenant l’échantillon de cuivre. Quelques mesures ont aussi été effectuées au niveau de l’échantillon lui-même et rendent un facteur de transmission de $88 \pm 3 \%$ entre ces deux points de mesure.

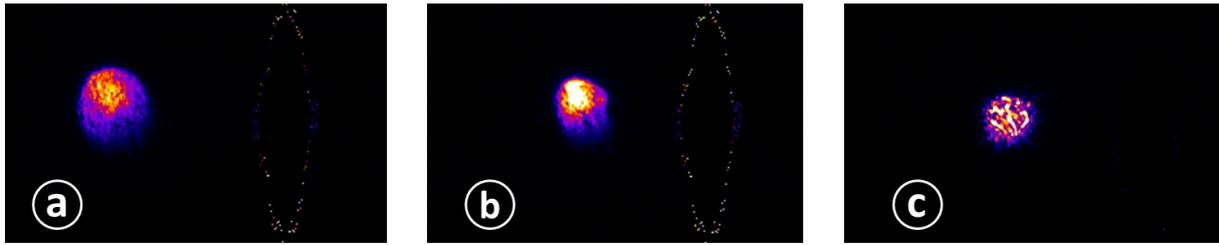


Figure 6.8 – Imagerie du faisceau de chauffage et réglage fin de la position focale de la lentille de chauffage avec *a)* imagerie de 100 nm d’Al et une position focale de la lentille de chauffage à 10 mm de la position optimale *b)* imagerie de 100 nm d’Al à une distance focale optimale de la lentille de chauffage *c)* imagerie de 80 nm de Cu aussi à la distance focale optimale.

L’énergie du faisceau de chauffage étant choisie par rotation manuelle d’une lame demi-onde $\lambda/2$ graduée, il n’est pas exclu que les valeurs lues à l’œil sur les graduations s’écartent de la valeur réelle. De plus, ce faisceau passe au travers un diaphragme $\phi = 12,5$ mm, et la transmission jour après jour est susceptible de varier selon la distribution spatiale de l’énergie. Pour s’affranchir de ces soucis, l’énergie était contrôlée par des mesures régulières en aval de ce diaphragme. Le point de contrôle reste l’énergie effective mesurée sur l’échantillon, et des réglages fins ont parfois été opérés sur la lame demi-onde pour ajuster l’énergie et conserver des fluences similaires jour après jour.

Pour déterminer la taille du faisceau de chauffage sur l’échantillon, on image celui-ci dans le plan de l’échantillon par une lentille de focale $f=150$ mm associée à une caméra CCD. A partir de ces dimensions, on peut alors jouer sur la position focale de la lentille de chauffage pour ajuster comme on le souhaite la taille de l’impulsion sur l’échantillon. La qualité de ce premier système d’imagerie étant elle aussi très sensible à l’état de surface de l’échantillon, nous avons eu recours à un échantillon de 100 nm d’aluminium dont la surface était plus réfléchissante que celle du cuivre. Deux images obtenues par cette imagerie sont présentées sur la Figure 6.8.

Sur la première image de cette figure, on isole facilement les contours de la réflexion de l’impulsion de chauffage sur l’échantillon d’aluminium. Après avoir focalisé un peu plus (de 10 mm) cette impulsion, on remarque l’apparition de lumière diffusée, notamment dans la région basse du profil du faisceau de chauffage, ce qui rend les bords beaucoup moins nets. De plus, avec l’échantillon de cuivre, le profil de l’impulsion de chauffage paraît moins homogène et semble comporter des surintensités, mais cela est seulement dû à la nature de l’échantillon. Ce système d’imagerie reste donc d’usage limité du fait de sa forte sensibilité aux états de surface des échantillons. Pour cette expérience, il n’a pas été mis à contribution durant les séries de tirs, où le fait supplémentaire de bouger l’échantillon aurait donné lieu à des images non exploitables. Il a en revanche été amélioré et pleinement exploité dans la seconde expérience ainsi que pour les mesures des taux d’absorption présentées dans la partie précédente.

Après une série de tirs, les trous des échantillons ablatés sont analysés au microscope. Quelques exemples de ces images sont présentées sur la Figure 6.9 pour des séries de spectres obtenues avec la lame séparatrice R80/T20. Il ressort de ces images que les bords du faisceau de chauffage sont beaucoup moins nets que ceux présentés sur la Figure 6.6 obtenus lors des mesures de taux d’absorption laser des échantillons. Le profil d’intensité du faisceau de

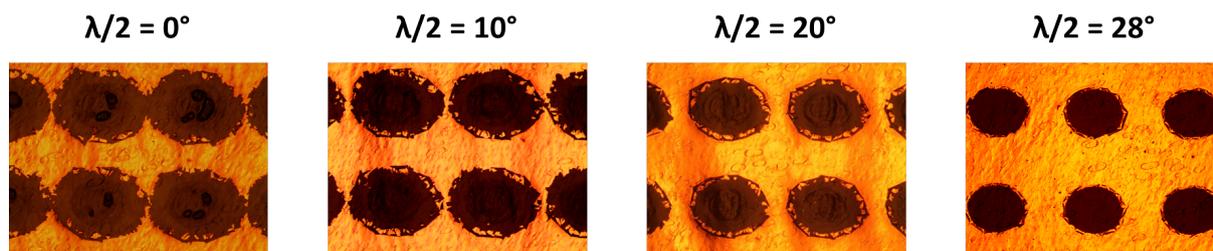


Figure 6.9 – Trous post-mortem observés au microscope pour différentes positions angulaires de la lame demi-onde $\lambda/2$ de chauffage dans le cas de la lame séparatrice R80/T20. Ces trous sont espacés de 1,5 mm pour $\lambda/2 = 0^\circ, 10^\circ$ et 20° , et de 1 mm pour la plus faible fluence à $\lambda/2 = 28^\circ$.

chauffage n'était par conséquent pas parfaitement plat lors de cette première expérience.

6.2.2 Spectres XANES expérimentaux

La série ayant été la mieux caractérisée du point de vue du nombre de délais entre la pompe et la sonde (régis par la position de la Ligne à Retard « LR ») est celle à la fluence absorbée $F_{abs} = 0,7 \pm 0,2 \text{ J.cm}^{-2}$. Quelques spectres issus de celle-ci et ayant été extraits des acquisitions selon la procédure présentée au chapitre 4 sont représentés sur la Figure 6.10.

Sur toutes les séries de spectres XANES résolus en temps présentées par la suite, le spectre « chaud » et sondé à un certain délai est superposé au spectre froid. Les différents délais caractérisés sont aussi décalés verticalement par souci de visibilité. Chaque spectre correspond à ~ 200 tirs accumulés, leur conférant un niveau de bruit aussi faible que $\sim 3\%$ rms.

Pour le délai négatif de $-5,5 \text{ ps}$, c'est-à-dire une sonde arrivant avant le chauffage et donc la sonde d'un échantillon froid, le spectre est comparable au spectre obtenu en bloquant le faisceau de chauffage et moyenné sur 4000 tirs.

Aux premiers délais positifs, on observe l'apparition simultanée des structures de pré-seuil aux flanc $L3$ et $L2$, témoin de la hausse de la température des électrons T_e , ainsi que la baisse de l'absorption dans les deux zones post-seuil. De plus, les modulations post-seuil disparaissent instantanément avec la hausse du pré-seuil.

Après $\sim 10 \text{ ps}$, le pré-seuil atteint son amplitude maximale et se stabilise jusqu'aux délais les plus longs sondés. L'absorption post-seuil n'évolue plus une fois son minimum atteint, et ce même aux délais les plus longs où sa valeur est \sim égale à celle des premiers instants après le chauffage.

Ces observations qualitatives peuvent être réitérées aux autres fluences atteintes dans l'expérience. Quelques spectres résolus en temps pour trois des cinq autres fluences d'étude sont reportés sur la Figure 6.11.

Une nuance peut tout de même être apportée aux résultats obtenus aux plus hautes fluences absorbées par l'échantillon, où la saturation dans l'intensité du pré-seuil n'est plus vérifiée. En effet, à de forts degrés d'excitation, le pré-seuil semble décroître peu après avoir atteint sa hauteur maximale, qui demeure dans le cas à la plus haute fluence de l'ordre du flanc d'absorption du spectre froid. Cette décroissance du pré-seuil va de paire avec une diminution de l'absorption du post-seuil, qui reste constant aux plus faibles fluences.

Pour différentes fluences à un délai pompe-sonde fixé (ici correspondant à $\sim 10 \text{ ps}$ après le chauffage) comme présenté sur la Figure 6.12, la présence du pré-seuil ainsi que la disparition des modulations après le flanc sont notables pour chacune des fluences. La différence

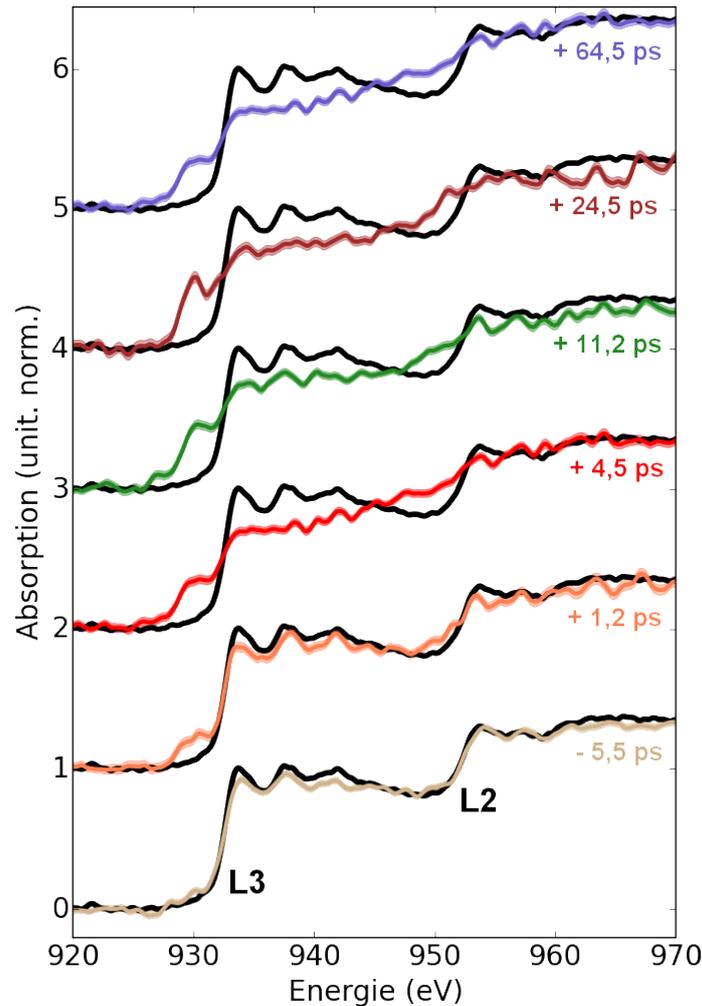


Figure 6.10 – Spectres XANES résolus en temps sur le cuivre au flanc L avec une source de conversion X de CsI. Le spectre noir est obtenu sans le faisceau de chauffage après une accumulation de 4000 tirs (référence « froide »). La fluence absorbée vaut $F_{abs} = 0,7 \pm 0,2 \text{ J.cm}^{-2}$.

s'établit sur l'amplitude de ces modifications spectrales. En effet, plus la fluence augmente, plus les répercussions sur les structures spectrales sont remarquables. Ceci peut notamment être constaté dans le cas de la fluence absorbée maximale de $1,80 \pm 0,45 \text{ J.cm}^{-2}$, où les modulations post-seuils sont devenues plates et le pré-seuil possède une grande amplitude.

6.2.3 Dynamique de $T_e(t)$ par l'évolution temporelle du pré-seuil

On a vu au chapitre 3 que l'ensemble des simulations de dynamique moléculaire quantique a permis de définir une fonction reliant la température des électrons T_e , (paramètre d'entrée d'un calcul et donc choisie par l'utilisateur) à l'intégrale du pré-seuil des spectres XANES. On peut donc utiliser celle-ci pour attribuer une température électronique à nos spectres expérimentaux.

La démarche appliquée pour retrouver la dynamique de $T_e(t)$ à partir des spectres expérimentaux est la suivante :

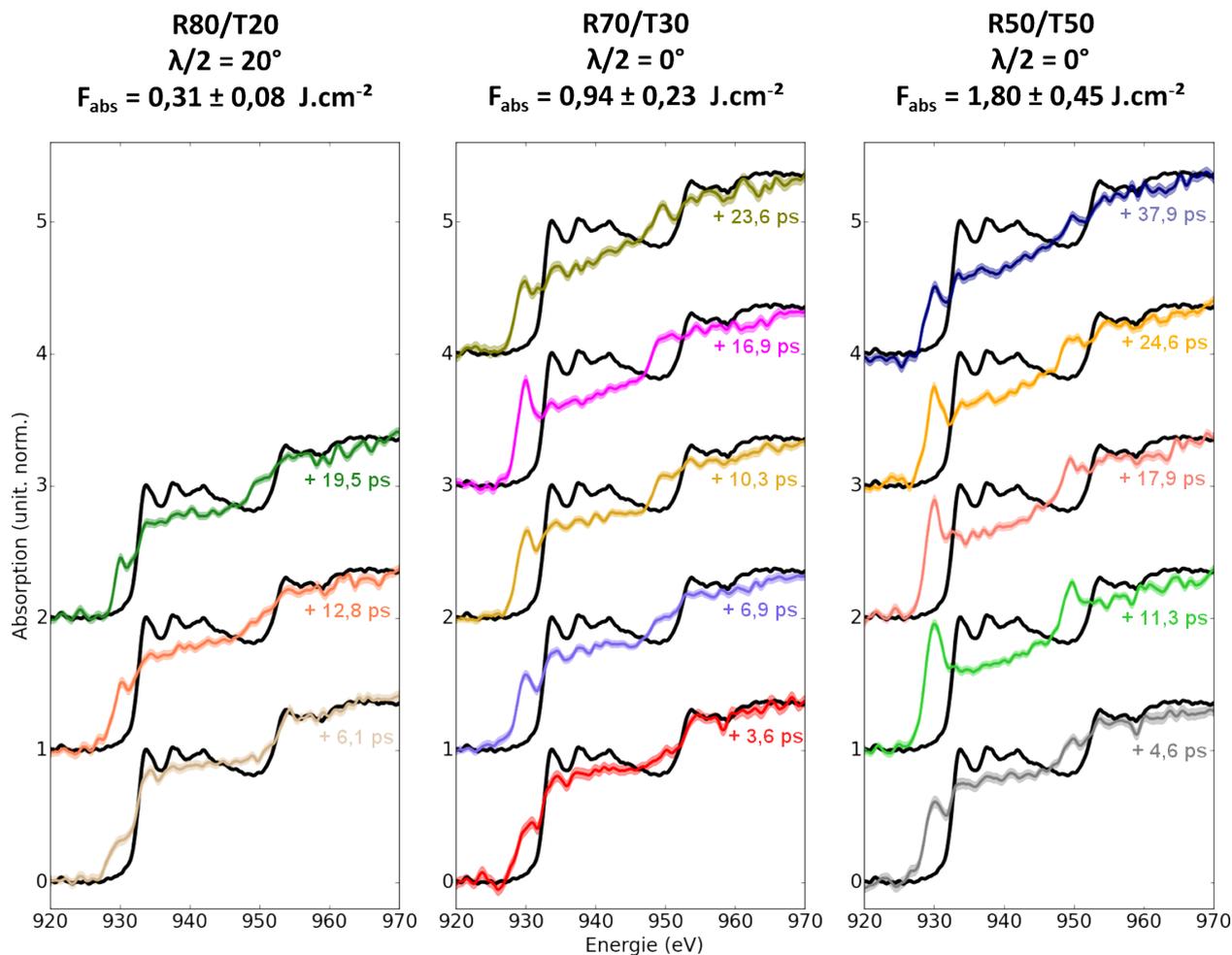


Figure 6.11 – Sélection de spectres XANES résolus en temps sur le cuivre au flanc L pour quelques fluences.

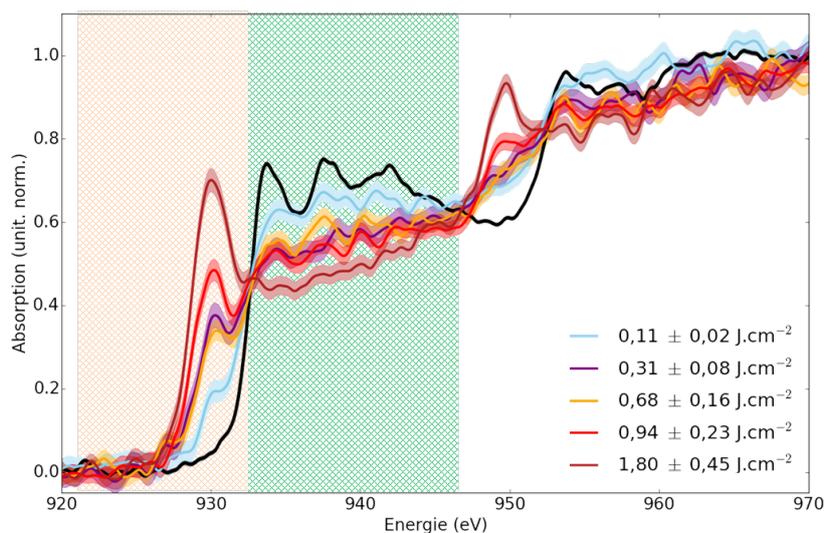


Figure 6.12 – Quelques spectres XANES à un délai de ~ 10 ps après le chauffage et pour différentes valeurs de la fluence absorbée. La zone colorée en orange correspond à la zone d'intégration de la région pré-seuil (de 922,5 à 932,5 eV), et la zone colorée verte à celle de la région post-seuil (de 932,5 à 943,5 eV).

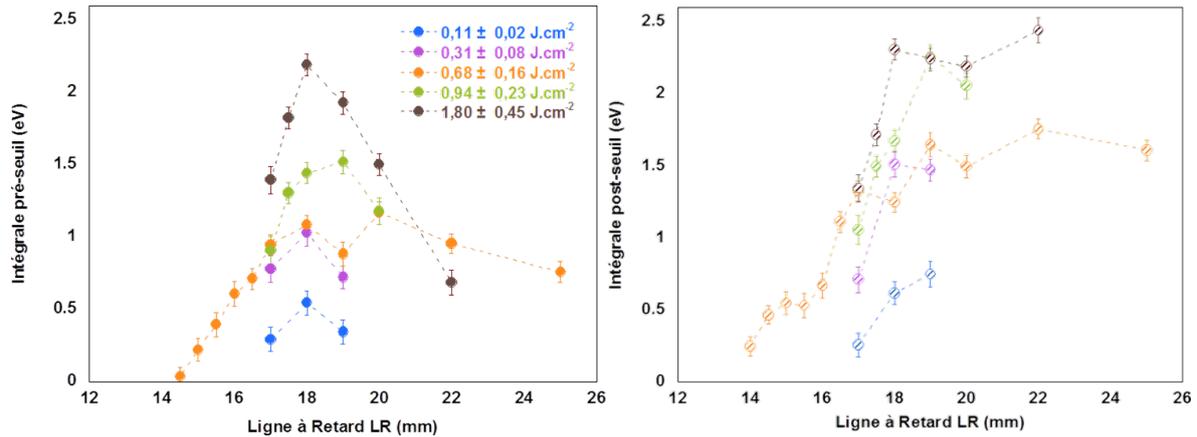


Figure 6.13 – Intégrales *Gauche* : des pré-seuils et *Droite* : des post-seuils pour l'expérience avec la source X de CsI.

- on extrait les valeurs des intégrales des pré-seuils des spectres en fonction de la position de la Ligne à Retard LR (mm) ;
- on convertit les intégrales de pré-seuils en température électronique T_e (eV) par la fonction définie avec les simulations de dynamique moléculaire quantique : on obtient alors l'évolution de T_e comme $T_e = f(LR(\text{mm}))$;
- on utilise la dynamique temporelle des mesures elles-mêmes, pour déterminer le délai "0" absolu entre la pompe et la sonde. Les valeurs de LR peuvent alors être transformées en délai pompe-sonde, et permettent de remonter finalement à l'évolution de $T_e(t)$. Cela nous permet aussi de recalibrer des séries effectuées sur différents jours, où de possibles déviations au niveau de ce délai "0" absolu peuvent exister (par exemple suite à un changement de cible).

On procède donc dans un premier temps à l'extraction des valeurs des intégrales des spectres expérimentaux. Dans l'optique d'une comparaison avec les simulations, les zones d'intégration sont prises similaires à celles définies dans le chapitre 3, c'est-à-dire un intervalle de 10 eV de 922,5 à 932,5 eV pour les pré-seuils. Ces zones sont rappelées sur les spectres de la Figure 6.12.

Les valeurs des intégrales des pré-seuils et de la totalité des post-seuil (c'est-à-dire estimées de 932,5 à 943,5 eV) en fonction de la position sur la Ligne à Retard LR sont présentées sur la Figure 6.13. L'évolution des intégrales dans la zone post-seuil suit aussi la tendance de l'évolution des pré-seuils aux plus faibles fluences : une hausse après le chauffage jusqu'à une valeur limite, puis une stabilisation aux délais les plus longs.

C'est à ce point que l'on fait intervenir la fonction reliant l'intégrale du pré-seuil à la température électronique. Cette loi a été définie pour de nombreuses conditions d'équilibre thermique et hors de l'équilibre thermique, et pour plusieurs densités (voir Chapitre 3). Elle est rappelée sur la Figure 6.14. La tendance globale de l'intégrale avec la température des électrons reste la même pour toutes ces configurations, et nous sommes a priori confiants quant à la validité de celle-ci sur un domaine assez large.

Les valeurs des intégrales de la Figure 6.13 converties en températures électroniques T_e par la fonction à gauche de la Figure 6.14 sont présentées à droite de cette même figure. Les

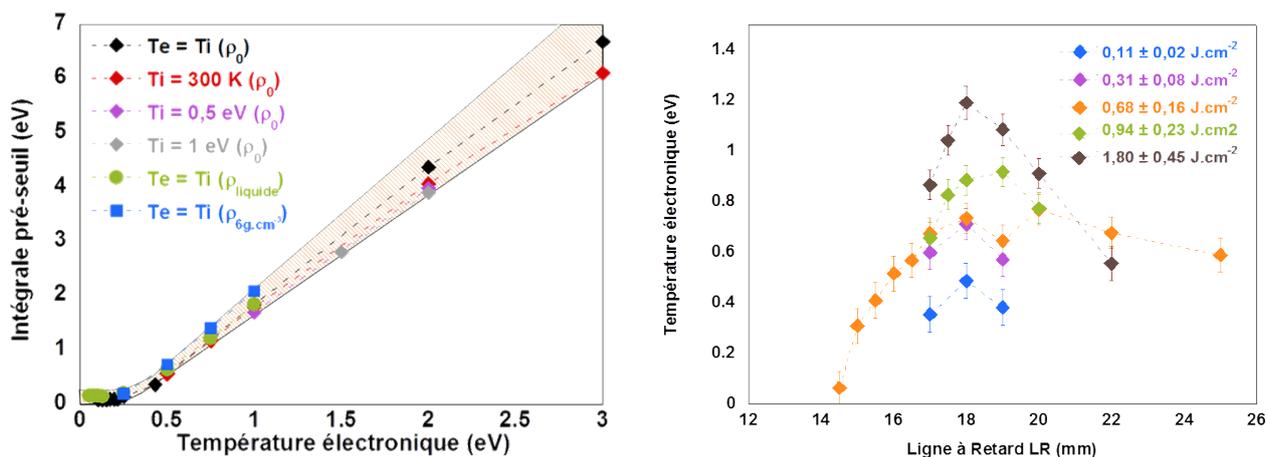


Figure 6.14 – *Gauche* : Rappel de la loi reliant l’intégrale du pré-seuil à T_e déterminée à partir des simulations de QMD au chapitre 3. *Droite* : $T_e(t)$ en fonction des positions sur la ligne à retard déduit par cette fonction. Les barres d’erreur sont représentatives des variations entre les différentes valeurs données par la QMD pour une même valeur de la température des électrons T_e .

barres d’erreurs sont représentatives de l’écart entre les valeurs des intégrales à une même température électronique T_e . Le comportement temporel des températures électroniques T_e est quasiment semblable à celui exprimé par les intégrales sur la Figure 6.13, bien que la conversion en température réduise les écarts entre les différentes fluences de chauffage.

A ce stade, nous disposons de la dynamique temporelle de la température des électrons des échantillons de cuivre en fonction de la position sur la Ligne à Retard LR . Il nous reste encore à déterminer à quel délai pompe-sonde correspondent exactement les valeurs prises par la ligne à retard. C’est une étape importante de l’analyse des données car des erreurs sur la conversion entre les positions la ligne à retard et les délais pompe-sonde engendrent des interprétations souvent erronées. Elle est susceptible de changer entre les séries de mesures, surtout si l’on manque d’attention vis-à-vis du respect de la synchronisation temporelle.

Au cours de cette première expérience, nous n’avons pas pu suivre la position de l’impulsion de chauffage sur l’échantillon pendant les séries de tirs avec le premier système d’imagerie en place. Le contrôle précis de la position spatiale du chauffage dans le plan de l’échantillon n’est par conséquent pas garanti sur l’ensemble des mesures, et des variations dans le plan focal notamment engendrées lors des changements d’échantillons ne sont pas à exclure. La superposition spatiale peut aussi être altérée entre plusieurs tirs si la surface de l’échantillon n’est pas parfaitement plane.

De plus, comme indiqué dans le Tableau 6.1, la lame séparatrice a été changée plusieurs fois pour attribuer plus d’énergie à la voie de chauffage et ainsi augmenter la fluence de chauffage. Son remplacement peut lui aussi se répercuter sur la synchronisation étant donné la nature différente de ces éléments optiques et notre incapacité à les replacer dans des conditions exactement similaires. Pour limiter cet effet, la synchronisation avec la caméra à balayage de fente a été reprise à chaque changement de lame séparatrice.

Une fonction représentative du phénomène physique étudié, et prenant en compte la résolution temporelle du dispositif expérimental XANES complet est ensuite utilisée pour déterminer précisément le "0" absolu entre les impulsions sonde et pompe. On se focalise ici sur la montée supposée quasi-instantanée de la température des électrons après le chauffage

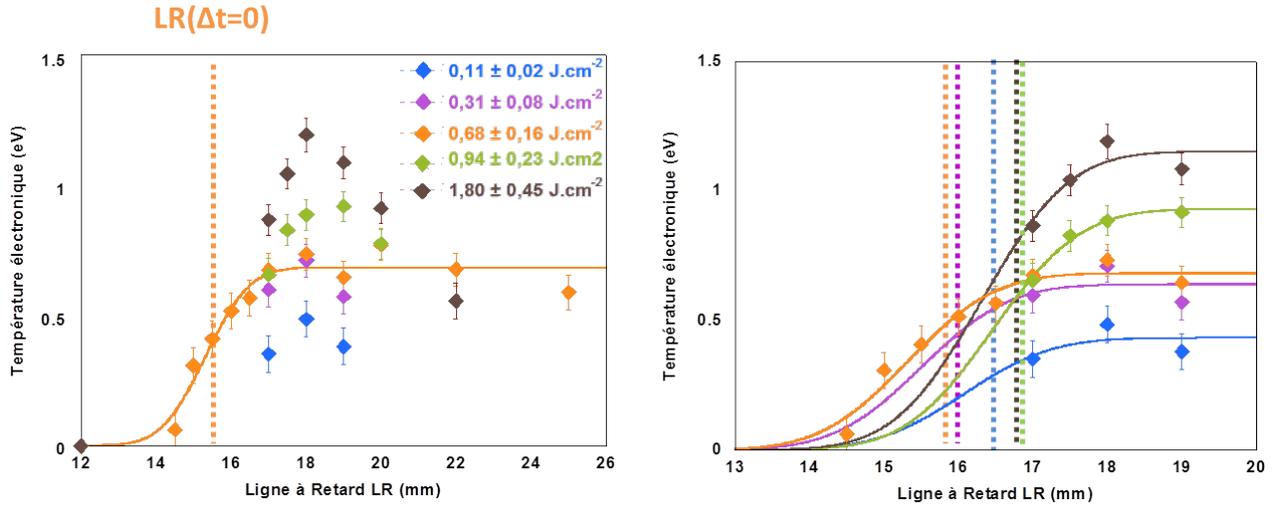


Figure 6.15 – Démarche du recalage de l'origine des temps par la fonction exprimée par la relation 6.9.

ultra-court. En effet, on s'attend à une hausse de T_e aussi brève que l'impulsion de chauffage (300 fs FWHM), ce qui reste court par rapport aux dynamiques observées.

La fonction que l'on emploie pour l'ajustement des données des températures électroniques en fonction de la position sur la Ligne à retard LR est alors de la forme :

$$f(LR) = a \cdot \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{LR - b}{c} \right) \right] \quad (6.9)$$

L'utilisation d'une fonction « erf », aussi connue sous le nom de « fonction erreur » se justifie par l'hypothèse d'un profil temporel gaussien pour l'impulsion de photons X.

Ceci constitue une version simplifiée d'ajustement, et un modèle plus sophistiqué sera explicité à la fin de ce chapitre dans la partie 6.3.4. La description donnée par 6.9 est néanmoins très satisfaisante pour recalibrer les positions de la ligne à retard. On choisit alors comme $\Delta t = 0$ la position à mi-hauteur du front de montée de $T_e = f(LR(\text{mm}))$: $b = LR(\Delta t = 0)$.

Cet ajustement a été dans un premier temps appliqué à la série la plus complète à $F_{abs} = 0,7 \pm 0,2 \text{ J.cm}^{-2}$. La largeur c dans 6.9 donnée par celui-ci est liée à notre résolution temporelle expérimentale comme il sera expliqué à la fin de ce chapitre, et est par conséquent la même pour toutes les séries effectuées, même si la synchronisation a pu légèrement bouger. Cette largeur c est donc fixée à la valeur trouvée pour cette série à $F_{abs} = 0,68 \pm 0,16 \text{ J.cm}^{-2}$ pour les ajustements de toutes les autres séries par la fonction $f(LR)$ de l'équation 6.9. On peut alors en déduire les différentes valeurs de $LR(\Delta t=0)$. Les résultats de l'application de cette procédure à toutes les évolutions des $T_e(LR)$ sont résumés sur la Figure 6.15.

On peut voir sur cette figure que les valeurs de $LR(\Delta t = 0)$ fluctuent selon les séries. Il n'est par conséquent pas possible d'attribuer de manière absolue un délai pompe-sonde à une position de la Ligne à Retard, et il faut adapter l'origine à la série sous considération. De plus, pour les séries où peu de délais pompe-sonde ont été enregistrés comme celle à $F_{abs} = 0,11 \text{ J.cm}^{-2}$, cette procédure ne peut pas suffire à recalibrer les origines des temps. En pratique, nous avons aussi utilisé d'autres arguments comme les mesures effectuées avec la caméra à balayage de fente (entre chaque changement de lame séparatrice) et le contrôle du décalage spatial de l'impulsion de chauffage sur l'échantillon. Les différentes valeurs de

$F_{\text{abs}} (\text{J.cm}^{-2})$	$0,11 \pm 0,02$	$0,31 \pm 0,08$	$0,7 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,5$
LR($\Delta t=0$) (mm)	$16,1 \pm 0,6$	16 ± 1	$15,3 \pm 0,1$	$16,45 \pm 0,05$	$16,3 \pm 0,2$

Tableau 6.2 – Récapitulatif des valeurs de LR correspondant à l'origine des temps pour chaque fluence.

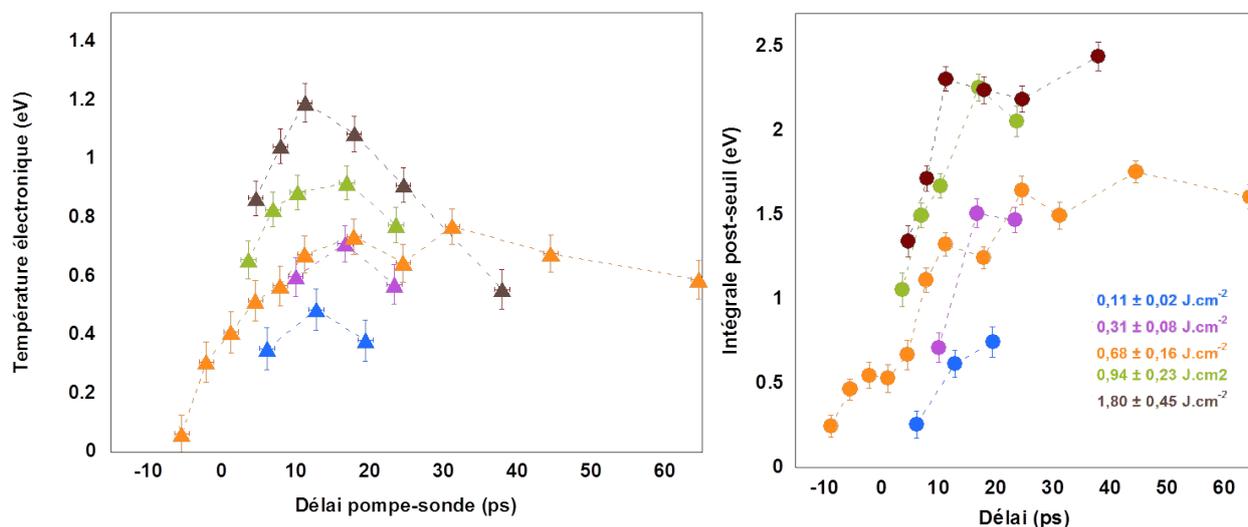


Figure 6.16 – *Gauche* : Evolution de $T_e(t)$ à partir des intégrales des pré-seuil selon le délai pompe-sonde, et *Droite* : évolution temporelle de l'intégrale post-seuil pour l'expérience avec la cible solide de CsI comme cible de conversion X.

$LR(\Delta t=0)$ pour toutes les séries sont répertoriées dans la Tableau 6.2.

Avec ces valeurs déterminant l'origine des temps entre les impulsions sonde et pompe, la retranscription de l'évolution de $T_e(LR)$ en $T_e(t)$ peut être menée. Les faisceaux pompe et sonde se propageant dans des sens opposés, la conversion en délai pompe-sonde des valeurs en matière de Ligne à Retard s'effectue selon :

$$\Delta t^{ps} = [LR^{mm} - LR^{mm}(\Delta t = 0)] \cdot 2 \cdot 3,33 \quad (6.10)$$

On présente les évolutions de $T_e(t)$ sur la Figure 6.16. Cette figure présente aussi les valeurs des intégrales post-seuil pour chacune des séries étudiées. Pour chaque série, l'évolution de cette intégrale croît rapidement après le chauffage, avant d'atteindre une valeur quasiment constante aux fluences les plus faibles après \sim une vingtaine de ps.

Au cours de cette première expérience de spectroscopie XANES résolue en temps, de nombreux spectres ont été ainsi enregistrés, portant le cuivre à des températures électroniques > 1 eV. Nous avons essentiellement observé l'apparition du pré-seuil très prononcée avant les flancs $L3$ et $L2$, et dont l'amplitude augmente avec la température, ainsi qu'une perte rapide des modulations spectrales juste après ces flancs d'absorption.

Néanmoins, en comparant l'évolution de la température des électrons obtenue sur la série résolue en temps la mieux caractérisée avec un calcul basé sur le modèle à deux températures, comme présenté sur la Figure 6.17, on s'aperçoit que l'on ne restitue pas les valeurs de $T_e(t)$ dans les premières dizaines de ps : nous n'y avons pas accès à cause d'une résolution temporelle trop longue. Cela provient de la durée d'émission X de la cible solide de CsI. C'est principalement ce manque d'informations aux premiers instants suivant le chauffage

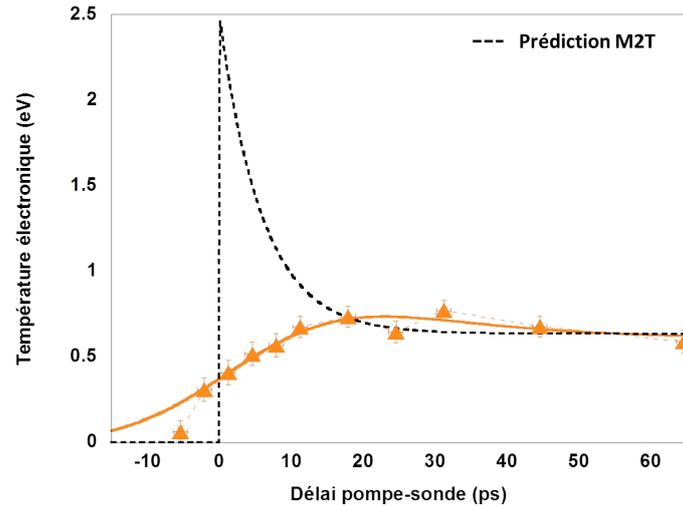


Figure 6.17 – Comparaison de $T_e(t)$ de la série à $F_{abs} = 0,68 \pm 0,16 \text{ J.cm}^{-2}$ avec une prédiction du modèle à deux températures à une fluence de chauffage équivalente.

qui a motivé une seconde expérience mettant en oeuvre des agrégats de xénon comme cible de conversion X.

6.3 Résultats expérimentaux avec les agrégats de xénon comme source de rayonnement X

Dans l'optique de raccourcir la durée de l'impulsion sonde et de résoudre au mieux la dynamique temporelle de la température des électrons suivant le chauffage par laser ultra-court, une seconde expérience de mesures de spectres d'absorption XANES a été réalisée au CELIA. Comme expliqué au chapitre précédent, elle met en oeuvre des agrégats de xénon pour créer la source de rayonnement X.

La même démarche dans l'analyse que celle présentée dans la partie précédente a été employée avec les résultats issus de cette seconde expérience. Cette fois, la faible quantité de rayonnement X dur généré lors de l'interaction du faisceau sonde avec les agrégats de xénon a permis l'emploi du spectromètre Sp1 qui enregistre l'émission directe de la source X. Les deux spectromètres Sp1 et Sp2 ont ainsi pu être mis à contribution dans les mesures, et les spectres d'absorption XANES extraits corrigés par les éventuelles fluctuations de la source de rayonnement X.

6.3.1 Fluences de chauffage

On rappelle que dans les expériences on contrôle l'énergie de chauffage envoyée sur l'échantillon par la valeur de l'angle de la lame demi-onde de la voie de chauffage $\lambda/2$. Les différentes valeurs de $\lambda/2$ mises en oeuvre ici sont les suivantes : 10° , 20° , 28° et 32° . Contrairement à l'expérience effectuée avec la cible solide de CsI, seule la lame séparatrice R70/T30 a été utilisée en entrée de la salle ECLIPSE 3 lors de cette expérience pour conserver un nombre de photons/tir suffisant sur la voie sonde. Les énergies mesurées correspondantes et les fluences de chauffage résultantes sont regroupées dans le Tableau 6.3.

Lame demi-onde $\lambda/2$ ($^\circ$)	10	20	28	32
Energie sur échantillon (mJ)	10 ± 1	$6,8 \pm 0,6$	$2,9 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,2$
Fluence incidente ($J.cm^{-2}$)	$1,4 \pm 0,3$	$0,9 \pm 0,2$	$0,39 \pm 0,08$	$0,25 \pm 0,05$
Fluence absorbée ($J.cm^{-2}$)	$0,4 \pm 0,1$	$0,23 \pm 0,05$	$0,08 \pm 0,03$	$0,04 \pm 0,01$

Tableau 6.3 – Fluences de chauffage utilisées pendant l'expérience avec les agrégats de xénon. La lame séparatrice utilisée est la lame R70/T30.

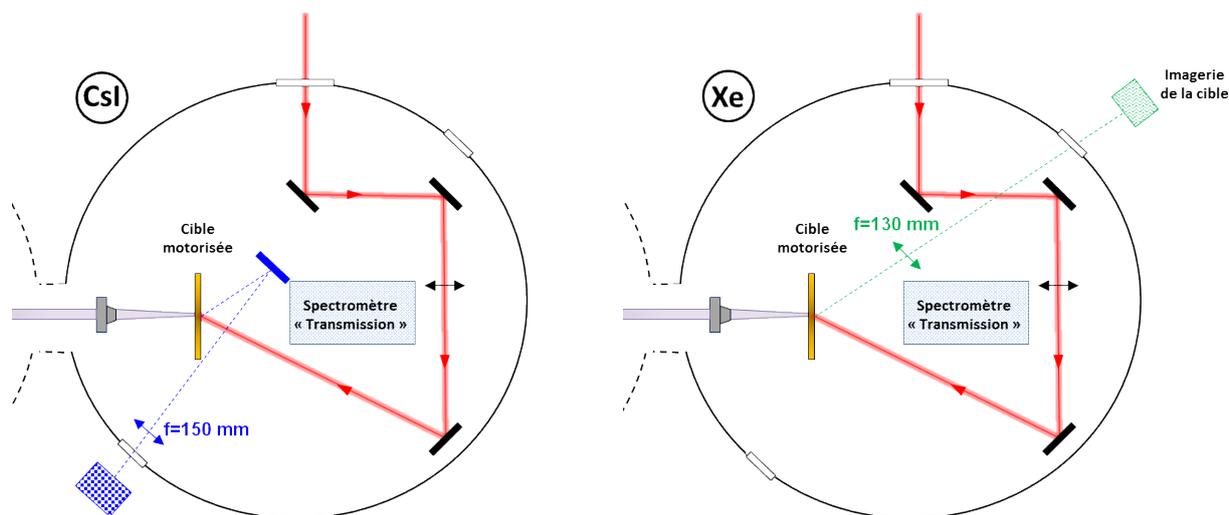


Figure 6.18 – Différences dans le dispositif d'imagerie de l'impulsion de chauffage au niveau de l'échantillon de cuivre entre les deux expériences. *Gauche (CsI)* : l'échantillon bloquait l'imagerie dans certains axes. *Droite (Xe)* : le meilleur grandissement donne accès à toutes les positions de l'échantillon (d'excellente qualité optique).

Dans cette expérience, un système d'imagerie du faisceau de chauffage plus performant, mettant en jeu notamment un grandissement plus grand ($\sim 3,5$) et une haute résolution spatiale, était en place et a permis un contrôle permanent de la superposition spatiale entre les impulsions pompe et sonde. Les différences dans le dispositif à ce niveau sont présentées sur la Figure 6.18.

La qualité des images engendrée a aussi mené à une caractérisation précise de l'impulsion de chauffage dans le plan de l'échantillon. Les échantillons utilisés dans cette expérience avaient aussi une meilleure planéité et donc une meilleure qualité optique, ce qui a permis d'améliorer l'imagerie du faisceau réfléchi.

Concernant sa taille, l'imagerie donne un faisceau de chauffage de diamètres $\phi_X = 1080 \pm 10 \mu m$ et $\phi_Y = 915 \pm 10 \mu m$ respectivement dans les dimensions horizontale et verticale. C'est l'angle d'incidence de 30° du faisceau de chauffage sur l'échantillon qui lui confère une forme elliptique.

L'homogénéité de la zone chauffée a aussi pu être étudiée à l'aide de ce dispositif. A la position optimale de la lentille de XANES#2, c'est-à-dire pour les bords du faisceau de chauffage les plus marqués sur l'imagerie, $84 \pm 4 \%$ de l'énergie est contenue dans le cercle rouge de la Figure 6.19 (de diamètres ϕ_X et ϕ_Y). Les ellipses vertes représentent le faisceau de photons X qui vient sonder l'échantillon : celui du centre correspond à une superposition spatiale idéale. L'analyse de la superposition pendant les tirs (introduite au chapitre 4) a rendu un déplacement transverse maximum de $\pm 215 \mu m$ soit $\sim 1/5$ de l'impulsion de

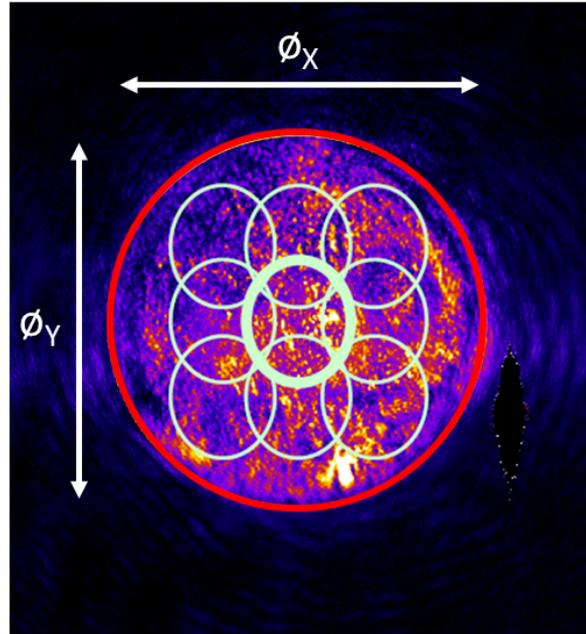


Figure 6.19 – Etude de l’homogénéité du faisceau de chauffage (matérialisé par le cercle rouge) et déviations maximums observées dans la superposition spatiale avec le faisceau sonde X (cercles verts) entre les tirs.

chauffage, et les ellipses vertes alentour sur la Figure 6.19 sont caractéristiques des positions de l’impulsion sonde dans ces cas extrêmes. On voit sur celle-ci que la zone sondée (ellipses vertes) est dans chaque cas une zone ayant été chauffée (cercle rouge).

La forme gaussienne du faisceau de photons X est toutefois à considérer, bien que celui-ci soit plus petit que le faisceau de chauffage. En effet, il est nécessaire de vérifier que les ailes de la distribution des photons ne sonde pas une zone froide. Une analyse dédiée à ce point a conduit à l’estimation d’une zone froide sondée de 2-3% maximum dans le cas le plus extrême de déviation par rapport à la superposition idéale. Ce faible taux assure une répercussion minimale sur les spectres d’absorption.

6.3.2 Spectres XANES expérimentaux

On présente sur la Figure 6.20 la série de spectres XANES résolus en temps la mieux caractérisée en matière de délais pompe-sonde. Elle a été obtenue à une fluence incidente de $1,4 \pm 0,3 \text{ J.cm}^{-2}$, correspondant à une fluence de chauffage absorbée $F_{abs} = 0,4 \pm 0,1 \text{ J.cm}^{-2}$. Chacun des spectres du cuivre chauffé présenté est accumulé sur ~ 300 tirs et procure un niveau de bruit de 4-5 % rms. Sur cette figure, le spectre froid a été moyenné sur ~ 9300 tirs, et atteint ainsi un niveau de bruit $< 1\%$ rms.

De la même manière que dans l’expérience avec la cible solide de CsI, on observe que les spectres à des délais négatifs sont bien similaires au spectre froid. Juste après le chauffage, les structures de pré-seuils apparaissent quelques eV devant les flancs d’absorption $L3$ et $L2$. Ces structures atteignent cette fois-ci leurs valeurs maximales juste après le chauffage, avant de voir leur intensité décroître graduellement sur une échelle de temps de ~ 10 ps. Ces observations sont en accord général avec celles faites par Cho *et al.* lors d’une étude similaire [24] réalisée sur un synchrotron couplé à une caméra à balayage de fente.

Dans le même esprit que pour la première expérience, de nombreuses acquisitions ont

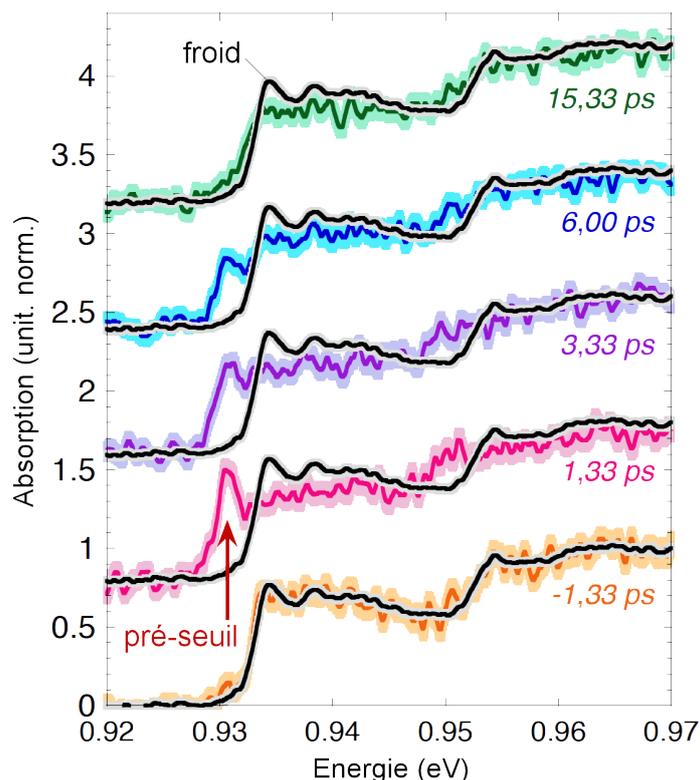


Figure 6.20 – Quelques spectres XANES résolue en temps avec une lame de chauffage $\lambda/2 = 10^\circ$ et une fluence absorbée de $0,4 \pm 0,1 \text{ J.cm}^{-2}$. La source de rayonnement X est produite avec le jet d'agrégats de xénon.

aussi été effectuées à plusieurs fluences et une large gamme de délais pompe-sonde (\sim jusqu'à des délais de 30 ps). Ces autres séries de spectres XANES résolus en temps sont représentées sur la Figure 6.21. Les observations faites à la fluence absorbée $F_{abs} = 0,4 \pm 0,1 \text{ J.cm}^{-2}$ sont applicables à tous les cas de fluences étudiés.

La série enregistrée à la fluence la plus basse présente un niveau de bruit plus faible ($\sim 2\%$ rms) que le reste car ces acquisitions ont volontairement fait l'objet de ~ 2000 tirs par spectre. Une analyse spécifique a été dédiée à cette série et fait l'objet du chapitre 8.

6.3.3 Dynamique de $T_e(t)$ par l'évolution temporelle du pré-seuil

On procède selon la même démarche que celle appliquée aux données obtenues avec le CsI pour convertir les valeurs de la Ligne à Retard LR (mm) en délais pompe-sonde, et ainsi déterminer la position sur la ligne à retard qui correspond au "0" temporel.

L'imagerie du faisceau de chauffage avec la caméra ANDOR, introduite au chapitre 4, a permis de contrôler plus précisément tout au long de l'expérience la position de celui-ci dans le plan de l'échantillon, et l'incertitude sur le délai pompe-sonde a été estimée à ± 600 fs.

La conversion des intégrales des pré-seuils en températures électroniques T_e donne les évolutions temporelles de T_e représentées sur la Figure 6.22 pour l'ensemble des séries. Chaque série est décalée verticalement pour faciliter la visibilité. On remarque par cette figure que l'évolution temporelle de la température des électrons semble suivre ce qui est prédit par le modèle à deux températures : une hausse instantanée de la température après le chauffage, avant une décroissance progressive sur une dizaine de picosecondes jusqu'à

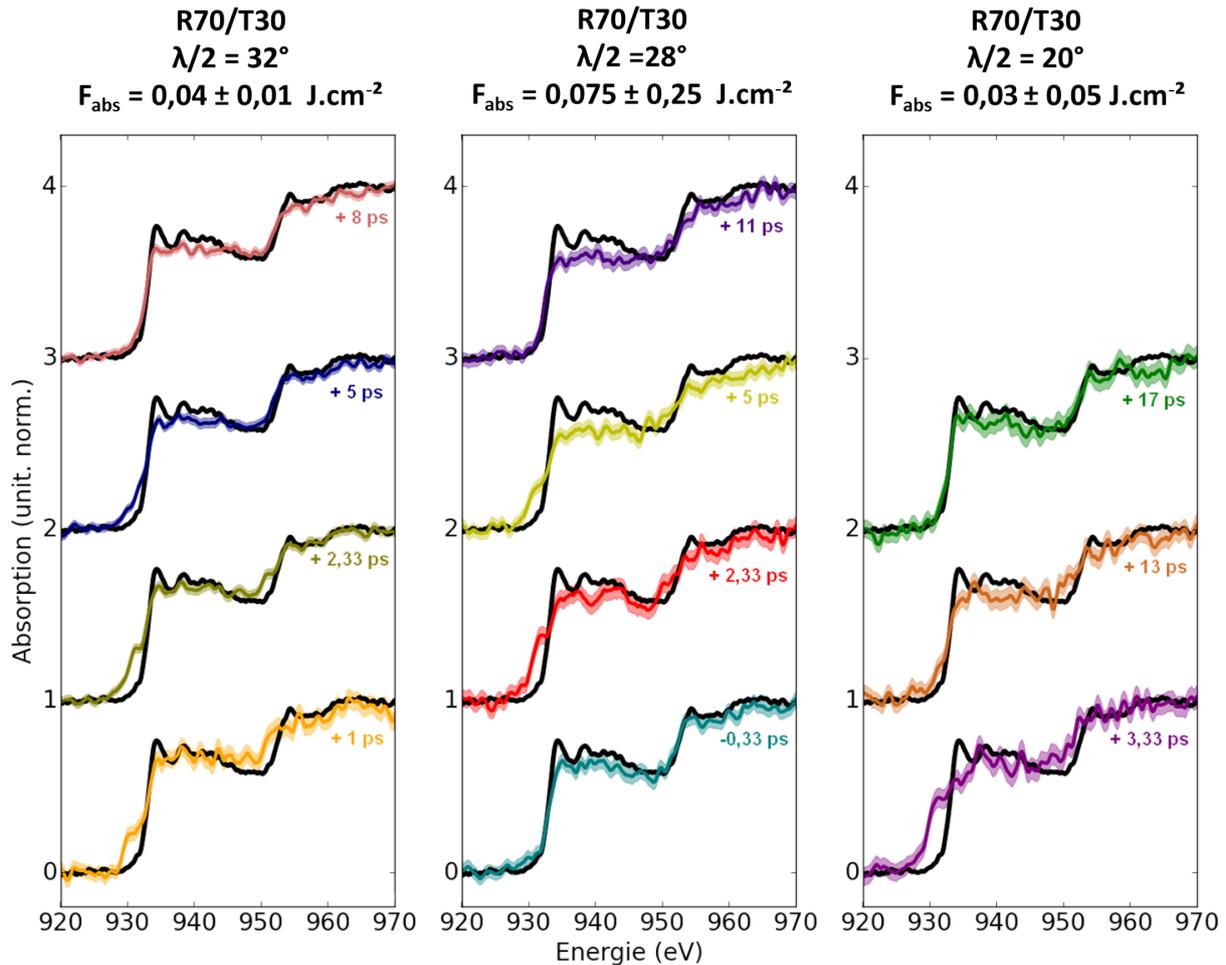


Figure 6.21 – Sélection de spectres XANES résolus en temps à différentes fluences de chauffage. La source de rayonnement X est produite avec le jet d'agrégats de xénon.

atteindre l'équilibre thermique avec les ions. Une comparaison détaillée du modèle avec les données expérimentales sera donnée au chapitre suivant.

6.4 Détermination de la résolution temporelle

L'étude de phénomènes sub-ps dans des expériences requiert des résolutions temporelles d'aussi courtes durées. Dans notre cas, c'est la dynamique des évolutions temporelles de $T_e(t)$ que nous avons qualifiée à partir des spectres d'absorption résolus en temps. C'est donc naturellement que nous avons utilisé cette grandeur afin de déterminer de manière précise les résolutions temporelles des deux expériences effectuées au CELIA.

Le phénomène physique que l'on cherche à caractériser au niveau du système électronique correspond à un dépôt rapide (durée du chauffage = 300 fs FWHM) de l'énergie du laser, donnant lieu à une forte hausse de la température des électrons (que l'on assimilera à une fonction Heavyside H), suivie d'une décroissance de l'énergie interne de ceux-ci due à la relaxation avec les ions adjointe à un potentiel effet de détente hydrodynamique. On peut alors représenter ce phénomène par une fonction $f(t)$ d'expression analytique :

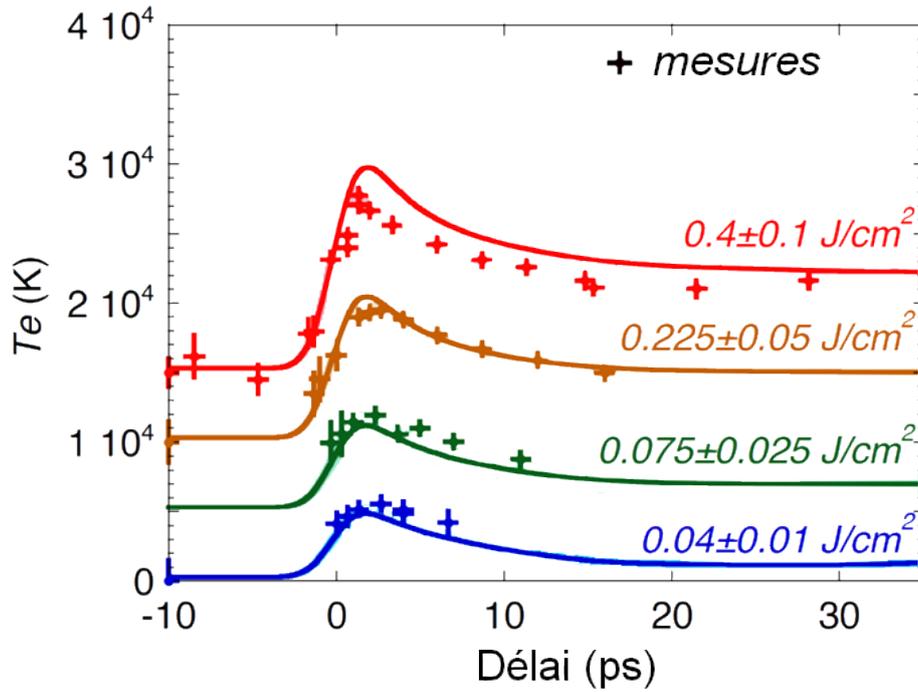


Figure 6.22 – Evolutions de $T_e(t)$ obtenues avec la source d'agrégats de xénon comme source de rayonnement X. Les fluences absorbées sont indiquées sur la figure. Les mesures sont les points, et les courbes sont issues d'un modèle qui sera présenté dans le chapitre suivant.

$$f(t) = H(t) \cdot [\alpha + (1 - \alpha) \cdot \exp(-t/\tau)] \quad (6.11)$$

où le paramètre α est lié à la valeur atteinte aux temps longs après l'équilibre thermique, et τ est le temps de décroissance exponentielle.

Toutefois, nous ne sommes pas en mesure de remonter de manière absolue à des résultats porteurs de cette forme analytique. En effet, toute expérience résolue en temps implique un degré d'intégration temporelle des résultats qui est intrinsèque au dispositif : c'est ce que l'on entend par « résolution temporelle » de l'expérience.

Sur la station expérimentale [XANES](#) du laboratoire [CELIA](#), les différentes contributions pouvant affecter la résolution temporelle sont :

- la durée de l'impulsion de chauffage : fonction gaussienne de largeur $\tau_{chauff} = 130$ fs rms (300 fs FWHM). Plus précisément, cette contribution influence le temps de montée initial de la température électronique T_e ;
- l'erreur sur la position focale de l'échantillon de cuivre dans l'enceinte [XANES#2](#) (cf chapitre 4). Une limite supérieure a été estimée à partir du contrôle par imagerie de l'échantillon en considérant un $\delta z = \pm 50 \mu\text{m}$, menant à une erreur $\tau_{foc} \sim 300$ fs rms ;
- l'angle incident de 30° du faisceau du chauffage sur l'échantillon, qui génère un léger décalage temporel $\tau_{angle\ chauff}$ entre les deux bords de la tache de l'impulsion sonde

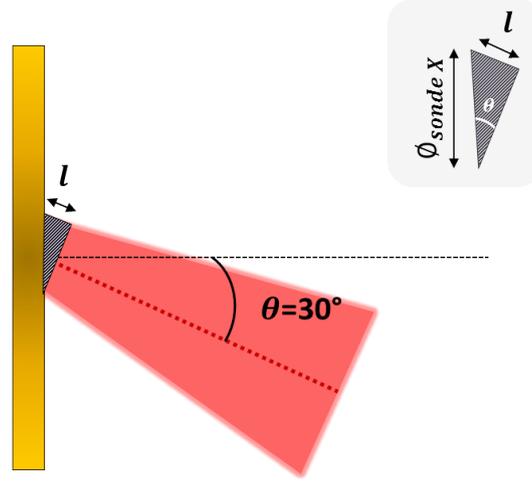


Figure 6.23 – Contribution de l’angle du faisceau de chauffage à la résolution temporelle.

comme représenté sur la Figure 6.23. On exprime $\tau_{angle\ chauff}$ comme :

$$\tau_{angle\ chauff} = \frac{\sin(30) \cdot \phi_{(sonde\ X)}}{c} \quad (6.12)$$

avec $\phi_{(sonde\ X)} = 290 \pm 50 \mu\text{m}$ la largeur à mi-hauteur du faisceau de photons au niveau du plan de l’échantillon. On obtient alors $\tau_{angle\ chauff} = 205 \pm 35 \text{ fs}$.

- le transport des photons X par multiples réflexions sur les parois internes des capillaires. Dans la référence [120], la différence maximale sur le temps de transport des photons entre l’axe des polycapillaires P1-P2 et les trajectoires les plus périphériques a été estimée à $\tau_{transport} \sim 75 \text{ fs rms}$.

Finalement, le dispositif XANES expérimental du CELIA engendre une limite à la résolution temporelle de :

$$\tau_{setup} = \sqrt{\tau_{chauff}^2 + \tau_{foc}^2 + \tau_{transport}^2 + \tau_{angle\ chauff}^2} \sim 400 \text{ fs rms} \quad (6.13)$$

De manière additionnelle à ce terme viennent s’ajouter les considérations géométriques autour de la source de rayonnement X en question. Ces contributions ont été décrites dans le chapitre précédent dans le cas de la cible solide de CsI (incertitude dans le plan focal) et des agrégats de Xe (arrangement entre l’écoulement du jet et l’impulsion sonde). Ils rendent des valeurs de $\tau_{géo}^{CsI} = 0,9 \text{ ps FWHM}$ et $\tau_{géo}^{Xe} = 1,7 \pm 0,1 \text{ ps FWHM}$, permettant d’en déduire :

$$\tau_{setup}^{CsI} \sim 1,0 \text{ ps rms} \quad \text{et} \quad \tau_{setup}^{Xe} \sim 1,25 \text{ ps rms} \quad (6.14)$$

Enfin la durée de la source de rayonnement X elle-même contribue à la résolution temporelle expérimentale.

Il ressort de cette liste de contributions qu’il est indispensable de prendre en compte la réponse temporelle instrumentale pour représenter les mesures de manière analytique. Pour ce faire, on utilise une fonction gaussienne, et l’expression analytique du phénomène physique étudié convolué par la réponse gaussienne instrumentale est la suivante :

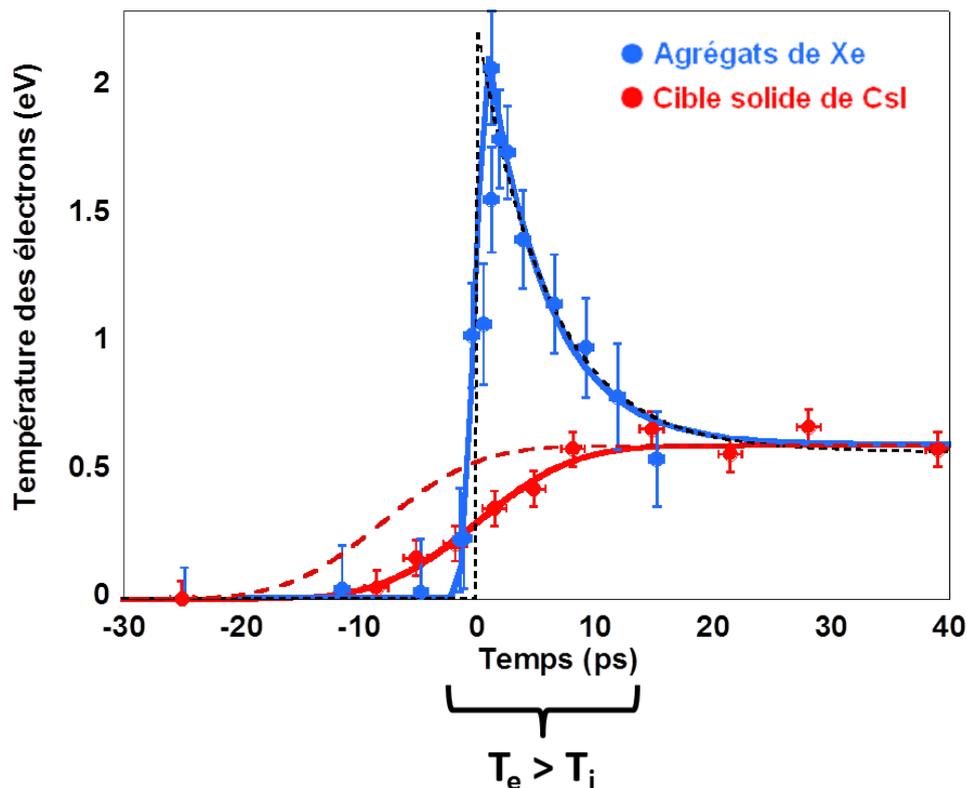


Figure 6.24 – Ajustements des $T_e(t)$ par une fonction représentative du phénomène physique étudié dans les expériences de spectroscopie XANES résolues en temps. Le détail est dans le texte.

$$Mes(t) = f(t) \otimes \exp \left[- (t/dt)^2 \right] \quad (6.15)$$

avec dt la résolution temporelle correspondant à la demi-largeur en $1/e$ de la fonction gaussienne.

On aboutit après convolution à :

$$\frac{Mes(t)}{\sqrt{\pi}dt} = \frac{1}{2} \cdot \left[\alpha \cdot [1 + erf(t/dt)] + (1 - \alpha) \exp \left(- \left(\frac{dt}{2\tau} \right)^2 \right) \left[1 + erf \left(\frac{t - dt^2/2\tau}{dt} \right) \right] \cdot \exp \left(- \frac{t - dt^2/2\tau}{\tau} \right) \right] \quad (6.16)$$

où la constante de temps dt de la fonction erf est toujours liée à la réponse instrumentale gaussienne. Il est intéressant de noter qu'avec cette convolution, un décalage de l'origine des temps $dt^2/2\tau$ apparaît au niveau du terme lié à la décroissance exponentielle.

Les ajustements par cette présente fonction avec les séries de points de $T_e(t)$ les mieux définis dans les deux expériences sont reportés sur la Figure 6.24.

La courbe en pointillés noirs désigne ce à quoi on s'attend dans le cas d'une résolution temporelle infinie, c'est-à-dire permettant de résoudre l'intégralité de la dynamique de chauff-

fage sur des pas de temps infiniment petits.

Comme on peut le voir sur la Figure 6.24, cette évolution temporelle de la température des électrons T_e est bien reproduite dans la seconde expérience avec le xénon, où on retrouve bien une hausse instantanée de T_e avant une décroissance sur ~ 10 ps témoin de la relaxation avec les ions. Ce constat ne peut cependant pas être appliqué au cas de la première expérience avec le CsI, où cette période hors de l'équilibre thermique entre les électrons et les ions n'est pas résolue, conduisant à une évolution monotone de T_e sur l'ensemble des délais pompe-sonde.

De plus, dans le cas de l'expérience avec les agrégats de xénon, le décalage temporel $dt^2/2\tau$ est plus petit que notre incertitude sur le délai pompe-sonde. En effet, l'ajustement des points rend $\tau \sim 10$ ps et $dt \sim 1,6$ ps ce qui donne un décalage de ~ 250 fs. On peut donc le considérer comme négligeable, et l'expression 6.24 se simplifie :

$$\frac{Mesure(t)}{\sqrt{\pi}dt} = \frac{1}{2} \cdot [1 + erf(t/dt)] \cdot [\alpha + (1 - \alpha) \exp[-(dt/2\tau)^2] \exp(-t/\tau)] \quad (6.17)$$

Il reste néanmoins difficile d'appliquer cet ajustement aux données obtenues avec la cible solide de CsI, notamment pour qualifier la décroissance exponentielle, caractéristique de la dynamique d'équilibre électron-ion, qui est masquée. En considérant que cette décroissance exponentielle est caractéristique du cuivre dans ce régime d'excitation, nous avons effectué l'ajustement des données liées à la cible de CsI en fixant les paramètres liés à cette décroissance comme établis dans le cas du xénon. Dans ces conditions, on trouve finalement les résolutions temporelles suivantes :

<i>dt (CsI)</i>	<i>dt (Xe)</i>
10,8 ± 1,2 ps rms	1,2 ± 0,2 ps rms

Il apparaît par ces valeurs que le fait de travailler avec les agrégats de xénon a engendré une amélioration d'un facteur ~ 9 de la résolution temporelle, ce qui est considérable et ouvre l'accès à la relaxation électron-ion. En effet, à travers l'évolution de $T_e(t)$ issues de ces données, la décroissance exponentielle caractéristique de la dynamique d'équilibre peut être caractérisée. Ainsi, par l'ajustement des données, on obtient un temps caractéristique pour l'atteinte de l'équilibre thermique $\tau = 5,1 \pm 1,5$ ps.

Alors que c'est la durée de la source qui limite principalement la résolution temporelle dans le cas du CsI ($dt^{CsI} \gg \tau_{setup}^{CsI}$), la limitation dans le cas du xénon provient principalement de la géométrie du dispositif expérimental. Cette contribution $\tau_{géo}^{Xe}$ a été estimée à $1,2 \pm 0,2$ ps rms dans le chapitre précédent, et provient de l'angle entre le laser et l'axe de collection des photons X ainsi que de la longueur du plasma émetteur.

Par ailleurs, le terme de décalage de l'origine temporelle de la décroissance exponentielle est dans le cas du CsI conséquent et ne peut être négligé. En effet, plus la résolution temporelle est dégradée (dt grand), et plus la convolution de la courbe représentative du phénomène se voit décalée vers des délais négatifs. Ce phénomène est illustré par la Figure 6.25 pour différentes valeurs de dt , et donc différentes valeurs de résolutions temporelles. L'ajustement des données liées à la première expérience avec la cible solide de CsI donne un décalage $dt^2/2\tau \sim 8$ ps. Ce décalage n'a pas été pris en compte dans la partie 6.2, où l'on

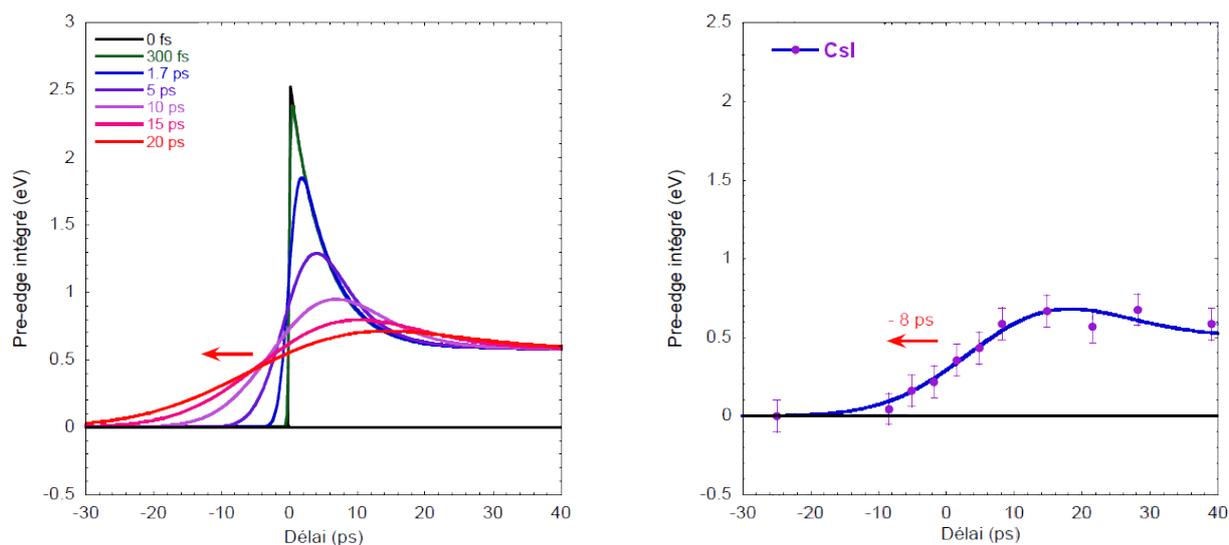


Figure 6.25 – *Gauche* : Calcul illustrant le décalage de la mi-hauteur du front de montée avec la baisse de la qualité de la résolution temporelle. *Droite* : $T_e(t)$ expérimentaux (points) obtenus à $F_{abs} = 0,68 \pm 0,16 \text{ J.cm}^{-2}$. L’ajustement de ces mesures (trait plein) montre un décalage $dt^2/2\tau = 8 \text{ ps}$ vers les délais négatifs.

a seulement considéré la dynamique du front de montée pour convertir les positions de la Ligne à Retard LR en délai pompe-sonde.

Toutefois, il est nécessaire de le considérer dans l’optique de mettre en commun les données issues des deux expériences. Les valeurs de $T_e(t)$ décalées dans le cas de CsI sont représentées en pointillés rouges sur la Figure 6.24. L’évolution de T_e aux temps très courts n’est pas accessible dans le cas de la première expérience avec le CsI du fait de la faible résolution temporelle qui est plus longue que la relaxation électron-ion ($\sim 10 \text{ ps}$). Il est en revanche possible de retirer des informations de $T_e(t)$ pour les délais pompe-sonde de ~ 20 à 40 ps (où T_e et T_i sont équilibrées), lorsque les valeurs maximales des pré-seuils fournissent des informations qui peuvent, dans le cas de fluences comparables, être mises en commun aux données obtenues avec les agrégats de xénon comme source X.

En comparant l’ensemble des conditions sondées dans les deux expériences, il ressort que le recouvrement des fluences n’est toutefois pas suffisant pour reconstituer une série résolue en temps à une fluence constante. Un des moyens d’établir une comparaison reste de considérer les valeurs équilibrées (c’est-à-dire les valeurs atteintes à l’équilibre thermique) pour l’expérience avec le xénon, et les valeurs maximales des pré-seuil pour le CsI du fait de la résolution temporelle trop faible. Ces valeurs sont représentées pour chaque fluence d’étude sur la Figure 6.26.

On s’aperçoit que les résultats obtenus dans les deux expériences sont très cohérents sur l’ensemble des fluences sondées, notamment où il existe des fluences quasiment similaires entre CsI et xénon entre $\sim 0,5$ et $1,5 \text{ J.cm}^{-2}$. Un comportement linéaire de l’intégrale du pré-seuil mesuré aux temps longs avec la fluence incidente peut aussi être établi. Enfin, ce regroupement de données expérimentales permet de couvrir une gamme de degrés de chauffages conséquente, que ce soit aux faibles fluences pour l’expérience avec le xénon, ou aux plus hautes fluences avec le CsI.

Pour conclure, nous avons vu que les mesures résolues en temps de spectres d’absorption **XANES** réalisées au **CELIA** ouvrent l’accès à la dynamique temporelle de chauffage ultra-

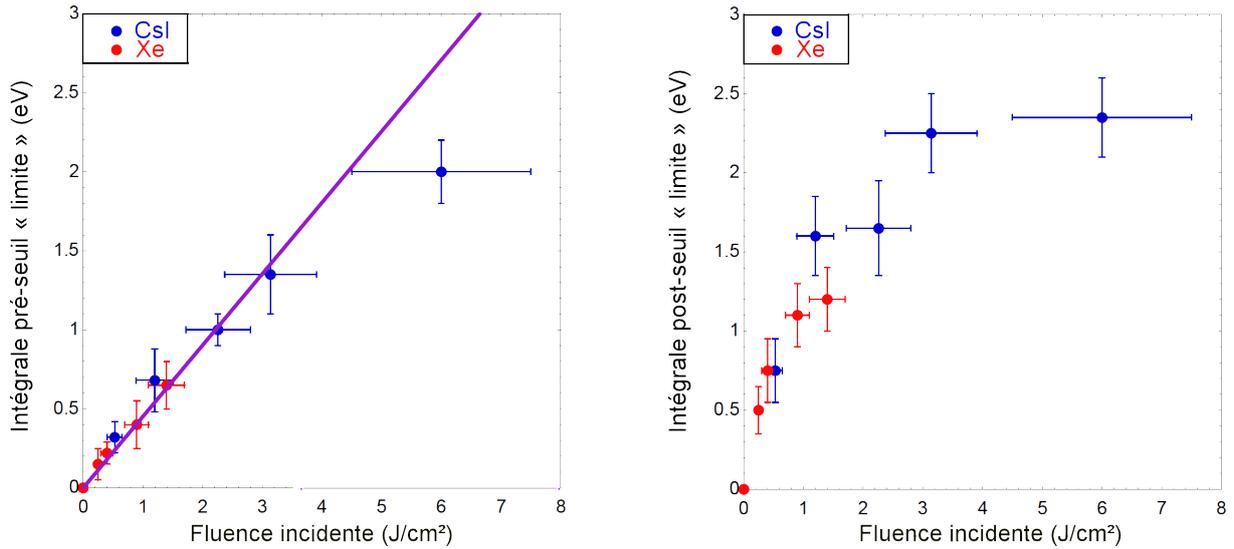


Figure 6.26 – Comparaison des intégrales des structures des spectres XANES obtenues pour l’expérience avec la cible de CsI et pour les agrégats de xénon. *Gauche* : valeurs « limites » des intégrales des pré-seuils. *Droite* : valeurs « limites » des intégrales des post-seuils.

rapide du système électronique.

Alors que la durée de la source X limite les mesures à des cas équilibrés entre les électrons et les ions dans la première expérience effectuée, le recours à une source X issue du rayonnement des agrégats de xénon permet l’étude de la physique hors de l’équilibre thermique ($T_e > T_i$). Sur de telles échelles de temps, il est possible de retracer l’historique du transfert d’énergie entre les électrons et les ions. De nos mesures de cette seconde expérience, il ressort que cette dynamique d’équilibre entre les deux espèces prend place sur $5,1 \pm 1,5$ ps pour le cuivre dense et tiède. De plus, la température des électrons T_e reste avec T_i les deux variables calculées dans le modèle à deux températures. Ainsi, un traitement parallèle de ces données expérimentales de T_e avec des calculs issus du modèle à deux températures offre une opportunité de comparer directement nos expériences aux prédictions des modèles établis dans les cas hors de l’équilibre thermique.

Interprétations sur la relaxation électron-ion

7.1	Le code ESTHER et les coefficients du modèle à deux températures	184
7.1.1	Équations d'états utilisées	185
7.1.2	Modélisation du dépôt d'énergie dans la matière	185
7.1.3	Capacité calorifique ionique C_i à la densité du solide	188
7.1.4	Capacité calorifique électronique C_e à la densité du solide	189
7.1.5	Coefficient de couplage électron-ion G à la densité du solide	190
7.1.6	Discussion sur les modèles des coefficients de $C_e(T_e)$ et $G(T_e)$	192
7.1.7	Répercussions de la résolution temporelle expérimentale sur les mesures . . .	193
7.2	Simulations ESTHER sans effets hydrodynamiques	194
7.3	Simulations ESTHER avec effets hydrodynamiques	196
7.3.1	Evolution de $C_e(T_e)$, $C_i(T_i)$ et $G(T_e)$ avec la température et la densité	197
7.3.2	Simulations hydrodynamiques et comparaison aux données expérimentales . .	198
7.3.3	Influence de la couche de plastique constituant l'échantillon	201
7.3.4	Comparaisons avec les données expérimentales aux autres fluences	201
7.3.5	Limites dans la reproduction des données expérimentales	203

LE modèle à deux températures reste le plus utilisé et le plus intuitif quand il s'agit de modéliser les états hors de l'équilibre thermique entre les systèmes électronique et ionique. A travers un simple système de deux équations différentielles couplées, ce modèle permet de représenter la dynamique d'équilibre entre les électrons et les ions. Elle est notamment gouvernée par les coefficients C_e , C_i et G que contient ce modèle à deux températures. Les capacités calorifiques électronique C_e et ionique C_i désignent respectivement la quantité d'énergie qu'il faut fournir au système pour que sa température T_e ou T_i augmente de 1 K. Le coefficient de couplage électron-ion G gouverne quant à lui le phénomène de relaxation entre ces deux espèces. Toutefois, ces trois coefficients sont difficiles à définir, et particulièrement dans le régime de la matière dense et tiède. Alors que l'extraction directe de tels paramètres à partir de données expérimentales serait idéale, des confrontations de calculs issus de ce modèle à des résultats d'expériences obtenus dans ce régime d'excitation sont nécessaires pour valider et/ou contraindre les modèles.

De plus, dans l'expérience avec les agrégats de xénon, une résolution temporelle de $1,2 \pm 0,2$ ps rms a été atteinte. A travers les spectres XANES et notamment l'évolution temporelle de $T_e(t)$, nous avons vu que cette résolution temporelle ouvrait l'accès à des états hors de l'équilibre thermique entre les électrons et les ions, et donc à la dynamique d'équilibre subséquente entre ces deux espèces. A une fluence absorbée de $0,4 \pm 0,1$ J.cm⁻², nous avons notamment observé un temps caractéristique d'équilibre $\tau = 5,1 \pm 1,5$ ps.

La comparaison de ces données expérimentales (plus spécifiquement les $T_e(t)$ obtenues lors de l'analyse) avec des calculs fondés sur ce modèle à deux températures pourrait nous permettre de mieux comprendre ce phénomène physique ultra-rapide. En effet, les études paramétriques sont facilement réalisables dans les simulations, et il est possible de caractériser l'influence des grandeurs et de modèles qui entrent en jeu ici. Les simulations ont dans le cas présent été réalisées avec le code ESTHER [145], qui est un code hydrodynamique 1D dédié à la description de l'interaction d'un laser ultra-court avec la matière à une fluence modérée. Il permet notamment de modéliser la dynamique de relaxation entre les électrons et les ions par une représentation basée sur le modèle à deux températures. Dans cette analyse, il nous a aussi servi d'outil numérique pour étudier l'influence des effets hydrodynamiques.

On expose dans ce chapitre la démarche calculatoire employée pour interpréter les mesures et la relaxation électron-ion observées expérimentalement. Ainsi, après avoir introduit le modèle à deux températures et le code ESTHER, on exposera l'influence des coefficients C_e , C_i et G sur le calcul de l'évolution temporelle de la température électronique $T_e(t)$. Nous présenterons ensuite les simulations effectuées avec le code ESTHER, qui seront comparées aux données expérimentales afin d'étudier notamment les effets de la détente hydrodynamique.

7.1 Le code ESTHER et les coefficients du modèle à deux températures

ESTHER est un code Lagrangien à une dimension. Dans une telle description la matière est décrite par un ensemble de mailles pouvant se détendre, tant que la conservation de la

masse est assurée. L'évolution de la matière dans l'espace est ainsi prise en compte. Dans ce code mono-dimensionnel, les équations du modèle à deux températures sont résolues par intégration sur chaque maille en appliquant le théorème de Stokes. De plus, les équations de base de l'hydrodynamique dans les solides et les liquides, c'est-à-dire la conservation de la quantité de mouvement, de l'énergie, de la masse et enfin l'évolution de la position des mailles sont traitées.

Les deux équations différentielles couplées du modèle à deux températures et résolues par le code ESTHER sont les suivantes :

$$C_e(T_e) \frac{dT_e}{dt} = -G(T_e)(T_e - T_i) + \nabla \cdot [\kappa_e \nabla(T_e)] + S(t) \quad (7.1)$$

$$C_i(T_i) \frac{dT_i}{dt} = G(T_e)(T_e - T_i) + \nabla \cdot [\kappa_i \nabla(T_i)] \quad (7.2)$$

avec C_e et C_i les capacités calorifiques électronique et ionique, G le coefficient de couplage électron-ion, $S(t)$ le terme source et κ_e et κ_i les conductivités électronique et ionique.

7.1.1 Équations d'états utilisées

Les simulations ont été menées avec les équations d'état dites **ADU** (Bushman, Lomonosov et Fortov) [146]. Pour voir l'influence de ce choix, nous avons réalisé une simulation avec les équations d'état de type **SESAME** [147]. Les résultats obtenus ont montré un comportement quasiment identique entre les deux représentations. Les équations d'états **ADU** étant multiphases, elles dépendent de la phase du matériau, et les transitions de phases y sont incluses de manière consistante. Elles permettent donc de bien décrire le comportement du matériau lors des changements d'états [145]. Elles sont de plus adaptées à un modèle à deux températures. C'est pourquoi nous les avons retenues pour la suite de l'analyse.

7.1.2 Modélisation du dépôt d'énergie dans la matière

Le code ESTHER permet de modéliser le dépôt d'énergie (correspondant au terme source $S(t)$ de l'équation 7.1) de différentes manières : par dépôt laser, dépôt par rayonnement X, dépôt par un faisceau d'ions ou encore un dépôt d'énergie en masse. On s'intéresse pour notre étude aux deux options de dépôt laser et de dépôt d'énergie en masse.

Dans le cas d'un dépôt d'énergie de type laser, l'énergie du terme source $S(t)$ est déposée dans le système électronique jusqu'à l'épaisseur de peau (~ 15 nm pour le cuivre). La température électronique s'homogénéise ensuite par le phénomène de conduction thermique. Avec ce dépôt laser, c'est la valeur de la fluence incidente de chauffage qui est considérée comme paramètre d'entrée dans la simulation, et ESTHER calcule lui-même l'absorption par la résolution des équations d'Helmholtz.

Nous avons vu au chapitre 6 que celle-ci était surestimée par le calcul pour nos conditions expérimentales (jusqu'à un facteur 2, cf Figure 6.7).

La seconde option est de considérer un dépôt d'énergie se faisant de manière homogène au sein de l'échantillon et sur une distance pouvant être supérieure à l'épaisseur de peau.

L'utilisateur est alors libre de choisir sur quelle épaisseur l'énergie est déposée de manière uniforme. Si on affecte cette épaisseur égale à l'intégralité de celle de l'échantillon, le chauffage peut être supposé homogène sur les 80 nanomètres de cuivre, et le processus de conduction thermique est alors négligé. C'est cette fois la valeur de la fluence de chauffage absorbée par l'échantillon que l'on rentre comme paramètre d'entrée dans le calcul avec ce choix de dépôt.

La considération de ce chauffage homogène se base dans notre cas sur l'hypothèse d'un transport d'énergie « instantané » effectué par les électrons balistiques [148]. On désigne par électrons balistiques une population d'électrons non thermalisés. Lors de l'interaction laser-plasma, ces électrons peuvent traverser la matière sur une longueur caractéristique correspondant à leur libre parcours moyen d_{lpm} , qui désigne le parcours moyen qu'ils effectuent entre deux collisions. On exprime ce libre parcours moyen d_{lpm} comme :

$$d_{lpm} = v_F \times \tau_F \quad (7.3)$$

avec v_F la vitesse de Fermi, et τ_F le temps de relaxation de Drude.

Des valeurs tabulées de ces libres parcours moyens sont reportées dans l'ouvrage de Aschcroft et Mermin pour de nombreux éléments chimiques [16]. Elles sont obtenues à partir du modèle du gaz d'électrons libres, et pour des conditions de températures ambiantes. Pour le cuivre, la vitesse de Fermi est estimée à $v_F^{Ash.} = 15,07.10^5$ m.s⁻¹ et le temps de relaxation à $\tau_F^{Ash.} = 27$ fs, ce qui rend une valeur du libre parcours de $d_{lpm}^{Ash.} = 40,7$ nm. Dans les calculs de D. Gall basés sur des calculs ab-initio [149], ce dernier trouve une vitesse de Fermi $v_F^{Gall} = 11,09.10^5$ m.s⁻¹ et un temps de relaxation $\tau_F^{Gall} = 36$ fs, donnant un libre parcours moyen similaire $d_{lpm}^{Gall} = 39,9$ nm. Ces valeurs sont faibles devant le libre parcours moyen déterminé égal à $d_{lpm} = 70$ nm dans des expériences par Hohlfeld [148].

Si on considère le dépôt du laser sur l'épaisseur de peau de ~ 15 nm, puis ce chauffage homogène par les électrons balistiques sur une distance supplémentaire comprise entre 40 et 70 nm suivant les différentes estimations, nous sommes proches d'un chauffage homogène sur l'ensemble de l'échantillon.

Néanmoins, il est à noter que dans le régime de la matière dense et tiède, la distance de propagation de ces électrons est suspectée d'être considérablement réduite, comme montré dans des mesures de FDI de Ogitsu *et al.* et de déflexion de nuage électronique [44, 53].

Nous avons ainsi effectué deux simulations ESTHER, une avec un dépôt laser et une avec le dépôt en masse, afin d'étudier les répercussions de ces deux types de dépôts d'énergies sur l'évolution temporelle de $T_e(t)$.

Durant les expériences, l'échantillon est sondé en volume par les photons. Pour simuler ce processus de sonde, nous effectuons par conséquent une moyenne (pondérée par la densité massique dans le cas de mailles lagrangiennes) sur l'ensemble des mailles de cuivre. Ces simulations font l'objet de la Figure 7.1. Les fluences incidente ($1,4$ J.cm⁻²) et absorbée ($0,4$ J.cm⁻²) considérées dans ces deux types de dépôt sont ajustées pour rendre la même température d'équilibre. En effet, celle-ci est censée être indépendante du choix du dépôt d'énergie qui se fait sur une durée relativement plus courte (300 fs FWHM pour le chauffage contre ~ 10 ps pour l'équilibre thermique).

La barre d'erreur associée à chaque simulation de $T_e(t)$ tient compte des écarts de température le long de l'échantillon. Elle est donc très faible dans le cas du dépôt en masse qui mène à un chauffage uniforme et instantané de l'ensemble de l'échantillon.

L'inhomogénéité est par contre plus importante dans le cas de dépôt de type laser où seule

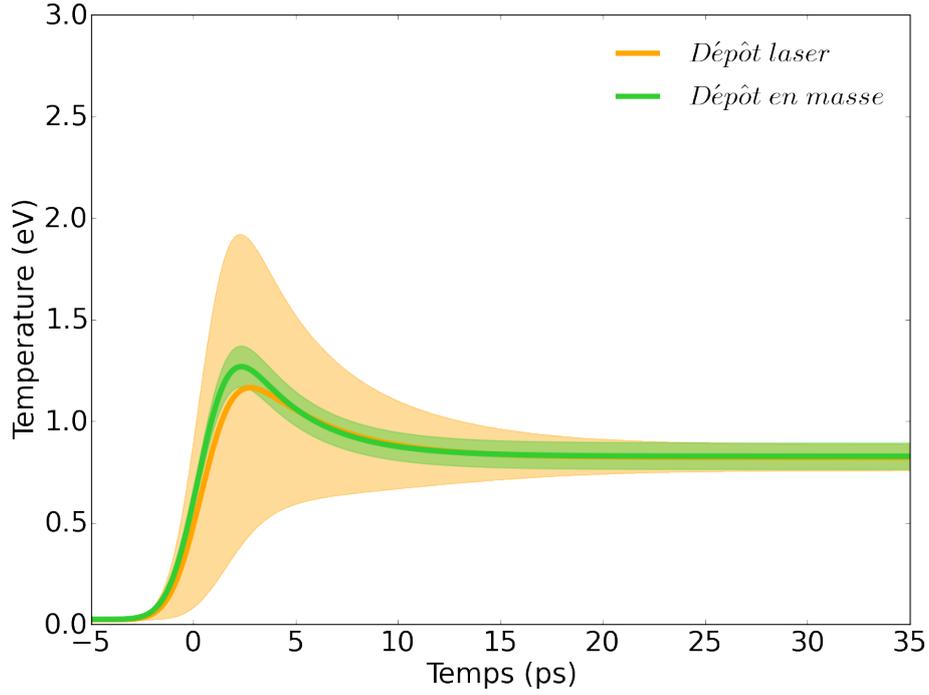


Figure 7.1 – Comparaison de simulations ESTHER dans le cas d’un dépôt laser (à une fluence incidente $F_{inc} = 1,4 \text{ J.cm}^{-2}$) et d’un dépôt en masse (à une fluence absorbée $F_{abs} = 0,4 \text{ J.cm}^{-2}$) pour un échantillon de cuivre de 80 nm. Les températures sont obtenues après intégration sur toute l’épaisseur de l’échantillon. La durée de l’impulsion laser est de 300 fs FWHM. Les pertes radiatives sont négligées ici, d’où une température constante après une dizaine de picosecondes. Les effets hydrodynamiques ne sont pas pris en compte.

une épaisseur de l’ordre de l’épaisseur de peau est chauffée aux premiers instants. Il existe donc des gradients de températures au sein de l’échantillon durant les premières picosecondes, qui tendent à disparaître aux temps longs avec l’homogénéisation de la température par la conduction thermique.

Il apparaît à travers ces simulations que les deux représentations donnent les mêmes résultats avec la prise en compte de la résolution temporelle de l’expérience (convolution par une fonction gaussienne de largeur 1,2 ps rms) et des incertitudes liées aux inhomogénéités de températures le long de l’échantillon. Nous sommes donc libres de choisir le dépôt d’énergie de notre choix dans les simulations pour la comparaison avec les données expérimentales. Comme nous avons effectué des mesures du taux d’absorption laser de nos échantillons, nous avons opté pour un dépôt en masse et une représentation impliquant un chauffage homogène.

Toutes les simulations présentées dans ce chapitre ont donc été réalisées avec une quantité d’énergie déposée de manière uniforme sur tout l’échantillon. Cela réduit le modèle à deux températures à une version simplifiée négligeant la conduction thermique :

$$C_e(T_e) \frac{dT_e}{dt} = -G(T_e)(T_e - T_i) + S(t) \quad (7.4)$$

$$C_i(T_i) \frac{dT_i}{dt} = G(T_e)(T_e - T_i) \quad (7.5)$$

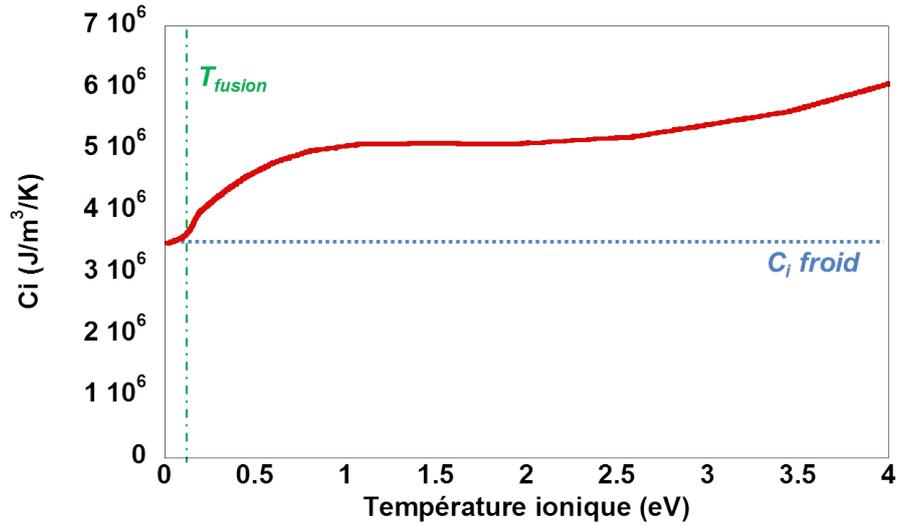


Figure 7.2 – Evolution de la capacité calorifique ionique C_i avec la température des ions T_i à la densité du solide ρ_0 estimée par le code ESTHER.

L'évolution temporelle des températures électronique et ionique $T_e(t)$ et $T_i(t)$ est alors dans ce cas de figure dictée par les coefficients C_e , C_i et G implémentés dans le modèle à deux températures sans conduction thermique.

Plusieurs représentations existent pour ces différents coefficients. On considérera ici deux modélisations pour en étudier l'influence sur les évolutions de $T_e(t)$ calculées : des valeurs de coefficients mesurés à basse températures ou issus du modèle du gaz d'électrons libres, et celles des coefficients de Lin *et al.* [22] qui dépendent de la température des électrons.

Dans la partie suivante, les effets hydrodynamiques sont bloqués, c'est-à-dire que l'échantillon ne subit pas de détente hydrodynamique et que sa densité reste égale à la densité du solide ρ_0 . On étudie par conséquent uniquement les variations des coefficients avec la température.

7.1.3 Capacité calorifique ionique C_i à la densité du solide

La capacité calorifique ionique C_i est généralement déduite de la loi de Dulong-Petit, qui donne pour le cuivre $C_i = 3,5 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ [16]. Le code ESTHER emploie quant à lui une capacité calorifique ionique C_i dont les valeurs sont estimées à partir des équations d'états (dans notre cas les équations d'états ADU). L'évolution de C_i avec la température ionique T_i à la densité du solide ρ_0 comme calculée par le code ESTHER est présentée sur la Figure 7.2.

Les valeurs de $C_i(T_i)$ que donne ESTHER sont assez éloignées de celle de la valeur froide $C_i = 3,5 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$. Les deux représentations sont seulement équivalentes aux faibles températures, lorsque le cuivre est à l'état solide, et l'écart entre la valeur froide et $C_i(T_i)$ de ESTHER est ensuite croissant avec la température ionique T_i .

Dans leurs travaux, Lin *et al.* considèrent la valeur de la capacité calorifique ionique C_i estimée à partir de la loi de Dulong-Petit.

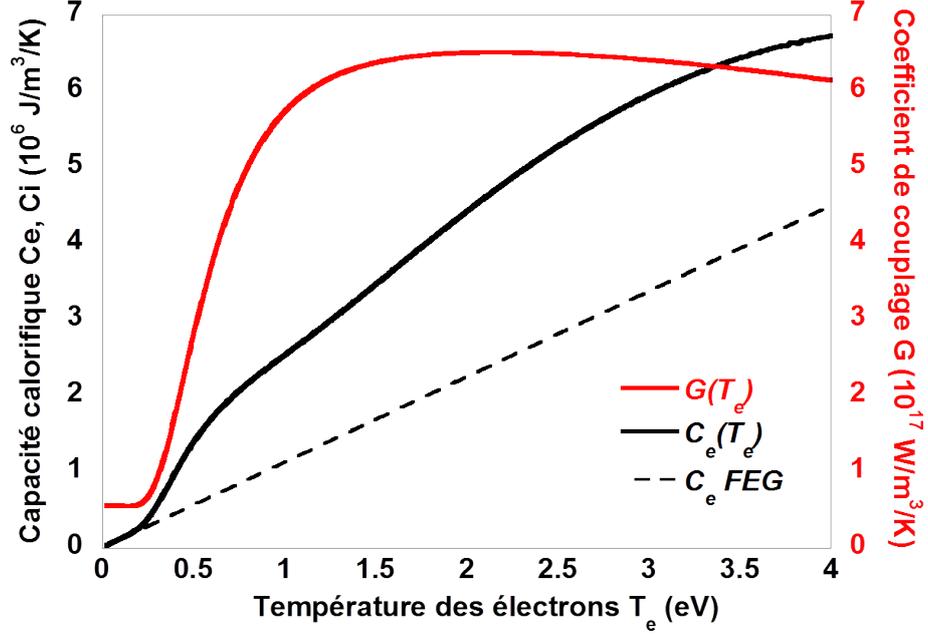


Figure 7.3 – Coefficients $C_e(T_e)$ et $G(T_e)$ issus des calculs de Lin *et al.* [22], et C_e calculé par le modèle du gaz d'électrons libres (FEG).

7.1.4 Capacité calorifique électronique C_e à la densité du solide

La capacité calorifique électronique C_e et le coefficient de couplage G sont eux rarement considérés comme constants. Nous nous intéressons dans un premier temps à l'influence de la capacité calorifique électronique C_e sur les évolutions de $T_e(t)$ calculées par le code ESTHER.

La représentation la plus employée pour la capacité calorifique électronique C_e est celle du modèle du gaz d'électrons libres (*Free Electron Gas*), où C_e s'exprime comme :

$$C_e^{FEG} = \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{n_e k_B^2 T_e}{E_F} = \gamma T_e \quad (7.6)$$

Dans ce modèle, C_e dépend donc linéairement de la température des électrons T_e . Pour le cuivre, une valeur expérimentale de γ a été mesurée à basse température à $\gamma^{Cu} = 96,8 \text{ J.m}^{-3}.\text{K}^{-2}$ [21].

Il faut cependant noter que la densité d'états électroniques du cuivre est loin de ressembler à celle du gaz d'électrons libres. Ainsi, afin d'améliorer la description, $C_e(T_e)$ a aussi été déterminée par des calculs de structures électroniques ab-initio par Lin et son équipe. Ces valeurs sont estimées à partir de la densité d'états électroniques $g(E)$:

$$C_e(T_e) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f(E, \mu, T_e)}{\partial T_e} g(E) dE \quad (7.7)$$

Les coefficients $C_e(T_e)$ issus du modèle du gaz d'électrons libres et des calculs de Lin *et al.* sont présentés sur la Figure 7.3. On retrouve sur cette même figure le coefficient de couplage électron ion $G(T_e)$ de Lin *et al.*

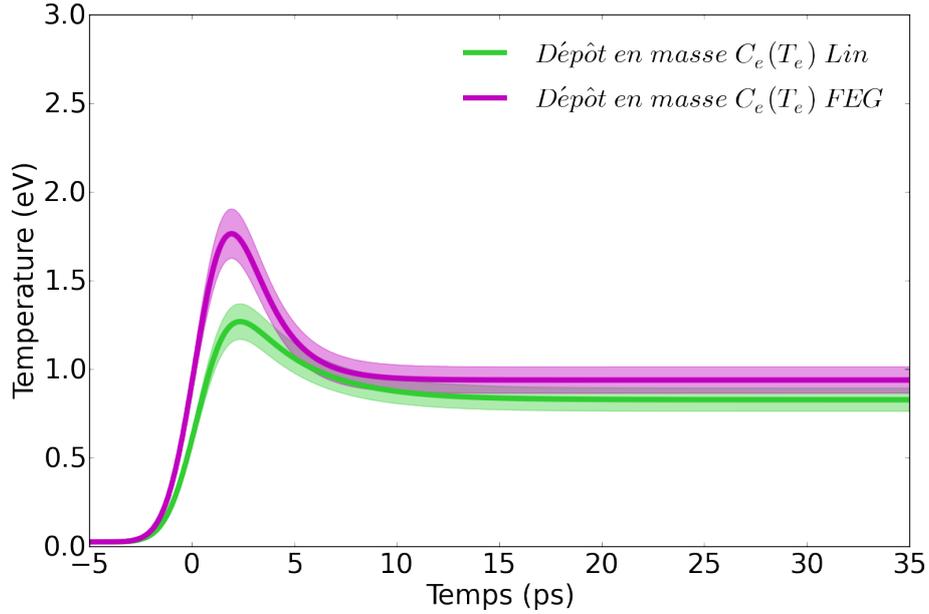


Figure 7.4 – Evolutions temporelles de la température électronique avec la capacité calorifique de Lin *et al.* $C_e(T_e)$ et la capacité calorifique du modèle du gaz d'électrons libres $C_e^{FEG}(T_e)$. La fluence de chauffage absorbée vaut ici $F_{abs} = 0,4 \text{ J.cm}^{-2}$. La capacité calorifique ionique $C_i(T_i)$ est estimée à partir des équations d'états ADU et le coefficient de couplage électron-ion $G(T_e)$ est celui de Lin *et al.* [22].

Deux simulations ESTHER réalisées avec les deux coefficients $C_e(T_e)$ introduits ci-dessus sont représentées sur la Figure 7.4. Dans les deux cas, c'est le coefficient de couplage électron-ion dépendant de la température $G(T_e)$ de Lin *et al.* qui est utilisé.

Il ressort de ces calculs que la température électronique maximale T_e^{max} atteinte avec le coefficient $C_e(T_e)$ de Lin *et al.* est plus faible que celle obtenue dans le cadre du modèle du gaz d'électrons libres. Si on se réfère aux valeurs des coefficients $C_e(T_e)$ de la Figure 7.3, on voit que le coefficient de Lin *et al.* est supérieur au C_e calculé par le modèle du gaz d'électrons libres. Cela signifie qu'il faut fournir plus d'énergie au système pour voir sa température augmenter. En imposant le même terme source avec ces deux $C_e(T_e)$, on se retrouve par conséquent avec un T_e^{max} plus important dans le cadre du modèle du gaz d'électrons libres. La capacité électronique C_e intervenant principalement dans la phase du dépôt d'énergie, les deux représentations tendent rapidement vers une température équilibrée similaire de $\sim 1 \text{ eV}$.

7.1.5 Coefficient de couplage électron-ion G à la densité du solide

Nous avons ensuite étudié l'influence du choix du coefficient de couplage G sur l'évolution de $T_e(t)$. Pour ce faire, nous avons considéré différentes valeurs constantes de G , ainsi que les calculs de $G(T_e)$ de Lin *et al.*

Le coefficient de couplage électron-ion $G(T_e)$ de Lin *et al.* est calculé à partir de l'égalité suivante :

$$G(T_e) = \frac{\pi \hbar k_B \lambda \langle \omega^2 \rangle}{g(E_F)} \int_{-\infty}^{+\infty} g^2(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE \quad (7.8)$$

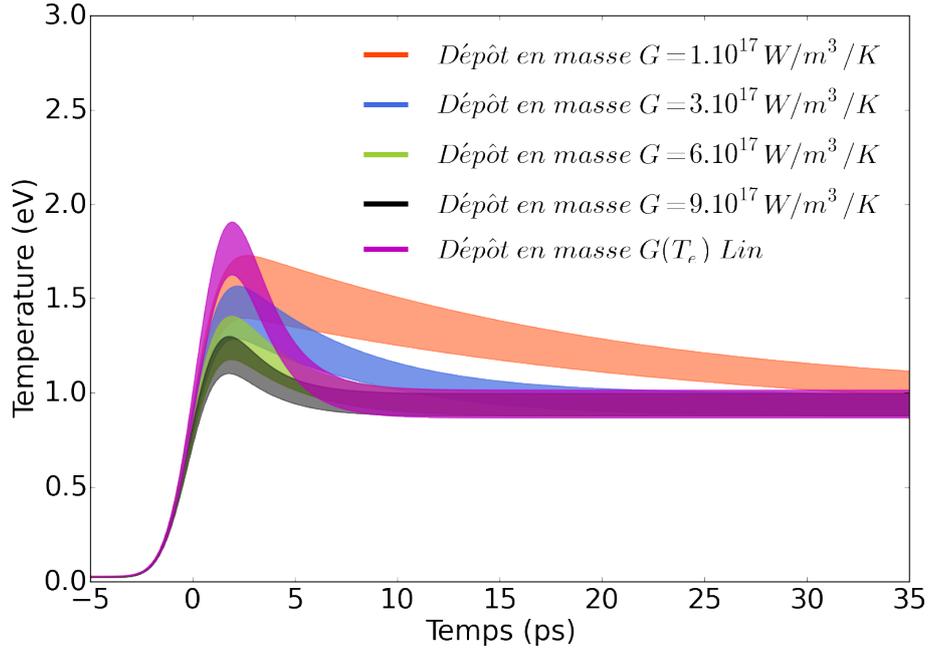


Figure 7.5 – Evolution temporelle de la température des électrons en utilisant le coefficient de couplage électron-ion $G_e(T_e)$ de Lin *et al.* [22] et différentes valeurs de coefficients de couplage électron-ion constants G_0 . La capacité calorifique ionique $C_i(T_i)$ est estimée à partir des équations d'états ADU et la capacité calorifique électronique $C_e(T_e)$ est celle de Lin *et al.*.

Il est notamment estimé à partir des structures électroniques $g(E)$ et des spectres de phonons à travers le second moment du spectre de phonon $\langle \omega^2 \rangle$. Pour le cuivre, la valeur $\lambda \langle \omega^2 \rangle$ mesurée expérimentalement à une température de 590 K est $\lambda \langle \omega^2 \rangle = 29 \pm 4 \text{ meV}^2$ [150].

En se référant à la figure 7.3 et à la représentation du $G(T_e)$ de Lin *et al.*, on observe un plateau aux basses températures ($T_e \leq 0,2 \text{ eV}$). Cette valeur constante est cohérente avec des valeurs mesurées à de telles température [148, 25]. Toutefois, aux hautes températures, le terme $(-\partial f / \partial E)$ ne peut plus être négligé et amène la dépendance de G avec la température électronique T_e .

Les simulations effectuées en vue d'étudier l'influence du choix du coefficient de couplage électron-ion sont présentées sur la Figure 7.5. C'est la capacité calorifique électronique $C_e(T_e)$ de Lin *et al.* qui a été utilisée pour ces dernières. Les différentes valeurs constantes de G considérées dans ces calculs vont de celle mesurée à basse température $G = 1.10^{17} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$, jusqu'à $G = 9.10^{17} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$. La plus faible valeur de G de $1.10^{17} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ donne lieu à un temps d'équilibre quasiment trois fois plus long qu'avec les autres valeurs considérées. On remarque aussi que le coefficient de couplage électron-ion joue un rôle vis-à-vis de la température électronique maximale atteinte T_e^{max} : plus G est faible, plus T_e^{max} est grand et plus l'atteinte de l'équilibre thermique prendra du temps. L'écart entre les évolutions de $T_e(t)$ est moins marqué pour différentes valeurs de G lorsque $G \geq 6.10^{17} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$. De plus, il apparaît qu'aucune valeur constante de G considérée ici ne soit en mesure de restituer une évolution de $T_e(t)$ similaire à celle obtenue avec le coefficient de Lin *et al.* $G(T_e)$.

Il ressort de ces calculs (convolués par la résolution temporelle) que le coefficient de couplage électron-ion a une influence à la fois aux temps courts et aux temps longs. La

capacité calorifique électronique $C_e(T_e)$ ayant elle aussi montré un fort impact sur $T_e(t)$ aux premiers instants, nous pouvons en conclure que les effets des différents coefficients sur l'évolution de la température sont complexes, et qu'ils s'entremêlent sur toute la durée de ce processus ultra-court.

7.1.6 Discussion sur les modèles des coefficients de $C_e(T_e)$ et $G(T_e)$

Le choix des coefficients mis en jeu dans le modèle à deux températures est primordial. Nous venons de voir comment les valeurs de la capacité calorifique électronique $C_e(T_e)$ et du coefficient de couplage électron-ion $G(T_e)$ se répercutaient sur les calculs de l'évolution temporelle de $T_e(t)$.

Les coefficients de Lin *et al.*, calculés par la DFT pour de nombreux métaux ont été mis en oeuvre dans de nombreuses études expérimentales et théoriques. Ils ont permis d'améliorer considérablement les résultats rendus par le modèle à deux températures. En effet, cette description a déjà été validée par de nombreuses expériences. On peut par exemple citer les mesures de diffraction d'électrons effectuées par Ernstorfer *et al.* [18], qui, par comparaison avec les prédictions du modèle à deux températures utilisant les coefficients de Lin *et al.* avaient mis en évidence un renforcement du réseau cristallin de l'or dense et tiède. La validité de la description de la capacité calorifique électronique $C_e(T_e)$ a été confirmée pour de nombreux métaux par une étude théorique de Bévilion *et al.* [28]. Dans la référence [151], différents modèles théoriques du coefficient de couplage électron-ion à hautes et basses fluences sont comparés (avec des coefficients constants, avec le modèle théorique de Chen *et al.* [32] ou encore avec les calculs de Lin *et al.*). Ce travail a démontré que, même si aux basses fluences les trois modèles s'accordent, des disparités apparaissent aux plus hautes fluences où ce sont les valeurs de Lin *et al.* qui donnent la meilleure représentation. Néanmoins, ces calculs de Lin *et al.*, effectués à partir des densités d'états électroniques (DOS) et des spectres de phonons, ont été réalisés en ne considérant que des structures électronique et ionique à température nulle ($T = 0$ K). Autrement dit, aucun effet thermique n'a été considéré sur les DOS et les spectres de phonons à partir desquels les coefficients tels que $C_e(T_e)$ et $G(T_e)$ sont exprimés. Au chapitre 3 traitant des simulations de dynamique moléculaire quantique, nous avons vu qu'un nombre conséquent de DOS du cuivre avaient été calculées pour de nombreuses conditions (ρ, T_e, T_i). Le coefficient $C_e(T_e)$ a ainsi pu être calculé à partir de ces DOS en tenant cette fois compte des effets thermiques et des effets de densité. Etant données les similitudes entre ces calculs et ceux de Lin *et al.*, nous en avons conclu que les calculs de Lin *et al.*, du moins pour $C_e(T_e)$, pouvaient être considérés comme valables sur la gamme de températures et de densité qui nous concerne.

La représentation du coefficient de couplage électron-ion $G(T_e)$ est quant à elle toujours sujette à de nombreuses interrogations. Alors que l'expression de $C_e(T_e)$ formulée dans la relation 7.7 dépend directement de la densité d'états électroniques, $G(T_e)$ relève à la fois de la densité d'états électroniques et des spectres de phonons. Nous avons vu par les calculs de C_e que la DOS n'était pas assez modifiée pour engendrer des changements conséquents sur celle-ci. Le spectre de phonons peut par contre être considérablement transformé notamment après le passage de l'état solide à l'état liquide. Comme les calculs de Lin *et al.* considèrent seulement des densités d'états électroniques et des spectres de phonons à température nulle ($T = 0$ K), ce phénomène n'est pas pris en compte dans la représentation de $G(T_e)$.

Des disparités par rapport aux valeurs du coefficient de couplage $G(T_e)$ de Lin *et al.* ont été établies dans une étude expérimentale de Chen *et al.* [41]. Il a été montré dans ce travail et par des mesures optiques sur l'or dense et tiède que la reproduction des données était possible uniquement avec un coefficient de couplage plus faible que celui de Lin *et al.*. Du côté théorique, des calculs ab-initio combinés à un modèle analytique et effectués par Migdal [152] donnent eux aussi des valeurs de $G(T_e)$ considérablement plus faibles que celles de Lin *et al.* pour le cuivre. Une alternative proposée par Waldecker *et al.* [29] est de considérer séparément les contributions des différentes branches (longitudinales et transverses) du spectre de phonons pour déterminer ce coefficient.

De notre côté, nous pouvons définir trois grandeurs caractéristiques de l'évolution des températures $T_e(t)$: la température déposée T_e^{max} , la température atteinte après l'équilibre thermique T_{eq} et enfin le temps caractéristique de cette relaxation τ . Toutes ces valeurs sont reliées à la température électronique T_e et à son évolution temporelle $T_e(t)$: ce sont des observables expérimentales. Nous y avons par conséquent accès par nos mesures de spectroscopie XANES résolues en temps par le biais des intégrales des pré-seuils des spectres. Il serait idéal de pouvoir estimer directement les coefficients $C_e(T_e)$, $C_i(T_i)$ et $G(T_e)$ à partir de ces trois observables. Toutefois, ces derniers ont une influence mutuelle sur l'évolution temporelle de $T_e(t)$, et il est difficile voire impossible de tirer des conclusions quant aux valeurs des coefficients.

Dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser les coefficients de Lin *et al.* pour $C_e(T_e)$ et pour $G(T_e)$. En effet, le modèle du gaz d'électrons libres ne semble pas adapté ici car il considère une densité d'états électroniques assez simple évoluant avec l'énergie comme $E^{1/2}$. Or, nous avons vu que la structure électronique du cuivre est plus complexe, et comporte notamment une bande $3d$ juste avant l'énergie de Fermi qui lui confère des propriétés particulières. La modélisation de $C_e(T_e)$ de Lin *et al.* prenant en compte la densité d'états électronique du cuivre, c'est cette représentation que nous avons privilégiée pour nos simulations.

Nous avons aussi opté pour leur coefficient de couplage électron-ion, bien que plusieurs études s'accordent à dire que cette représentation devrait être revue. Par ailleurs, il a été observé dans la partie 7.1.6 que le coefficient de couplage avait peu d'influence sur l'évolution temporelle de $T_e(t)$ dès lors que $G \geq 5-6 \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$. Comme on peut le voir sur la Figure 7.3, de telles valeurs sont atteintes pour des températures électroniques $T_e \geq 0,75 \text{ eV}$. Dans nos expériences, nous travaillons à des températures électroniques généralement supérieures à celle-ci, et donc dans une gamme de températures où $G(T_e)$ a une valeur importante. Le choix du coefficient de couplage de Lin *et al.* $G(T_e)$ ne devrait donc pas trop impacter nos calculs des températures $T_e(t)$.

7.1.7 Répercussions de la résolution temporelle expérimentale sur les mesures

Nous avons obtenu une résolution expérimentale de $1,2 \pm 0,2 \text{ ps rms}$ dans notre expérience avec les agrégats de xénon. Cela signifie que les différentes conditions thermodynamiques (ρ, T_e, T_i) sondées par les spectres XANES sont intégrées dans le temps sur cette même période. Concernant la densité, nous pouvons supposer que les conditions sont globalement isochores sur cette durée de $1,2 \pm 0,2 \text{ ps rms}$.

De la même manière que pour les spectres XANES, la structure de pré-seuil est représentative de cette intégration temporelle sur de multiples états. Or, c'est l'intégrale

de celle-ci que l'on convertit en une température électronique T_e . Ces températures T_e sont issues des simulations de dynamique moléculaire quantique présentées au chapitre 3, où chaque simulation correspond à une condition thermodynamique (ρ, T_e, T_i) bien définie.

Pour que notre représentation soit valide, nous devons par conséquent nous assurer que le pré-seuil de la moyenne des états sondés sur $1,2 \pm 0,2$ ps rms est égal à la moyenne des pré-seuils des états pris indépendamment. Ce constat peut être directement établi par les spectres *XANES*. En effet, on peut étudier avec les spectres l'effet d'un gradient de température sur la structure de pré-seuil, en comparant la moyenne des spectres à différentes températures T_e au spectre de la moyenne de ces températures. Ce point est illustré sur la Figure 7.6, dans des cas à la densité du solide ρ_0 et pour des situations à l'équilibre $T_e = T_i$ ou hors de l'équilibre thermique $T_e \neq T_i$.

Si on désigne par *XANES* le spectre d'absorption, alors nous devons nous assurer que la correspondance suivante est vérifiée :

$$XANES\langle T_e \rangle \Leftrightarrow \langle XANES(T_e) \rangle \quad (7.9)$$

Sur cette Figure 7.6, on compare des spectres *XANES* dans le cas d'un échantillon à une température homogène $T_e = 0,5$ eV et dans le cas d'une température non homogène conduisant à une mesure avec un gradient de température. Pour modéliser ce gradient, on considère ici que la moitié de l'échantillon est à une température de $T_e = 0,25$ eV, et que l'autre moitié est à $T_e = 0,75$ eV.

La première colonne de la Figure 7.6 correspond à des spectres à différentes températures T_e représentatives du cas avec gradient. La deuxième colonne représente la moyenne de ces spectres $\langle XANES(T_e) \rangle$, à laquelle nous avons superposé le spectre de la valeur de T_e moyennée $XANES\langle T_e \rangle$, c'est-à-dire le spectre *XANES* calculé pour $T_e = 0,5$ eV et représentatif d'un chauffage homogène. De plus, la première ligne concerne des cas à l'équilibre thermique $T_e = T_i$, et la seconde des cas hors de l'équilibre $T_e \neq T_i = 300$ K.

Pour les cas à l'équilibre thermique $T_e = T_i$ (première ligne de la Figure 7.6), nous avons observé une différence de 8,3% sur les intégrales des pré-seuils entre $\langle XANES(T_e) \rangle$ et $XANES\langle T_e \rangle$. Cette disparité est considérablement réduite dans les cas hors de l'équilibre thermique $T_e \gg T_i = 300$ K, où on recense seulement une différence de 0,5%.

Sachant qu'il s'agit d'un cas quelque peu extrême, et en considérant notre barre d'erreur expérimentale, nous avons estimé qu'il est possible de comparer les $T_e(t)$ expérimentales indépendamment de la résolution temporelle. Notre analyse basée sur la comparaison entre les $T_e(t)$ tirées des structures des pré-seuils et des simulations ESTHER semble alors tout à fait adaptée dans le cas présent.

Il est à noter que si nous avons considéré le cas d'un dépôt laser engendrant des gradients de température longitudinaux, ce raisonnement aurait aussi pu être appliqué à la dimension spatiale de la moyenne effectuée.

7.2 Simulations ESTHER sans effets hydrodynamiques

La comparaison des simulations ESTHER aux données expérimentales est dans un premier temps effectuée en considérant les points expérimentaux obtenus à une fluence incidente de $1,4 \pm 0,3$ J.cm⁻², soit une fluence absorbée de $0,4 \pm 0,1$ J.cm⁻². Nous avons choisi cette

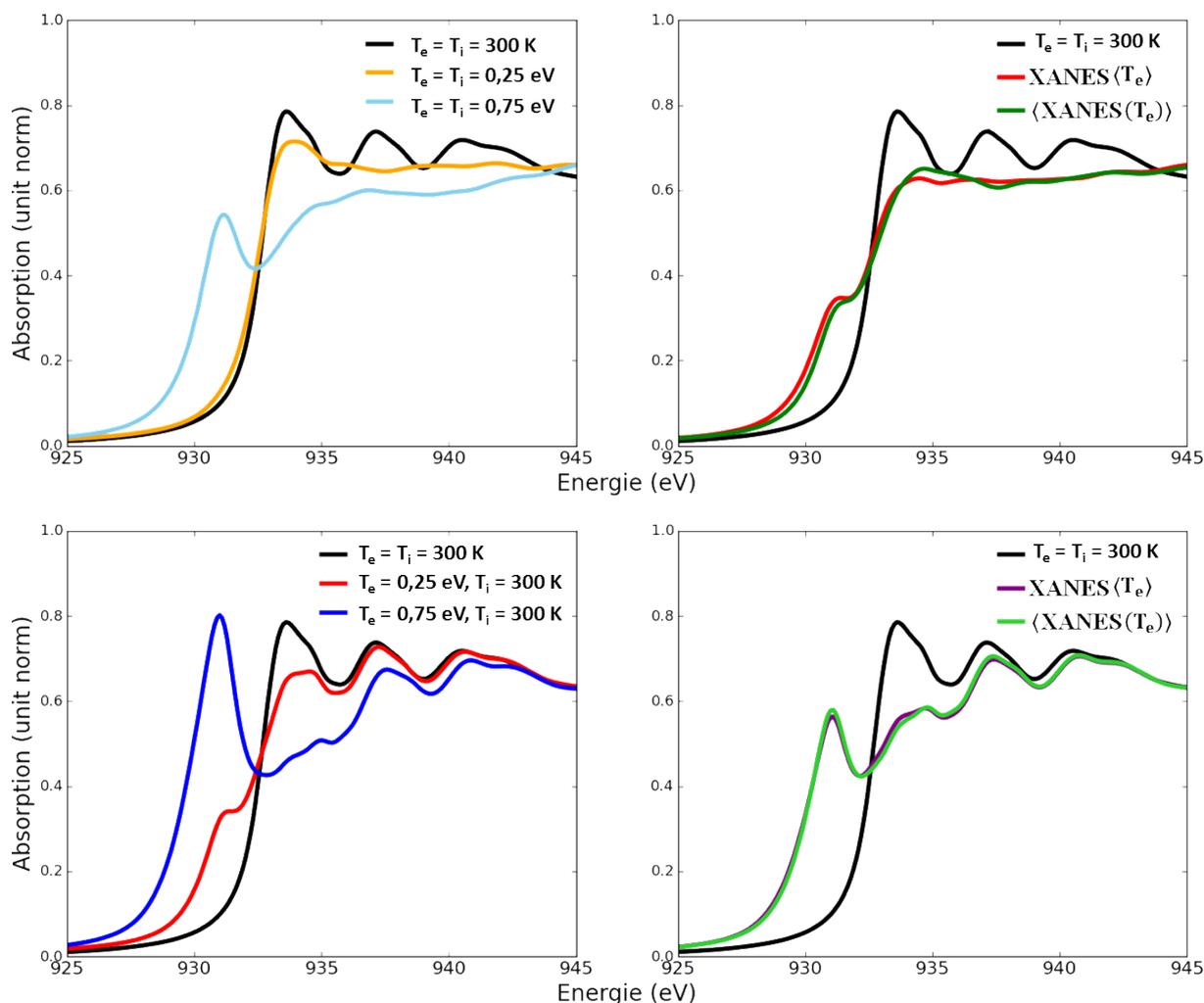


Figure 7.6 – Effet d’un gradient de température sur le spectre XANES (dans des cas à l’équilibre thermique et en fort déséquilibre thermique) et de la valeur moyennée résultante de l’absorbance sur toute l’épaisseur de l’échantillon. Les détails sont dans le texte.

série de mesures car c’est la plus complète du point de vue des délais de chauffage caractérisés.

L’ensemble des simulations ESTHER a été réalisé avec la capacité calorifique ionique $C_i(T_i)$ présentée sur la Figure 7.2, les coefficients de Lin *et al.* pour la capacité calorifique électronique $C_e(T_e)$ et le coefficient de couplage électron-ion $G(T_e)$. De plus, les barres d’erreurs relatives aux évolutions de $T_e(t)$ et $T_i(t)$ extraites des simulations ESTHER sont représentatives de l’erreur de $\pm 0,1 \text{ J.cm}^{-2}$ sur cette valeur expérimentale de la fluence absorbée. Par ces barres d’erreurs, on considère aussi les hétérogénéités de températures dans la dimension longitudinale de l’échantillon, qui sont très faibles dans le cas d’un dépôt en masse et quasiment négligeables.

Dans un premier temps, nous avons interdit la détente de la cible dans l’espace en bloquant artificiellement dans le code la prise en compte des effets hydrodynamiques. La densité de l’échantillon de matière reste donc fixée à la densité solide du cuivre $\rho_0 = 8,9 \text{ g.cm}^{-3}$. On rappelle que les résultats sont convolués par une fonction gaussienne de largeur 1,2 ps rms, représentative de la résolution temporelle atteinte dans l’expérience avec les

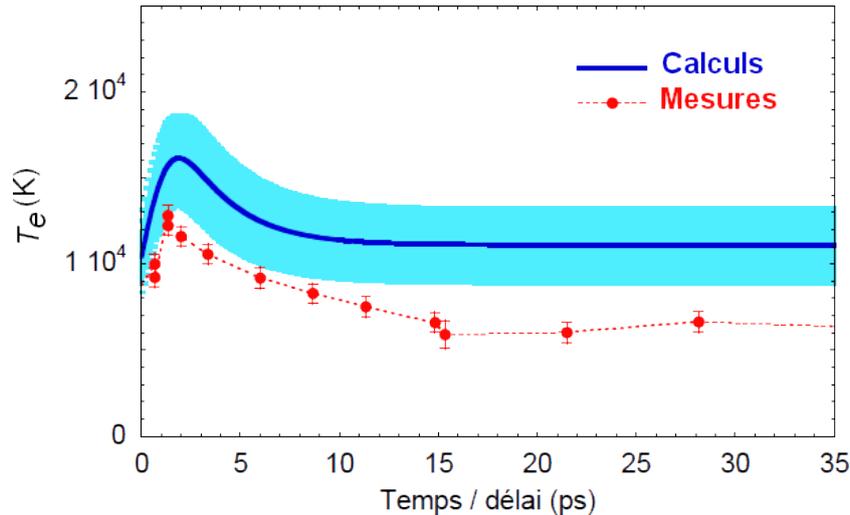


Figure 7.7 – Comparaison entre les mesures de $T_e(t)$ à une fluence absorbée de $0,4 \pm 0,1 \text{ J.cm}^{-2}$ (points rouges) et l'évolution de $T_e(t)$ calculée avec le code ESTHER (sans hydrodynamique) pour des coefficients dépendant de la température électronique T_e issus des calculs de Lin *et al.* [22] (courbe bleue).

agrégats de xénon.

L'évolution de $T_e(t)$ calculée par le code ESTHER en ne prenant pas en compte les effets hydrodynamiques et comparée à celle des données expérimentales pour une fluence absorbée de $0,4 \pm 0,1 \text{ J.cm}^{-2}$ est présentée sur la Figure 7.7.

Comme on peut le voir sur la figure, la simulation présentée ici reproduit quasiment les points expérimentaux aux premiers instants et notamment la température maximale atteinte T_e^{max} , mais la correspondance se perd de plus en plus aux temps longs où la simulation ESTHER surestime les points expérimentaux de $T_e(t)$.

Alors que les simulations renvoient une température électronique $T_e(t)$ constante après une dizaine de picosecondes et l'atteinte de l'équilibre thermique (ici $T_{eq} \sim 1 \text{ eV}$), il semblerait que les mesures expérimentales donnent une température électronique qui décroît légèrement avec le temps après l'atteinte de l'équilibre thermique.

C'est notamment pour tenter de restituer cet effet que des simulations autorisant la détente hydrodynamique ont été menées.

7.3 Simulations ESTHER avec effets hydrodynamiques

Jusqu'ici empêchée dans le code par une option spécifique, la détente hydrodynamique a ensuite été considérée dans les simulations. Comme on l'a vu dans le chapitre d'introduction, plusieurs études laissent penser que, en particulier dans le cas de fins échantillons $< 100 \text{ nm}$ comme le nôtre, des effets de détente hydrodynamique sont susceptibles de se produire. C'est ce que nous allons tenter de vérifier dans cette partie en comparant les simulations prenant en compte ces effets aux données expérimentales.

Dans ce cas de figure, la densité de l'échantillon de cuivre n'est par conséquent plus fixée à sa valeur solide ρ_0 , et elle peut connaître une chute à cause des fortes pressions générées par le laser.

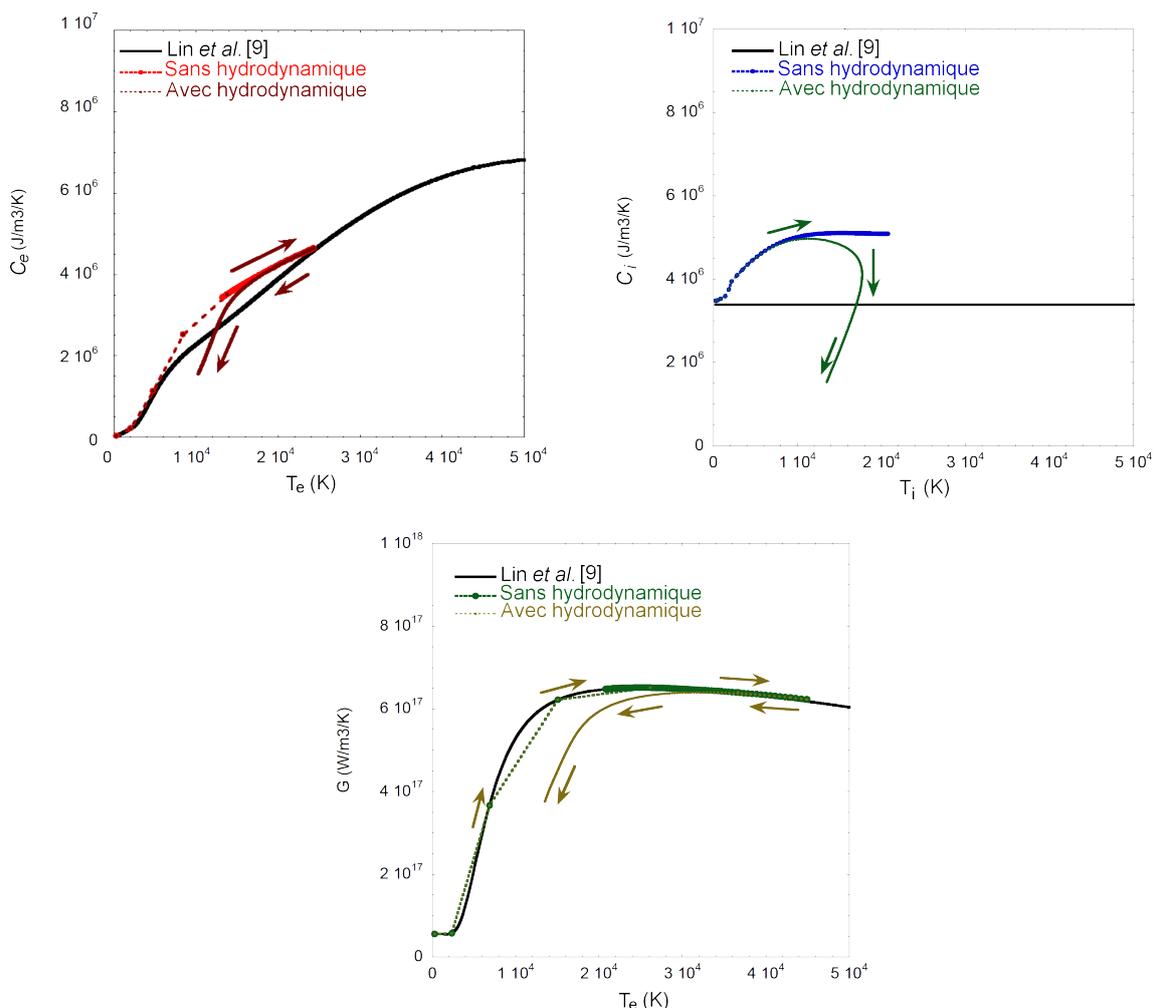


Figure 7.8 – Evolutions des coefficients C_e (haut gauche), G (bas) avec la température électronique T_e et C_i (haut droite) avec la température ionique T_i calculées par le code ESTHER dans le cas de la prise en compte des effets hydrodynamiques.

7.3.1 Evolution de $C_e(T_e)$, $C_i(T_i)$ et $G(T_e)$ avec la température et la densité

L'implémentation des effets hydrodynamiques donne lieu à de nouveaux coefficients $C_e(T_e)$, $C_i(T_i)$ et $G(T_e)$. En effet, en plus de dépendre des températures, ces coefficients varient aussi avec la densité qui décroît dans le cas de la détente hydrodynamique.

C'est par les équations d'états [ADU](#) que le code ESTHER détermine les états de densité atteints pour les différentes conditions rencontrées. Comme ce code considère aussi une variation de $C_e(T_e)$, $C_i(T_i)$ et $G(T_e)$ avec la densité, ces coefficients varient simultanément avec la densité et la température dans ce type de simulations hydrodynamiques.

Les variations de ces coefficients, comme calculées par le code ESTHER sont présentées sur la Figure 7.8. Elles ont été obtenues après avoir effectué une simulation ne considérant qu'une seule maille avec prise en compte de l'hydrodynamique, le code ESTHER proposant un fichier de sortie qui retrace les valeurs des coefficients C_e , C_i et G rencontrées sur toute la durée de la simulation.

Alors que $C_e(T_e)$ et $G(T_e)$ varient de manière modérée avec la densité (et à peu près

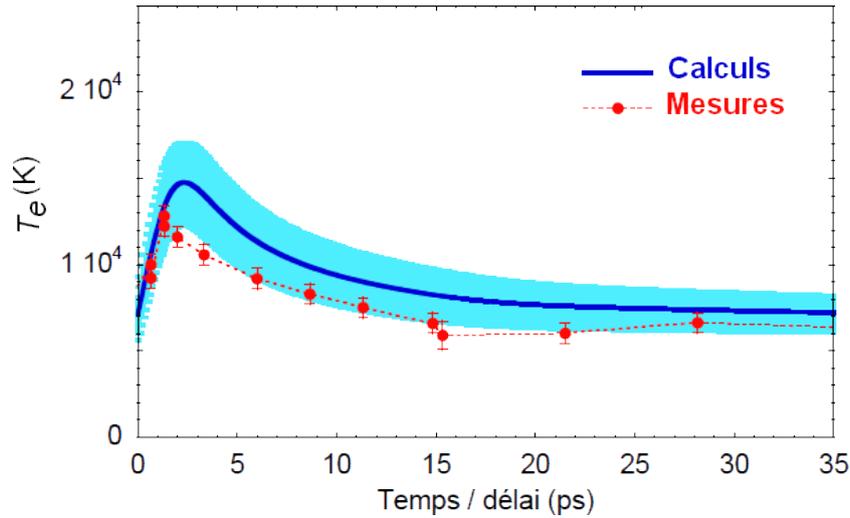


Figure 7.9 – Comparaison entre les mesures de $T_e(t)$ à une fluence absorbée de $0,4 \pm 0,1 \text{ J.cm}^{-2}$ (points rouges) et l'évolution de $T_e(t)$ avec les coefficients dépendant de la température électronique T_e issus des calcul de Lin *et al.* [22] et en prenant en compte l'hydrodynamique (courbe bleue).

dans les mêmes proportions), les changements dans l'évolution de $C_i(T_i)$ sont plus marqués. En effet, C_i varie avec la densité ρ comme le démontre sa définition la reliant à la capacité calorifique (ou thermique) à volume constant C_v : $C_i = \rho \cdot C_v$.

Dans le code ESTHER, la dépendance avec la densité de $G(T_e)$ est calculée à partir du modèle du gaz d'électrons libres. L'évolution de $G(T_e, N_e)$ est alors la suivante :

$$G(T_e, N_e) = G_{Lin}(T_e) \left[\frac{N_e}{N_{e0}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (7.10)$$

Non précisée dans la notice du code ESTHER, on suppose à la vue de la variation de $C_e(T_e)$ avec la densité que le code la détermine de la même manière que pour $G(T_e)$, c'est-à-dire à partir du modèle du gaz d'électrons libres ($\propto [N_e/N_{e0}]^{1/3}$).

7.3.2 Simulations hydrodynamiques et comparaison aux données expérimentales

Les résultats des simulations réalisées dans ces conditions prenant en compte l'hydrodynamique et les variations avec la densité et la température des coefficients du modèle à deux températures sont présentés sur la Figure 7.9.

Cette fois, l'accord entre les simulations hydrodynamiques et les données expérimentales de $T_e(t)$ est meilleur, et les calculs reproduisent chaque point mesuré en fourchette basse. L'effet conjoint de la baisse de la densité avec la détente hydrodynamique et sa répercussion sur les valeurs des coefficients du modèle à deux températures $C_e(T_e)$, $C_i(T_i)$ et $G(T_e)$ donne lieu à une description satisfaisante du point de vue de la correspondance avec les points expérimentaux. Aux temps courts, la montée de T_e des données est cohérente avec le T_e^{max} calculé, et la décroissance de T_e aux temps longs observée expérimentalement apparaît ici dans les calculs avec les effets hydrodynamiques. De plus, on constate que le calcul est globalement au dessus des points, mais qu'il reste dans les barres d'erreur. Le facteur global

pourrait être dû à une estimation de la fluence absorbée qu'il faudrait affiner.

Dans le cas d'un chauffage homogène, et lorsque l'on fixe la densité à celle du solide en ne permettant pas l'expansion hydrodynamique, on a affaire à un échange d'énergie interne entre les électrons et les ions. Quand les effets hydrodynamiques sont pris en compte, l'échantillon peut se détendre, et une partie de l'énergie interne du système peut alors être convertie en énergie cinétique. C'est cette énergie sous forme cinétique qui est responsable de l'expansion de la matière dans l'espace. Afin de qualifier quantitativement les proportions dans lesquelles cette détente hydrodynamique s'effectue, on s'intéresse ici au bilan d'énergie issu de la simulation présentée sur la Figure 7.9.

Pour ce faire, nous allons tout d'abord considérer l'évolution spatio-temporelle de la densité. Celle-ci est représentée sur la Figure 7.10. On y observe après quelques picosecondes la formation de deux ondes de détente engendrées par la pression cinétique. Ces dernières se propagent dans la matière à la vitesse du son c_s , et coalescent en son centre après environ une dizaine de picosecondes.

La vitesse du son c_s , estimée à partir des équations d'états ADU [146], vaut $c_s \sim 4.10^4 \text{ m.s}^{-1}$ dans le cas du cuivre froid, et $c_s \sim 5.10^5 \text{ m.s}^{-1}$ pour une fluence absorbée de $0,4 \text{ J.cm}^{-2}$.

Compte tenu de l'épaisseur de la feuille de cuivre $d = 80 \text{ nm}$, le temps caractéristique de la détente $\tau_{dét}$ (défini par l'arrivée au centre de l'échantillon en $d/2$ des ondes de détente) vaut :

$$\tau_{dét} = \frac{d}{2c_s} \quad (7.11)$$

On obtient ainsi un temps caractéristique de la détente $\tau_{dét} \sim 10 \text{ ps}$ à $0,1 \text{ J.cm}^{-2}$ et $\sim 8 \text{ ps}$ à $1,0 \text{ J.cm}^{-2}$. Du fait de la valeur de l'épaisseur de notre échantillon, ces valeurs sont proches du temps caractéristique de l'équilibre thermique, comme il avait déjà été établi dans une étude faite sur l'aluminium [73].

Par ailleurs, en se référant à l'évolution temporelle de la densité présentée à droite de cette même Figure 7.10, on observe que la densité (moyennée sur l'épaisseur de l'échantillon) reste proche de celle du solide seulement durant les premières picosecondes. Après quelques dizaines de picosecondes, la détente hydrodynamique rencontrée fait chuter la densité quasiment de moitié, ce qui témoigne de l'importance de considérer ces effets de détente générés par les conditions de pression extrêmes dues à l'interaction avec le laser sub-ps. Le bilan d'énergie correspondant à cette même simulation hydrodynamique est quant à lui exposé sur la Figure 7.11. Il se divise en trois composantes : l'énergie interne électronique, l'énergie interne ionique et l'énergie cinétique responsable de la mise en mouvement de l'échantillon de cuivre. Les barres d'erreur sont toujours représentatives de l'erreur sur la valeur de la fluence de chauffage et des inhomogénéités présentes le long de l'épaisseur de l'échantillon.

L'énergie interne du système électronique croît instantanément après le dépôt d'énergie sur les 80 nm de l'échantillon, alors que celle des ions reste nulle. Il ressort donc une nouvelle fois par ce bilan d'énergie qu'une situation de fort déséquilibre thermique persiste durant les premières picosecondes, comme on l'a vu tout au long de cette thèse. La relaxation électron-ion prend ensuite place après quelques picosecondes, et provoque la chute de l'énergie interne électronique, au profit d'une hausse de la température ionique. De plus, quelques picosecondes après le début du phénomène, on remarque l'apparition d'une part d'énergie sous forme cinétique. Elle augmente ensuite progressivement jusqu'à une dizaine de picosecondes où elle finit par atteindre une fraction équivalente à environ 17% de l'énergie

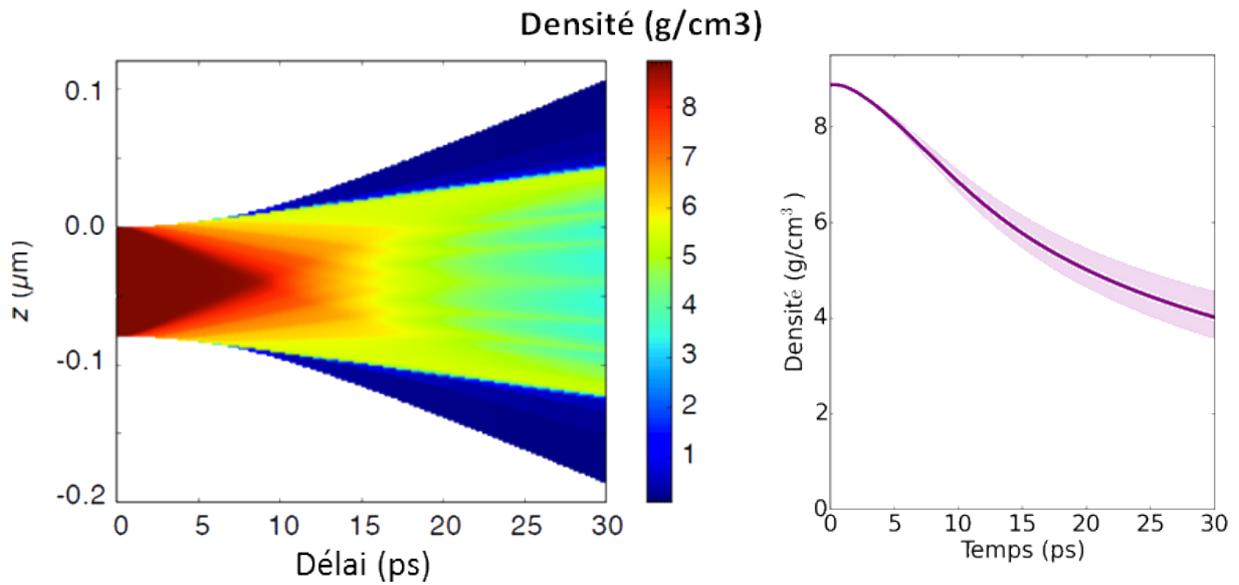


Figure 7.10 – *Gauche* : Evolution spatio-temporelle de la densité ρ et *Droite* : évolution temporelle du profil de densité (estimé en moyennant sur toute l'épaisseur de l'échantillon) dans le cas de la prise en compte des effets hydrodynamiques. La fluence de chauffage absorbée est $F_{abs} = 0,4 \pm 0,1 \text{ J.cm}^{-2}$.

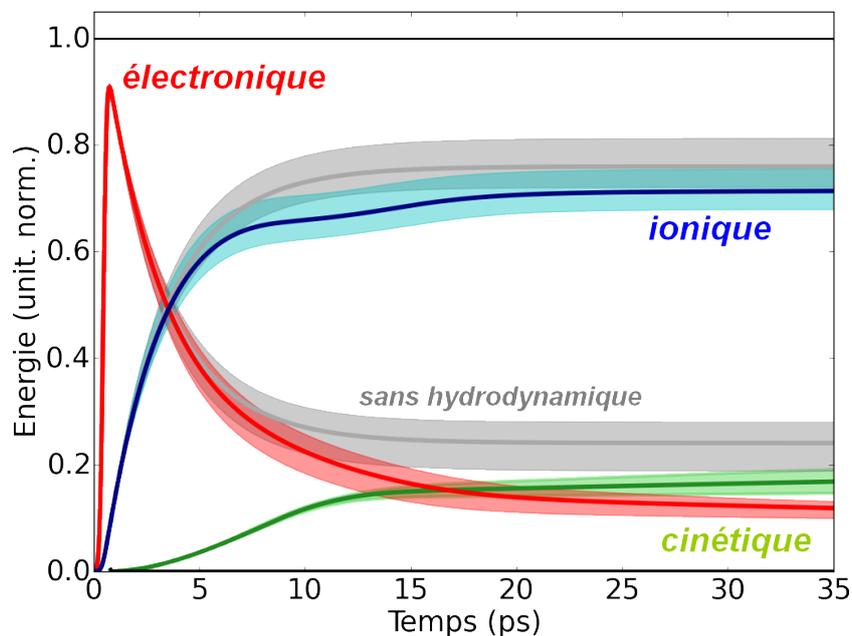


Figure 7.11 – Bilan d'énergie pour une simulation ESTHER prenant en compte les effets hydrodynamiques pour un échantillon de 80 nm de cuivre, un dépôt d'énergie laser en masse et une fluence de chauffage absorbée $F_{abs} = 0,4 \pm 0,1 \text{ J.cm}^{-2}$. L'énergie radiative est négligée dans ces calculs.

totale, ce qui est loin d'être négligeable. C'est cette quantité d'énergie interne convertie en énergie cinétique qui est responsable de la détente hydrodynamique et par conséquent de la baisse de la densité.

Sur cette même figure, les courbes grises représentent les évolutions des énergies internes électronique et ionique obtenues dans le cas sans effets hydrodynamiques (cf partie 7.2 de ce chapitre). Dans ces conditions, il n'y a pas conversion d'énergie interne en énergie cinétique, et les valeurs des énergies internes électronique et ionique restent constantes une fois que l'équilibre thermique a été atteint.

7.3.3 Influence de la couche de plastique constituant l'échantillon

On rappelle que nous avons utilisé deux sortes d'échantillons dans nos expériences : la première constituée de polypropylène, de cuivre et d'une couche de carbone et la seconde faite de mylar et de cuivre. La présence de plastique pourrait retenir ces effets de détente (au moins d'un côté de la couche de cuivre), mais la couche de carbone est probablement trop fine et trop légère pour ça. Il apparaît donc nécessaire d'étudier l'influence de ces différentes couches de plastique et de carbone sur la détente hydrodynamique. Aucun effet de la couche de carbone n'est attendu sur le phénomène d'absorption caractérisé par les spectres XANES du fait des positions des flancs d'absorption du carbone très éloignées de notre gamme spectrale d'étude.

Pour étudier cette influence, nous avons par conséquent effectué des simulations hydrodynamiques avec et sans couche de plastique. Ces calculs sont présentés sur la Figure 7.12. Pour les bilans d'énergies de ces simulations avec et sans la couche de plastique (non montrés), 28% est répartie sous forme d'énergie cinétique au système après 20 ps sans plastique, contre 20% avec une couche de plastique. Cette limitation de la détente hydrodynamique avec une couche de plastique est aussi visible sur les profils de densité à plusieurs instants après le chauffage, mais l'effet reste toutefois léger.

En s'intéressant aux évolutions temporelles de $T_e(t)$ représentées sur la figure, on s'aperçoit que la couche de plastique n'a qu'une influence minime sur celles-ci, et les écarts entre les cas avec et sans couche de plastique ne sont quasiment pas décelables, même aux temps longs où l'effet de la détente est prépondérant.

7.3.4 Comparaisons avec les données expérimentales aux autres fluences

Nous avons observé un très bon accord entre les simulations ESTHER et les mesures expérimentales de $T_e(t)$ pour la série de spectres XANES enregistrés à une fluence absorbée de $0,4 \pm 0,1 \text{ J.cm}^{-2}$. Afin de confirmer la validité de cette modélisation et de l'étendre à différents degrés de chauffage, nous avons aussi comparé les données expérimentales obtenues à d'autres fluences à des simulations ESTHER identiques à celle présentée dans la sous-partie 7.3.2 de ce chapitre.

On présente ainsi sur la Figure 7.13 la comparaison des simulations hydrodynamiques aux données expérimentales obtenues avec les agrégats de xénon.

Sur cette figure, la série à la fluence absorbée de $0,4 \pm 0,1 \text{ J.cm}^{-2}$ est celle qui a fait l'objet de l'étude sur l'influence des différentes hypothèses gouvernant le modèle à deux températures présentées plus haut dans ce chapitre. Pour les autres valeurs de fluences montrées, la

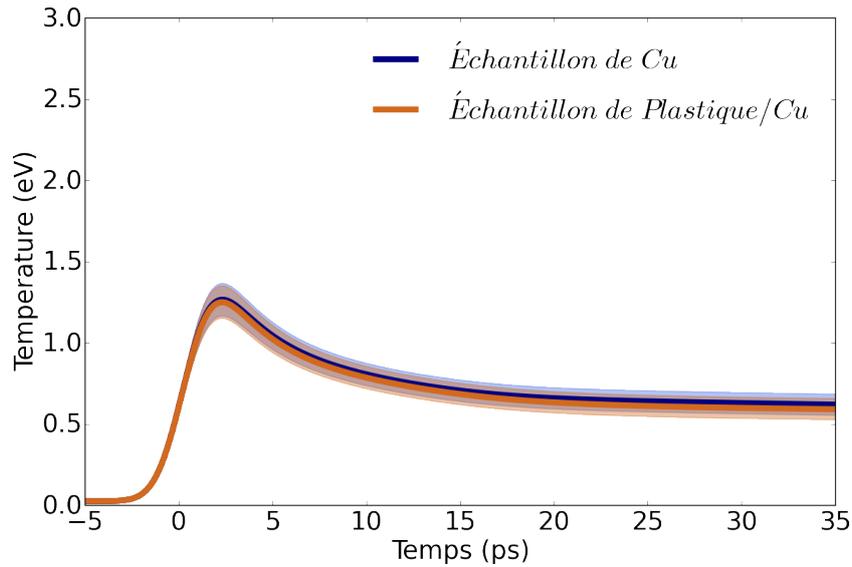


Figure 7.12 – Effet de la considération ou non d’une couche de plastique sur les évolutions temporelles des températures électroniques et ioniques $T_e(t)$ et $T_i(t)$.

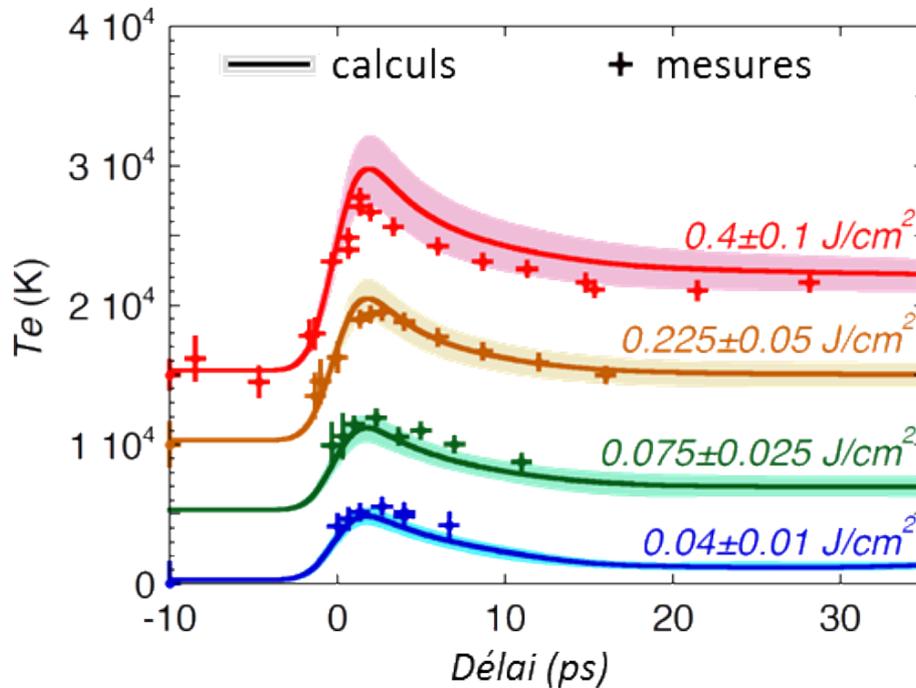


Figure 7.13 – Comparaison des mesures de la température électronique $T_e(t)$ issues de l’expérience réalisée avec les agrégats de xénon comme source de rayonnement X avec celles des simulations ESTHER prenant en compte les effets hydrodynamiques.

fluence absorbée est tirée de la mesure de la fluence incidente sur l’échantillon multipliée par le taux d’absorption à cette fluence déterminé par les mesures d’absorption. Les comparaisons concernent donc ici des fluences absorbées comprises entre $0,04 \pm 0,01 \text{ J.cm}^{-2}$ et $0,4 \pm 0,1 \text{ J.cm}^{-2}$.

Dans les simulations, plus aucun paramètre libre n’existe une fois la fluence absorbée fixée. On remarque à travers la Figure 7.13 que la description employée dans les simulations permet de reproduire, pour chaque fluence, l’ensemble des points expérimentaux.

A la plus haute fluence étudiée dans l’expérience avec les jets d’agrégats de xénon, les simu-

lations ont tendance à légèrement surestimer l'évolution de $T_e(t)$. Plus la fluence diminue, plus ce phénomène s'inverse : à $0,225 \pm 0,05 \text{ J.cm}^{-2}$, l'accord est quasiment parfait, et il semblerait que les simulations commencent à sous-estimer les valeurs de $T_e(t)$ par rapport à l'expérience pour les fluences absorbées $\leq 0,075 \pm 0,025 \text{ J.cm}^{-2}$.

De plus, nous avons vu que 17% d'énergie interne était convertie en énergie cinétique pour la fluence absorbée de $0,4 \pm 0,1 \text{ J.cm}^{-2}$. Les taux d'énergie cinétique générés ainsi que les évolutions spatio-temporelles de la densité pour les autres fluences sont présentés sur la Figure 7.14.

On remarque par cette figure que la fraction d'énergie cinétique engendrée n'évolue pas de façon linéaire avec la fluence absorbée. En effet, pour une fluence absorbée de $0,225 \pm 0,05 \text{ J.cm}^{-2}$, soit quasiment deux fois moins que la série étudiée en détail dans ce chapitre, 13% de l'énergie interne est convertie en énergie cinétique. Pour la fluence absorbée de $0,075 \pm 0,025 \text{ J.cm}^{-2}$, 10% d'énergie cinétique est créée, alors que la densité reste élevée sur quelques dizaines de picosecondes. Enfin, la série à la plus faible fluence absorbée étudiée $0,04 \pm 0,01 \text{ J.cm}^{-2}$ donne lieu à une détente très légère, où on observe seulement 2% d'énergie cinétique. Cette dernière situation, en rupture avec les autres, montre un échantillon de cuivre solide qui devient d'abord liquide, puis de nouveau solide, le tout en gardant une surface qui reste raide. Aucun phénomène d'ablation n'est prédit aux temps longs par ce calcul.

7.3.5 Limites dans la reproduction des données expérimentales

La fonction qui relie l'intégrale du pré-seuil à la température des électrons a prouvé sa validité avec l'accord systématique entre les $T_e(t)$ établies expérimentalement et les valeurs calculées par les simulations ESTHER. La pertinence de cette loi, appliquée avec succès aux données issues de l'expérience avec les agrégats de xénon où nous avons atteint une résolution temporelle de $1,2 \pm 0,2 \text{ ps rms}$, peut aussi être testée dans le cas de l'expérience avec la cible solide de CsI. Nous avons ainsi, de la même manière que pour le xénon, comparé les évolutions de $T_e(t)$ expérimentales déduites de cette fonction à des calculs ESTHER. Ces comparaisons entre données et simulations sont présentées sur la Figure 7.15.

Les résultats des simulations ESTHER sont convolués ici par la valeur de la résolution temporelle, c'est-à-dire par une fonction gaussienne de largeur $10,8 \text{ ps rms}$.

On observe une reproduction satisfaisante des données par les simulations ESTHER aux plus faibles fluences étudiées. Comme dans le cas des données expérimentales obtenues avec les agrégats de xénon avec une résolution temporelle plus courte, les simulations sous-estiment les valeurs expérimentales de $T_e(t)$ aux faibles fluences, mais les surestiment dès que la fluence absorbée devient plus importante. Les fluences atteintes avec la cible solide de CsI étant plus élevées que dans le cas du xénon, l'écart pour les séries à hautes fluences ($1,0 \pm 0,25 \text{ J.cm}^{-2}$ et $2,0 \pm 0,5 \text{ J.cm}^{-2}$ absorbés) est plus conséquent dans le cas présent.

De plus, nous avons caractérisé des délais pompe-sonde beaucoup plus longs lors de cette expérience. Les différents états de densité du cuivre sondés et intégrés sur cette résolution temporelle sont peut-être à l'origine de ces disparités. En effet, c'est notamment aux temps longs que l'on voit apparaître les plus grands écarts entre les mesures et les calculs ESTHER. A ces délais de quelques dizaines de picosecondes, la température au sein de l'échantillon s'est homogénéisée mais la densité a fortement chuté.

Dans les simulations de dynamique moléculaire quantique, nous avons considéré des situa-

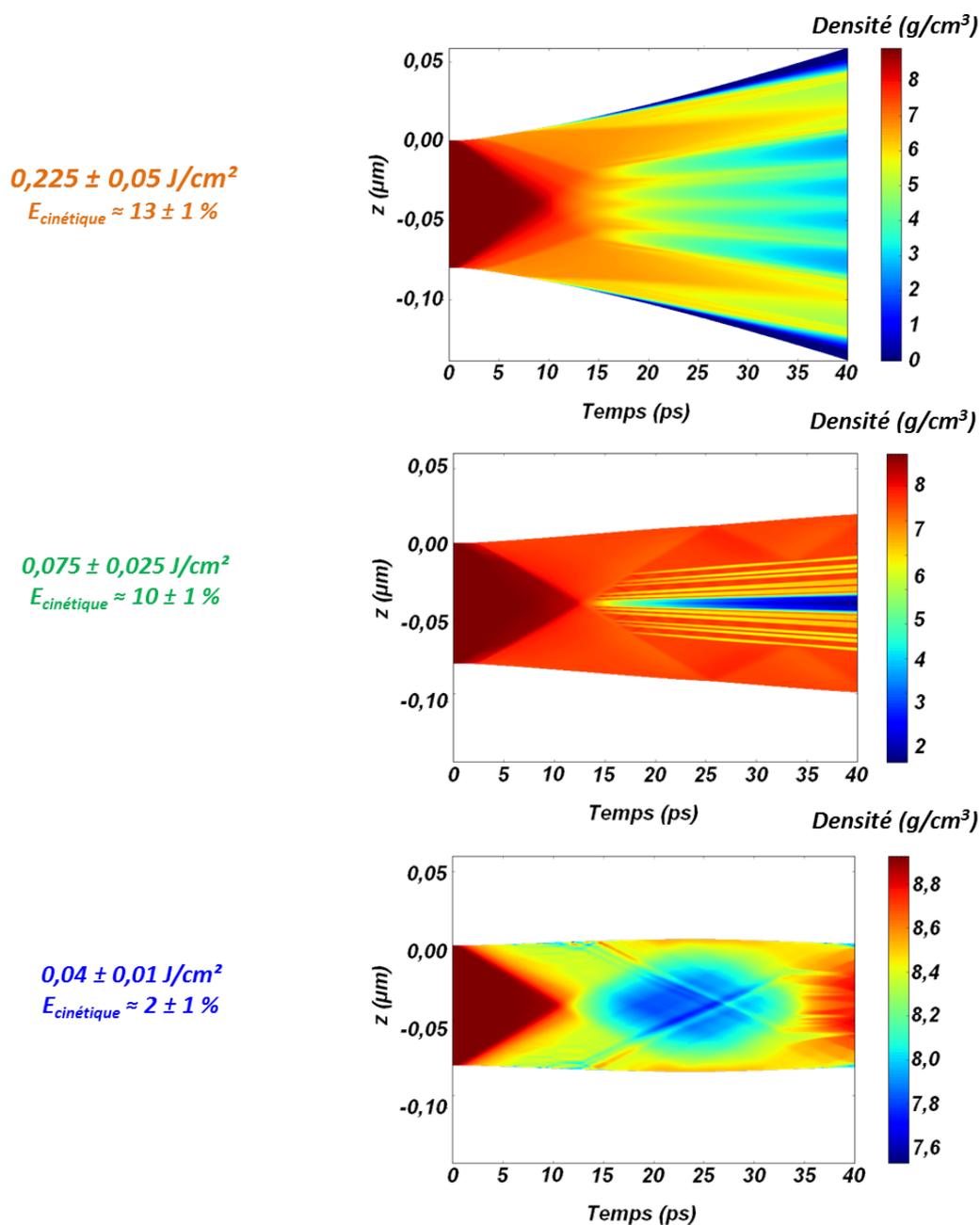


Figure 7.14 – Evolution spatio-temporelle de la densité pour les trois autres fluences absorbées explorées dans l'expérience utilisant les agrégats de xénon. La valeur de l'énergie cinétique est estimée en effectuant une moyenne sur des temps compris entre 25 et 30 ps.

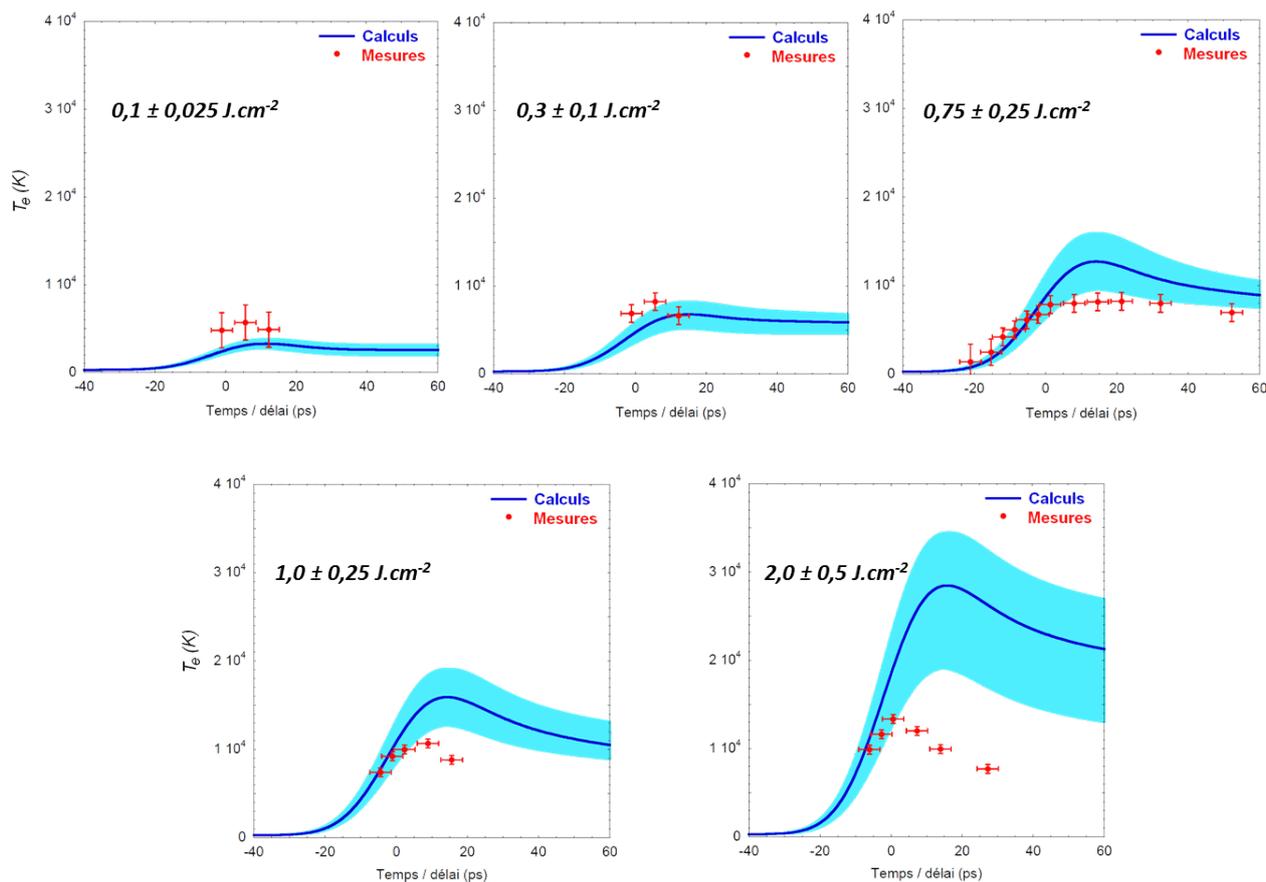


Figure 7.15 – Comparaison des mesures de $T_e(t)$ issues de l’expérience réalisée avec la cible solide de CsI comme source de rayonnement X et des simulations ESTHER prenant en compte les effets hydrodynamiques. Les valeurs des fluences absorbées sont indiquées sur chaque graphique.

tions détendues en effectuant des simulations jusqu’à des densités de 6 g.cm^{-3} dans un souci d’optimisation du temps de calcul. A cette densité $\rho = 6 \text{ g.cm}^{-3}$, nous avons observé des différences peu significatives avec les calculs à la densité du solide ρ_0 (notamment dans les valeurs des intégrales des pré-seuils). Toutefois, il n’est pas garanti que cela soit vérifié à des densités plus faibles.

Néanmoins, bien que des écarts subsistent entre les simulations et les points expérimentaux, notamment aux fortes fluences, les mesures XANES effectuées durant l’expérience avec la cible de solide de CsI (en amont de celle avec les agrégats de xénon) nous ont permis de dégager l’évolution temporelle du pré-seuil, les degrés de chauffage nécessaires à l’apparition de celui-ci, et surtout de confronter les données aux calculs de spectres ab-initio. Cela nous a aussi permis de trouver des voies d’amélioration pour de futures expériences, comme le dispositif pour l’imagerie de l’échantillon de cuivre.

Pour conclure, nous avons étudié dans ce chapitre à travers plusieurs calculs le rôle primordial des coefficients $C_e(T_e)$, $C_i(T_i)$ et $G(T_e)$ employés dans le modèle à deux températures. Il a aussi été établi que la considération des valeurs de Lin *et al.* ne reproduit les données expérimentales qu’avec la prise en compte des effets hydrodynamiques. Le phénomène de détente n’est par conséquent pas négligeable, et les conditions sondées sont loin d’être isochores comme il est parfois supposé dans le type d’expériences auxquelles nous nous intéressons.

Par ailleurs, nous avons pu à travers cette comparaison entre simulations et données expérimentales étudier le phénomène de relaxation entre les électrons et les ions. Mesuré expérimentalement avec un temps caractéristique $\tau = 5,1 \pm 1,5$ ps, la reproduction de nos données par les calculs indique que pour des fluences ≥ 100 mJ.cm⁻², ce processus ne met pas en jeu uniquement un échange d'énergie interne électronique et ionique, mais aussi l'apparition d'une énergie sous forme d'énergie cinétique.

Le bon accord observé entre mesures expérimentales et simulations dans ce chapitre laisse penser que nous avons une bonne modélisation de la physique en jeu pendant l'expérience faite avec les agrégats de xénon comme source de rayonnement X. Nous sommes par conséquent confiants quant à la représentation sur toute la gamme de fluences explorée dans l'expérience, car tous les points expérimentaux sont reproduits par les calculs. C'est notamment le cas pour la série de spectres XANES enregistrés à la plus faible fluence de chauffage absorbée $F_{abs} = 0,04 \pm 0,01$ J.cm⁻². Comme il sera présenté dans le prochain chapitre, la comparaison de cette série à un faible degré d'excitation avec des simulations ESTHER est en mesure de fournir des informations quant à la perte de l'ordre atomique observée expérimentalement par les spectres XANES.

Etude expérimentale de la dynamique de disparition de l'ordre atomique

8.1 L'ordre atomique à longue portée à partir des spectres XANES	208
8.1.1 Evolution de $g(\mathbf{r})$ avec la température : un indicateur de la transition de phase ?	209
8.1.2 Spectres XANES et ordre atomique	212
8.2 Disparition des structures post-seuil sur les spectres expérimentaux à faible fluence	213
8.3 Perte de structure des spectres expérimentaux à de plus fortes fluences de chauffage	217
8.4 Etude de la transition de phase du solide au liquide avec ESTHER	218
8.5 Comparaison des estimations avec les données expérimentales	223

LES spectres XANES apportent des informations sur la structure électronique mais aussi sur l'ordre atomique. Au chapitre précédent, nous avons vu que la structure de pré-seuil, provenant de l'excitation thermique des électrons de la bande $3d$ du cuivre, donne une évolution de $T_e(t)$ qui est bien reproduite par les simulations hydrodynamiques ESTHER. On s'intéresse dans ce chapitre à la caractérisation de l'évolution de l'arrangement des atomes par le biais de ces mêmes spectres XANES. Les positions des atomes dans un système initialement cristallin comme le cuivre varient de manière conséquente lors du changement de phase du solide vers le liquide. Nous tenterons ainsi d'établir dans quelle mesure les deux peuvent être reliés.

La transition de phase du solide au liquide générée par des lasers ultra-courts a fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques. Des simulations laissent penser que la forte contrainte induite sur la structure électronique aux premiers instants par ces lasers se répercute sur le réseau cristallin et donc sur cette transition de phase, qualifiée dans ce cas de « non thermique ». Dans le cas des semi-conducteurs, l'irradiation du laser ultra-court a tendance à affaiblir la force des liaisons chimiques du système et donc du réseau cristallin, donnant lieu à une transition de phase plus rapide que si l'on considère l'état liquide atteint lorsque $T_i > T_{\text{fusion}}$ [153]. C'est le phénomène inverse qui est susceptible de se produire pour les métaux nobles comme le cuivre : on s'attend à un renforcement du réseau cristallin, responsable d'un retard à la fusion [17]. Ce phénomène a, dans les expériences, principalement été étudié par des mesures de diffraction X ou d'électrons [18].

La caractérisation par nos mesures sur le cuivre dense et tiède de cette transition de phase du solide au liquide serait alors un véritable atout pour confirmer ou non ce phénomène. En effet, les degrés d'excitation de la structure électronique mis en jeu dans ces transitions de phase non thermiques sont du même ordre que ceux que nous avons employés dans nos expériences.

Nous avons vu au chapitre 3 traitant des simulations de QMD que les spectres XANES apportaient des informations sur l'ordre atomique local à travers les structures post-seuil. C'est cette propriété que nous allons mettre à profit dans le présent chapitre pour qualifier la dynamique de disparition de l'ordre atomique par ces structures, et voir si cela peut être mis en relation à la transition de phase du solide au liquide.

8.1 L'ordre atomique à longue portée à partir des spectres XANES

Il a été établi au chapitre 3 que les structures post-seuil des spectres XANES étaient caractéristiques de la présence de l'ordre atomique à longue portée. Cette propriété a été déduite par la comparaison des spectres avec les fonctions de distribution radiale $g(\mathbf{r})$ à partir desquelles la perte de l'ordre atomique à longue portée a été observée. Le changement dans ces fonctions témoignant du phénomène de fusion n'est toutefois pas fulgurant. C'est pourquoi nous allons voir dans un premier temps quelles informations nous pouvons tirer de ces $g(\mathbf{r})$ en s'intéressant notamment à leurs évolutions avec la température.

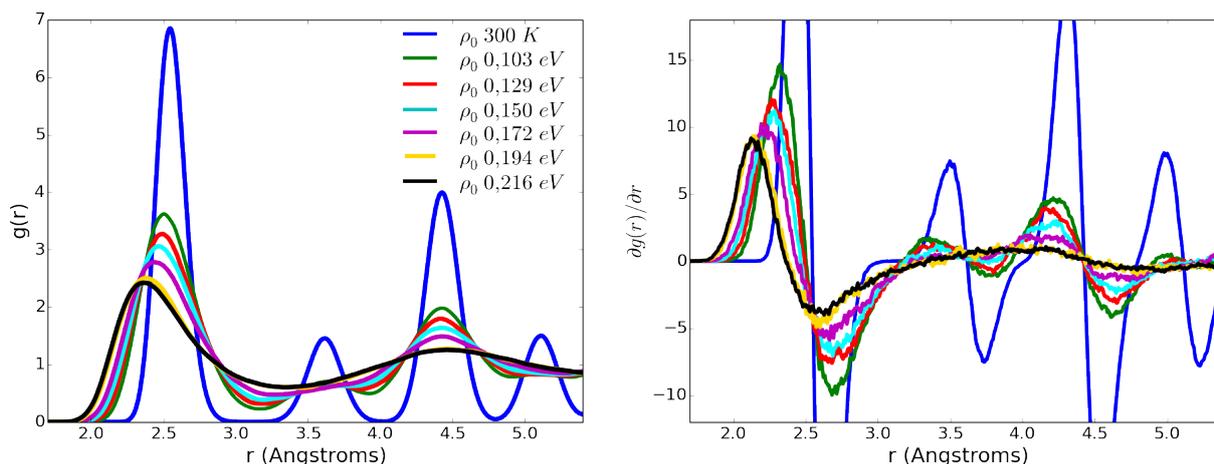


Figure 8.1 – *Gauche* : Fonctions de distribution radiale $g(\mathbf{r})$ et *Droite* : leurs dérivées pour la densité du solide $\rho = \rho_0$ et différentes températures équilibrées $T_e = T_i = T$.

8.1.1 Evolution de $g(\mathbf{r})$ avec la température : un indicateur de la transition de phase ?

On rappelle que les fonctions de distribution radiale $g(\mathbf{r})$ représentent la probabilité pour un atome donné d'avoir un voisin situé à une distance r .

Ces fonctions peuvent par exemple être obtenues par transformées de Fourier des facteurs de structure $S(Q)$ qui peuvent être déterminés par des expériences de diffraction X ou d'électrons ou encore par la spectroscopie EXAFS (spectroscopie d'absorption fine loin des seuils). Dans notre cas, elles ont été calculées avec les simulations de dynamique moléculaire quantique.

Il ressort de la définition des $g(\mathbf{r})$ que ces fonctions sont caractéristiques de l'ordre atomique du système considéré. C'est ce que nous allons tenter d'établir dans cette partie, en analysant les $g(\mathbf{r})$ obtenus aux densités du solide $\rho = \rho_0$ et du liquide $\rho = \rho_{\text{liquide}}$ et qui ont déjà été introduits au chapitre 3.

On s'intéresse d'abord au cas des $g(\mathbf{r})$ à la densité du solide ρ_0 et à différentes températures comme ceux présentés sur la Figure 8.1. On considère ici des cas à l'équilibre thermique où les électrons et les ions sont à la même température ($T_e = T_i$).

La fonction de distribution radiale dans le cas à 300 K et à la densité du solide ρ_0 est caractéristique de celle d'une structure cubique à faces centrées. Dans une telle structure cristalline, le plus proche voisin est situé à une distance égale à $a\sqrt{2}/2 = 3,61 \cdot \sqrt{2}/2 = 2,55 \text{ \AA}$, ce qui correspond précisément à la position du premier pic dans le $g(\mathbf{r})$ montré sur la figure.

Par ailleurs, on remarque que ces structures piquées et localisées s'élargissent avec la hausse de la température. En effet, quand la température augmente, les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre tant que le système reste à l'état solide. C'est cette perte de localisation des atomes engendrée par leur mouvement permanent qui donne lieu à des pics plus élargis dans le $g(\mathbf{r})$.

De plus, la première structure devient asymétrique lorsque la température croît. Alors que la plupart du temps ce décalage est systématiquement interprété comme une diminution de la longueur des liaisons chimiques, une étude de Ding *et al.* démontre que ce décalage serait plutôt dû à la nature inharmonique du potentiel d'interaction atomique [154].

Nous avons aussi tracé sur la courbe de droite de la Figure 8.1 les dérivées de ces $g(\mathbf{r})$. Cette

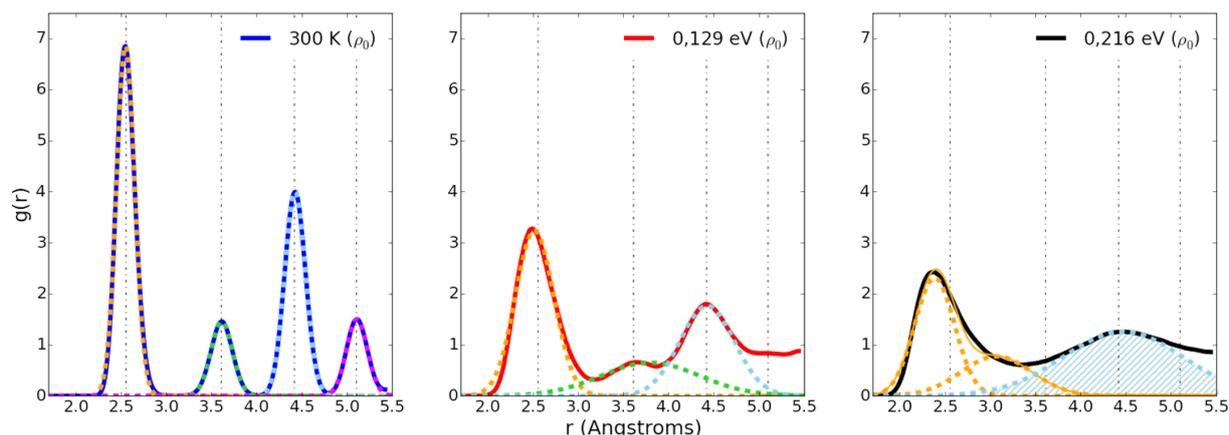


Figure 8.2 – Ajustement par des gaussiennes des fonctions de distribution radiale $g(\mathbf{r})$ à la densité du solide $\rho = \rho_0$. Trois graphiques sont représentés correspondant à trois conditions de températures (T croît de gauche à droite).

représentation met en avant la perte des structures de l'ordre atomique pour des rayons $r \geq 3$ Å où la dérivée devient quasiment monotone, signe d'une perte de modulations à longue portée dans la fonction $g(\mathbf{r})$.

Il a aussi été montré par Kita *et al.* [155] que ces fonctions de distribution radiale $g(\mathbf{r})$ pouvaient être analysées par décomposition en fonctions gaussiennes. Avec cette représentation, la position du centre des gaussiennes qui ajustent les pics dans les $g(\mathbf{r})$ correspond aux distances des plus proches voisins. Pour les solides et particulièrement pour les cristaux, la structure arrangée de manière régulière et périodique permet une décomposition en profils gaussiens bien distincts. En effet, comme on peut le voir sur la Figure 8.2, les quatre pics présents dans la fonction de distribution radiale $g(\mathbf{r})$ dans le cas ambiant à 300 K sont facilement reproduits par les quatre fonctions gaussiennes représentées en traits pointillés de couleurs. On repère aussi sur cette figure les positions de ces structures par les lignes discontinues noires.

Lorsque la température augmente et que l'agitation thermique se fait plus importante comme ici avec l'exemple considéré à 0,129 eV, les structures piquées deviennent moins intenses et plus larges. A cette température, la 4^{ème} structure a même disparu. Les fonctions gaussiennes commencent de plus à se superposer, ce qui témoigne de la perte de l'arrangement cristallin et de la fin de la localisation périodique des atomes dans le réseau.

Pour une température plus élevée de 0,216 eV, le premier pic ne peut plus être reproduit par une seule fonction gaussienne mais nécessite l'emploi d'une seconde gaussienne. Ce constat avait déjà été mis en évidence pour des métaux liquides tels que le silicium, le nickel ou encore le cuivre par Kita *et al.* [155]. On observe aussi à cette température le décalage de la première structure vers les plus petits rayons r , ainsi que l'apparition d'une asymétrie amenant la nécessité d'employer deux fonctions gaussiennes.

Nous avons ensuite considéré l'effet de la hausse de la température mais pour des calculs à la densité du liquide $\rho = \rho_{\text{liquide}} = 8 \text{ g.cm}^{-3}$. Les fonctions de distribution radiale $g(\mathbf{r})$ obtenues à partir de ces simulations font l'objet de la Figure 8.3.

Les observations faites sur l'évolution avec la température du $g(\mathbf{r})$ dans le cas de la densité du solide ρ_0 peuvent ici être réitérées mais pour des températures moins élevées. On

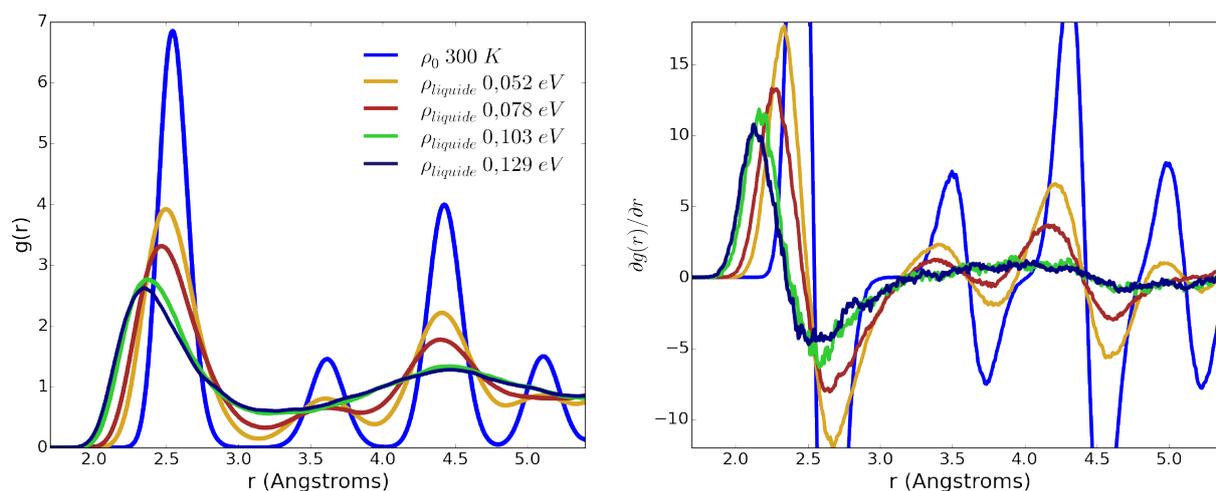


Figure 8.3 – *Gauche* : Fonctions de distribution radiale $g(\mathbf{r})$ et *Droite* : leurs dérivées pour la densité du liquide $\rho = \rho_{\text{liquide}}$ et différentes températures équilibrées $T_e = T_i = T$

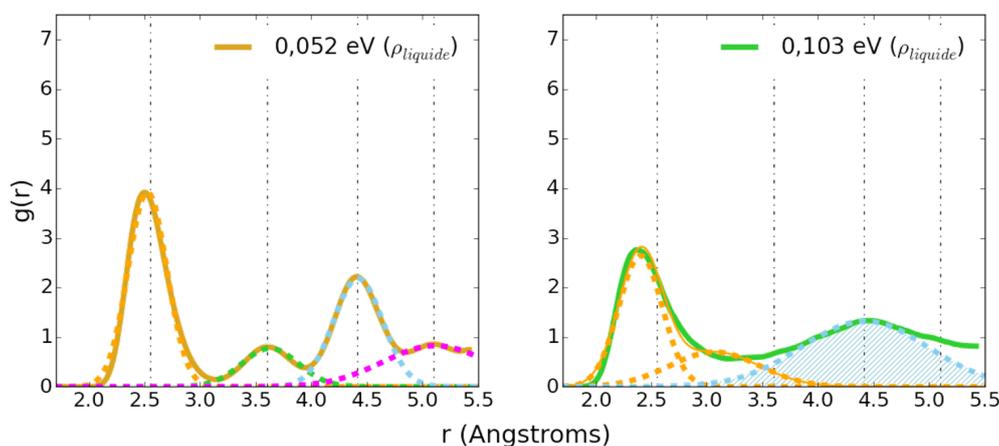


Figure 8.4 – Ajustement par des gaussiennes des fonctions de distribution radiale $g(\mathbf{r})$ à la densité du liquide $\rho = \rho_{\text{liquide}}$. Deux graphiques sont représentés correspondant à deux conditions de températures (T croît de gauche à droite).

observe sur les $g(\mathbf{r})$ et leurs dérivées à cette densité ρ_{liquide} une perte de l'ordre atomique à longue portée à partir d'une température de $0,103 \text{ eV}$, contre $0,194 \text{ eV}$ dans le cas à la densité du solide $\rho = \rho_0$.

La même analyse de décomposition des fonctions de distribution radiale $g(\mathbf{r})$ en plusieurs fonctions gaussiennes comme proposée par Kita *et al.* [155] a été réalisée à cette densité du liquide. Deux exemples sont ainsi montrés sur la Figure 8.4.

On peut voir sur cette figure que les quatre pics de la fonction de distribution radiale $g(\mathbf{r})$ sont bien reproduits à $0,052 \text{ eV}$ et à $\rho = \rho_{\text{liquide}}$, bien que les superpositions et les largeurs importantes des gaussiennes témoignent d'une altération de l'ordre atomique cristallin. A $0,103 \text{ eV}$ (comme à $0,215 \text{ eV}$ à la densité du solide $\rho = \rho_0$), l'asymétrie du premier pic oblige l'utilisation de deux fonctions pour son ajustement.

Outre la décomposition en fonctions gaussiennes des $g(\mathbf{r})$, on peut aussi citer les travaux de Abraham *et al.* [156], dans lesquels est défini un paramètre mettant en jeu la position du premier pic et celle du premier minimum pour établir la distinction entre deux états

amorphes. Plus précisément, l'évolution de ce paramètre en fonction de la température permet de mettre en évidence l'apparition de la transition entre un liquide surfondu (liquide porté sous le point de fusion sans qu'il redevienne solide) et un état vitreux (solide non cristallin obtenu par le figeage d'un liquide).

Bien que pouvant fournir de nombreuses informations sur l'ordre atomique, l'étude par les fonctions de distribution radiale $g(\mathbf{r})$ ne suffit généralement pas à caractériser un phénomène tel que la transition de phase du solide au liquide. Les fonctions $g(\mathbf{r})$ sont effectivement des grandeurs mono-dimensionnelles, et sont estimées en effectuant une moyenne sur l'ensemble des atomes. Un effet de seuil ou une discontinuité (permettant par exemple d'identifier une transition de phase) dans l'évolution avec la température et/ou la densité est par conséquent difficile à qualifier par cette représentation. Cette difficulté à mettre en évidence la transition de phase par la perte de l'ordre local atomique a aussi été soulevée par une étude de Raveché *et al.* traitant de l'évolution des structures dans la fonction de distribution radiale $g(\mathbf{r})$ de l'argon [157].

Pour aller plus loin et déterminer précisément les points de fusion des matériaux ou caractériser complètement les structures atomiques de solides amorphes comme dans les références [158, 115, 159], il est nécessaire d'appliquer par exemple des méthodes de co-existence de phases, d'hystérésis ou encore de Monte-Carlo inverse.

Néanmoins, dans les deux cas présentés ici à la densité du solide ρ_0 et du liquide ρ_{liquide} , nous avons vu que la hausse de la température donne lieu uniquement à la persistance de l'ordre atomique à courte portée. En effet, l'ordre à longue portée disparaît très rapidement dès lors que le système commence à s'agiter de manière thermique. Cette perte de l'ordre à longue portée est visible directement sur les fonctions de distribution radiale $g(\mathbf{r})$ et a été mise en évidence par sa décomposition en fonctions gaussiennes : une seule gaussienne très large (hachurée sur les figures 8.2 et 8.4) suffit à modéliser les trois pics situés à $r > 3 \text{ \AA}$ et qui sont très distincts aux plus faibles températures.

C'est cette perte de l'ordre atomique à longue portée que nous avons reliée à la perte de structuration de nos spectres XANES au chapitre 3.

8.1.2 Spectres XANES et ordre atomique

Les structures électroniques de la région post-seuil concernées pour cette analyse sont indiquées pour rappel par les repères **2** et **3** sur la Figure 8.5.

En étudiant l'évolution de l'intégrale de ces structures post-seuil avec la température dans cette zone spectrale (courbes de droite de la Figure 8.5), nous avons défini deux températures caractéristiques à partir desquelles les structures post-seuil disparaissent : une pour le cas à la densité du solide $\rho_0 = 8,96 \text{ g.cm}^{-3}$, et une pour le cas à la densité du liquide $\rho_{\text{liquide}} = 8,0 \text{ g.cm}^{-3}$. Ces températures sont les suivantes :

$$\begin{aligned} &0,18 \pm 0,010 \text{ eV} (2100 \pm 150 \text{ K}) \text{ à la densité solide } \rho_0 \\ &0,10 \pm 0,025 \text{ eV} (1200 \pm 300 \text{ K}) \text{ à la densité du liquide } \rho_{\text{liquide}} \end{aligned}$$

Ces dernières correspondent donc aux températures à partir desquelles on estime que l'ordre atomique à longue portée n'est plus présent. Dans ces conditions, on peut considérer que l'état liquide a été atteint.

Il est à noter que la température de fusion déterminée par les calculs ab-initio est très dépendante de la fonctionnelle d'échange et de corrélation employée. Ce point a été mis en

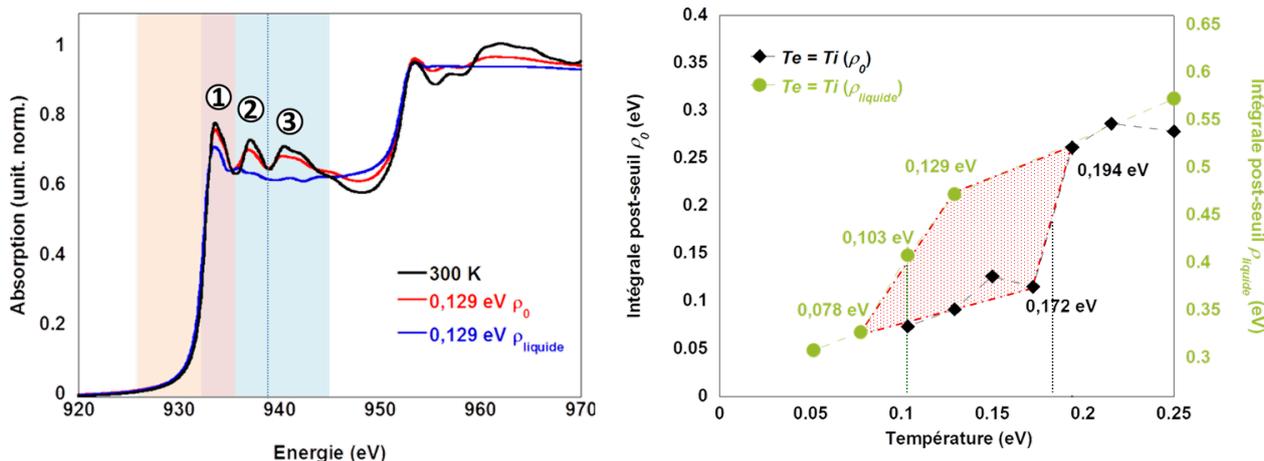


Figure 8.5 – *Gauche* : Zones de définitions des structures post-seuil **1**, **2** et **3**, et *Droite* : évolutions avec la température des intégrales des structures post-seuil **2+3**. Cette figure a été introduite par la Figure 3.29 au chapitre 3.

avant dans une étude de Zhu *et al.*, qui, par la technique ab-initio de co-existence des phases solide et liquide et mettant en oeuvre les énergies libres de Gibbs, a démontré que les deux fonctionnelles LDA et PBE donnaient des températures de fusion différentes des valeurs expérimentales [158]. Ces disparités entre calculs et expériences ne semblent toutefois pas absolues, puisque les calculs utilisant la fonctionnelle PBE sous-estiment T_{fusion} (de 8%), alors que la fonctionnelle LDA rend une valeur surestimée (de 10%).

Par ailleurs, pour le cuivre, la valeur de la température de fusion tabulée et mesurée expérimentalement est quant à elle égale à 0,117 eV (1358 K). Si on considère que la perte des structures liée à la perte d'ordre atomique à longue portée est une conséquence de la transition de phase du solide au liquide, celle-ci n'est par conséquent pas équivalente à celle déduite dans les simulations de dynamique moléculaire quantique. Nous verrons dans la suite de ce chapitre que ceci est lié à l'effet de la hausse de la pression sur la température de fusion.

La disparition de ces structures post-seuil n'a pas uniquement fait l'objet d'une étude théorique puisque nous avons été en mesure d'observer expérimentalement la dynamique de ce processus. Ce sont les spectres expérimentaux enregistrés lors de l'expérience effectuée avec les agrégats de xénon pour la production de rayonnement X que nous avons utilisés pour la caractériser.

8.2 Disparition des structures post-seuil sur les spectres expérimentaux à faible fluence

Dans la plupart des séries de spectres XANES résolus en temps enregistrés, les structures post-seuil **2+3** disparaissent simultanément avec l'apparition du pré-seuil. En effet, pour la plupart des fluences étudiées, le degré d'excitation thermique engendré est tel que même les états sondés aux premiers instants ont une température ionique T_i supérieure à la température de fusion. Ainsi, pour chaque délai pompe-sonde, l'état sondé sera représentatif du cuivre à l'état liquide.

Dans ce régime de fluences absorbées ($\sim 1 \text{ J.cm}^{-2}$), c'est-à-dire portant le système

électronique à des températures maximales de l'ordre de quelques eV, la température de fusion est atteinte très rapidement. En effet, le système devient liquide en quelques centaines de femtosecondes, soit sur des temps inférieurs à la résolution temporelle accessible sur la station XANES au CELIA. Ainsi, pour pouvoir caractériser expérimentalement la dynamique de la perte des structures post-seuil, nous avons travaillé à un degré de chauffage réduit, mais assez important pour voir des variations dans les structures de pré- et post-seuil sur les spectres XANES.

La plus basse fluence étudiée dans l'expérience avec les agrégats de xénon est $F_{abs} = 0,04 \pm 0,01 \text{ J.cm}^{-2}$. C'est celle-ci que nous allons d'abord considérer pour étudier la dynamique de disparition de ces structures post-seuil sur les spectres expérimentaux. Pour quantifier le plus précisément possible ce phénomène, il a été nécessaire de réduire au maximum la barre d'erreur des spectres XANES. Nous avons par conséquent décidé d'accumuler chaque spectre XANES sur 1000 à 2000 tirs (au lieu de ~ 300). Ce choix est dû à la fois à la nécessité de rester sur des temps d'acquisitions raisonnables, et aussi au fait que le nombre de tirs pouvant être effectués sur nos échantillons est limité. On présente sur la Figure 8.6 trois spectres issus de cette série et illustrant que la disparition des structures à cette faible fluence est visible en considérant différents délais pompe-sonde. On voit sur le premier spectre de cette figure qu'à un délai négatif, c'est-à-dire une sonde arrivant avant l'impulsion de chauffage et donc caractérisant un échantillon de cuivre froid, le spectre (en bleu) est similaire au spectre froid (en noir).

Pour un délai positif et très proche de l'instant du chauffage sub-ps, ici à 1,33 ps après le chauffage, on observe l'apparition du pré-seuil dans la zone orange et la baisse de la première structure post-seuil dans la zone rouge. Comme on l'a vu au chapitre 3, ces deux phénomènes sont des indications de la hausse de la température des électrons T_e . A ce court délai de chauffage, les structures post-seuil **2** et **3** sont encore présentes, ce qui signifie que l'ordre atomique à longue portée subsiste et que la température ionique est à cet instant inférieure à la température de fusion. Comme le pré-seuil n'est visible distinctement qu'à partir de températures électroniques $T_e \geq 0,5 \text{ eV}$, nous pouvons affirmer que ces conditions sont représentatives d'états en fort déséquilibre thermique où $T_e \gg T_{fusion} \geq T_i$.

Le troisième et dernier spectre de la Figure 8.6 correspond à un état sondé 4 ps après le chauffage. Sur celui-ci, on voit que le pré-seuil a entamé sa décroissance du fait de la relaxation électron-ion engendrant un transfert d'énergie entre ces deux espèces. Par ailleurs, les structures post-seuil **2** et **3** ont disparu à ce délai. Avec la hausse de T_i engendrée, la température de fusion a été atteinte et l'ordre atomique a été perdu avec la transition de phase du solide au liquide.

Pour caractériser précisément cette perte de structures, nous avons calculé, pour chaque délai de chauffage auquel les spectres XANES ont été enregistrés pour cette fluence, les évolutions des intégrales des pré-seuils (zone orange), et des structures post-seuil **1** (zone rouge), et **2** + **3** (zone bleue). Les structures **2** et **3** sont comptabilisées dans la même intégrale, puisque nous avons vu dans le chapitre 3 que ces dernières étaient liées à l'ordre atomique.

De manière à mieux illustrer le caractère de « perte » de ces modulations post-seuil, nous adaptons sur les prochaines figures la manière de calculer les intégrales des post-seuil. Elles seront ici calculées de manière relative au cas froid selon :

$$\text{Intégrale post-seuil} = \frac{\int XANES_{chaud} dE}{\int XANES_{300K} dE} \quad (8.1)$$

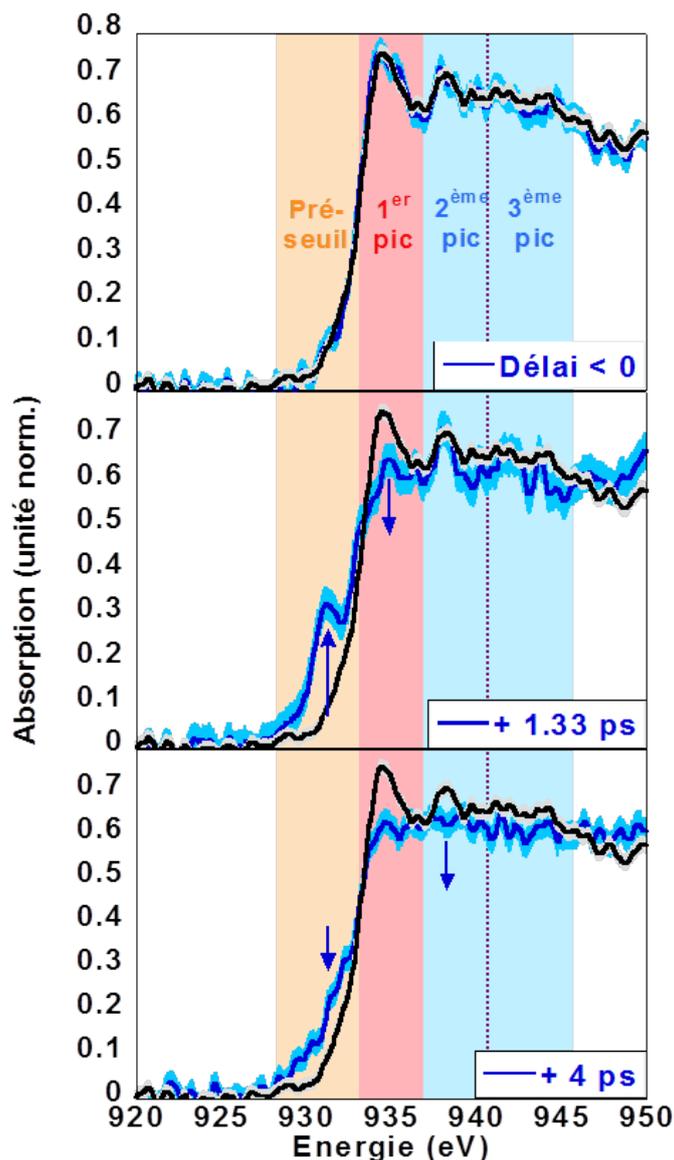


Figure 8.6 – Dynamique de la perte des structures post-seuil sur les spectres XANES (zoomés au flanc L3) pour trois délais pompe-sonde à une fluence absorbée $F_{abs} = 0,04 \pm 0,01 \text{ J.cm}^{-2}$. Le spectre noir est le spectre XANES de la référence froide.

L'intégrale du pré-seuil est toujours calculée de la même manière :

$$\text{Intégrale pré-seuil} = \int (XANES_{chaud} dE - XANES_{300K}) dE \quad (8.2)$$

Les valeurs des intégrales ainsi obtenues pour la fluence absorbée $F_{abs} = 0,04 \pm 0,01 \text{ J.cm}^{-2}$ sont représentées sur la Figure 8.7.

Sur cette figure, les intégrales post-seuil 1 et 2+3 sont normalisées à l'unité pour le cas froid. Pour chaque structure, la ligne pleine correspond à la dynamique la plus rapide pouvant être obtenue avec notre réponse instrumentale estimée à $1,2 \pm 0,2 \text{ ps rms}$.

Il apparaît par cette figure que les évolutions des structures pré-seuil (en orange) et la 1^{ère} post-seuil (en rouge) suivent la même dynamique temporelle qui reste celle imposée par la réponse instrumentale. Leurs évolutions sont complémentaires notamment durant les premières picosecondes : le pré-seuil augmente rapidement, puis décroît après quelques pi-

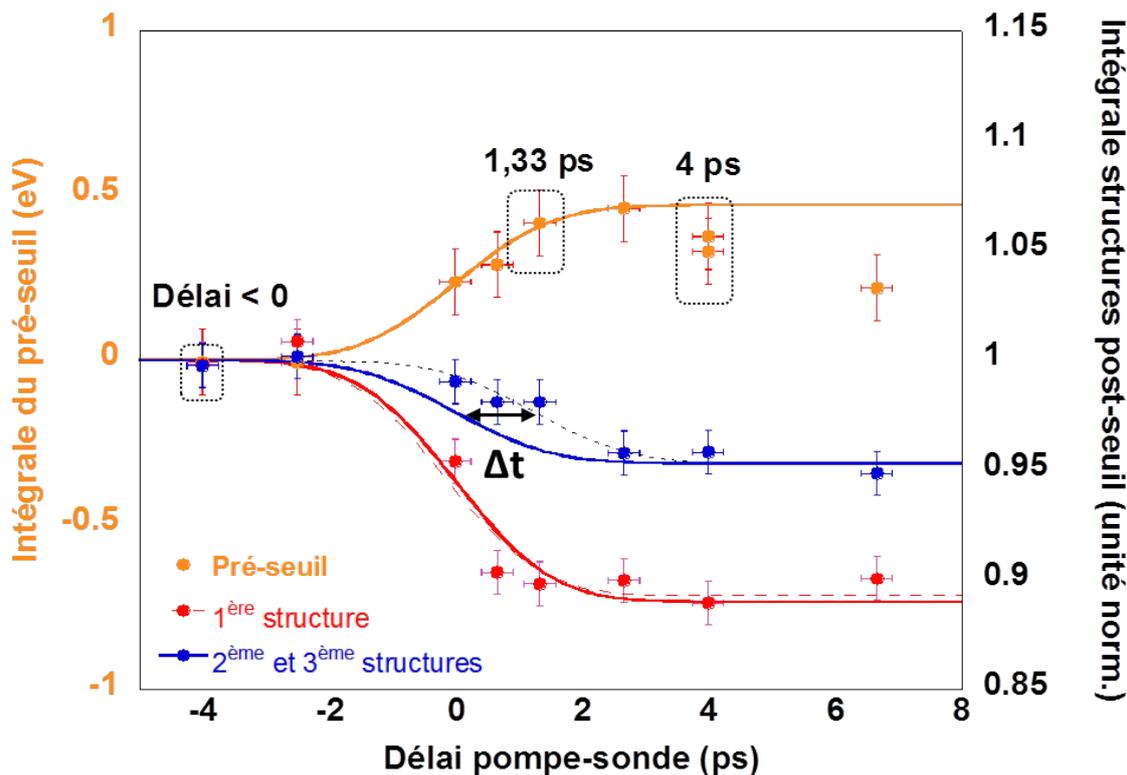


Figure 8.7 – Evolution temporelle des intégrales pré- et post-seuil à la fluence absorbée $F_{abs} = 0,04 \pm 0,01 \text{ J.cm}^{-2}$. Les points encadrés correspondent aux valeurs extraites des spectres présentés sur la Figure 8.6 précédente.

cosecondes dès le début de la relaxation électron-ion, alors que la 1^{ère} structure post-seuil baisse (par rapport à sa valeur froide) de manière continue. Les structures post-seuil **2+3** chutent elles aussi, mais cette décroissance est retardée de Δt par rapport à celles des pré-seuils et de la structure post-seuil **1**.

Pour quantifier ce retard, nous avons ensuite ajusté chacune des évolutions de ces structures par des fonctions de type erreur et de largeur caractéristique fixée à la réponse instrumentale de $1,2 \pm 0,2 \text{ ps rms}$. La température électronique étant censée augmenter « instantanément » après le chauffage, les ajustements des évolutions du pré-seuil et de la structure **1** rendent des fonctions centrées sur l'origine du délai pompe-sonde ($\Delta t = 0$). En ce qui concerne les structures **2+3**, l'ajustement par cette même fonction indique quant à lui un retard $\Delta t = 1,25 \pm 0,25 \text{ ps}$ dans la dynamique de la perte de ces structures.

Ainsi, pour cette fluence de chauffage $F_{abs} = 0,04 \pm 0,01 \text{ J.cm}^{-2}$, le temps nécessaire à la perte de l'ordre atomique à longue portée estimé à partir de la disparition des structures post-seuil des spectres XANES vaut $1,25 \pm 0,25 \text{ ps}$.

Cette analyse a aussi été appliquée aux autres séries de spectres XANES acquis à des degrés de chauffage plus importants.

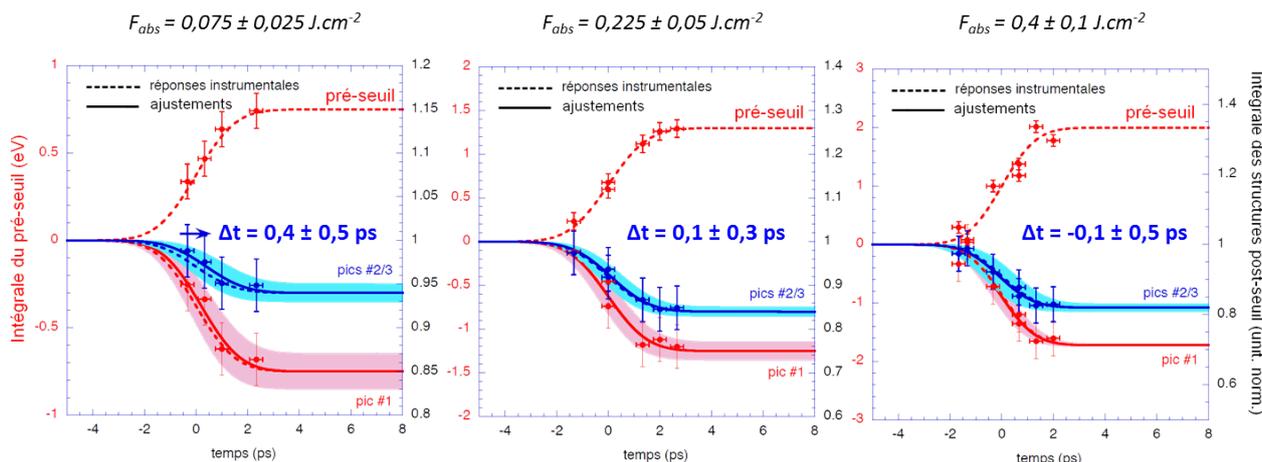


Figure 8.8 – Evolution temporelle des intégrales pré- et post-seuil pour les autres fluences de chauffage explorées durant l’expérience avec les agrégats de xénon. La manière dont les intégrales post-seuil et pré-seuil sont calculées est rappelée par les expressions 8.1 et 8.2. Les zones de couleurs ombrées représentent les barres d’erreur des ajustements des points expérimentaux.

8.3 Perte de structure des spectres expérimentaux à de plus fortes fluences de chauffage

Les fluences absorbées sont ici plus élevées et comprises entre $0,075$ et $0,4 \text{ J.cm}^{-2}$. Dans ces conditions, il est plus difficile de détecter la disparition des structures post-seuil **2+3** en raison de la génération très rapide de la transition solide-liquide induite par ces fortes excitations. En effet, plus ce phénomène se produit tôt (comme c’est le cas à ces degrés de chauffage) et plus il sera difficile voire impossible à définir du fait de notre résolution temporelle limitée. Les évolutions des intégrales des régions pré-seuil, post-seuil **1** et post-seuil **2+3** pour ces trois autres fluences de chauffage sont représentées sur la Figure 8.8.

Les séries de spectres XANES qui font l’objet de cette présente analyse n’ont été accumulées que sur 300 tirs pour chaque spectre, contre 1000 tirs pour la série à $F_{abs} = 0,04 \pm 0,01 \text{ J.cm}^{-2}$ décrite dans la partie précédente. Les barres d’erreur des intégrales, notamment post-seuil, sont par conséquent plus grandes et impactent l’erreur de la détermination du délai Δt .

A une fluence $F_{abs} = 0,075 \pm 0,025 \text{ J.cm}^{-2}$, nous avons déterminé un délai $\Delta t = 0,4 \pm 0,5 \text{ ps}$ entre la hausse du pré-seuil et la baisse de la 1^{ère} structure d’une part (se produisant de manière simultanée), et la disparition des structures **2+3** d’autre part. L’erreur plus importante sur les spectres ajoutée à la disparition plus rapide des structures **2+3** rend une incertitude sur Δt telle que nous ne sommes rigoureusement pas capables d’établir si ce phénomène est effectivement résolu temporellement dans notre expérience.

Pour les fluences supérieures à $F_{abs} = 0,075 \pm 0,025 \text{ J.cm}^{-2}$, l’ensemble des structures post-seuil (**1** et **2+3**) diminue de manière quasiment synchrone.

La procédure d’ajustement explicitée plus haut nous permet d’estimer les délais Δt obtenus pour les fluences absorbées de $0,225 \pm 0,05 \text{ J.cm}^{-2}$ et $0,4 \pm 0,1 \text{ J.cm}^{-2}$ qui sont respectivement de $0,1 \pm 0,5 \text{ ps}$ et de $-0,1 \pm 0,5 \text{ ps}$.

Nous avons jusqu’ici supposé que les structures post-seuil **2** et **3** des spectres XANES

assuraient la présence de l'ordre atomique et par conséquent la persistance de l'état solide de l'échantillon de cuivre sondé. Pour tenter de confirmer cette hypothèse et comparer ces valeurs de Δt expérimentales à des calculs, nous avons utilisé le code ESTHER qui décrit la transition de phase du solide au liquide à l'aide des équations d'états ADU.

8.4 Etude de la transition de phase du solide au liquide avec ESTHER

Dans un premier temps, nous avons cherché à voir comment le code ESTHER définit la transition de phase du solide et liquide, et notamment quelle était la valeur de la température de fusion du cuivre telle que calculée par le code. Nous avons aussi étudié la dépendance de la température de fusion avec la pression. En effet, la température de fusion comme tabulée à $0,117 \text{ eV} = 1358 \text{ K}$ a été obtenue dans des conditions normales de pression [116]. Dans nos expériences, les pressions induites par le chauffage laser des électrons dans l'échantillon de cuivre peuvent se révéler très importantes.

Pour quantifier ces contraintes de pressions engendrées sur l'échantillon de matière, nous avons effectué une simulation ESTHER à une fluence absorbée de $F_{abs} = 0,075 \text{ J.cm}^{-2}$. Nous avons fait le choix d'une fluence modérée pour provoquer le phénomène de fusion seulement après \sim quelques picosecondes et ainsi être en mesure de caractériser ce phénomène qui dans ce cas apparaît plus progressivement qu'à des fluences de chauffage élevées.

Les paramètres employés dans les calculs sont identiques à ceux présentés au chapitre précédent traitant de la comparaison des données avec les simulations ESTHER. L'énergie est toujours déposée par le terme source (représenté par une fonction gaussienne de largeur 300 fs FWHM) de manière uniforme sur toute l'épaisseur de l'échantillon (dépôt dit « en masse »). Les coefficients du modèle à deux températures employés sont ceux de Lin *et al.* [22] pour $C_e(T_e)$ et $G(T_e)$, et la capacité calorifique ionique $C_i(T_i)$ est déduite à partir des équations d'états ADU par le code ESTHER. L'effet de la détente hydrodynamique ayant été mis en évidence, cette dernière est aussi prise en compte dans tous les calculs présentés par la suite.

On présente sur la Figure 8.9 les évolutions temporelles de $T_e(t)$ et $T_i(t)$, conjointement à une grandeur calculée par ESTHER et référencée par l'appellation « état ». Dans ce fichier, trois valeurs caractéristiques sont employées pour caractériser les différents états dans lesquels se trouve la matière tout au long de la simulation : 1 pour le solide, 3 pour le liquide et 5 pour la vapeur. Ces valeurs sont notamment déterminées à partir des équations d'états multiphasés ADU.

On remarque que cette variable « état » présente un saut brutal après ~ 2 picosecondes. A cet instant, elle passe de la valeur 1, représentative de l'état solide, à une valeur proche de 2. Comme pour les températures $T_e(t)$ et $T_i(t)$, les valeurs de « état » montrées sont issues d'une moyenne le long de l'échantillon. Si seule une partie de l'échantillon est à l'état liquide, la valeur de « état » sera donc comprise entre les valeurs du solide ($\text{état} = 1$) et du liquide ($\text{état} = 3$). C'est ce que l'on observe sur l'intervalle de temps compris entre 2 et 6 picosecondes. L'état liquide paraît ici complètement atteint après 6 picosecondes, du fait de la convergence vers la valeur du liquide.

Le saut dans la valeur de « état » semble ainsi être corrélé à la transition de phase du solide

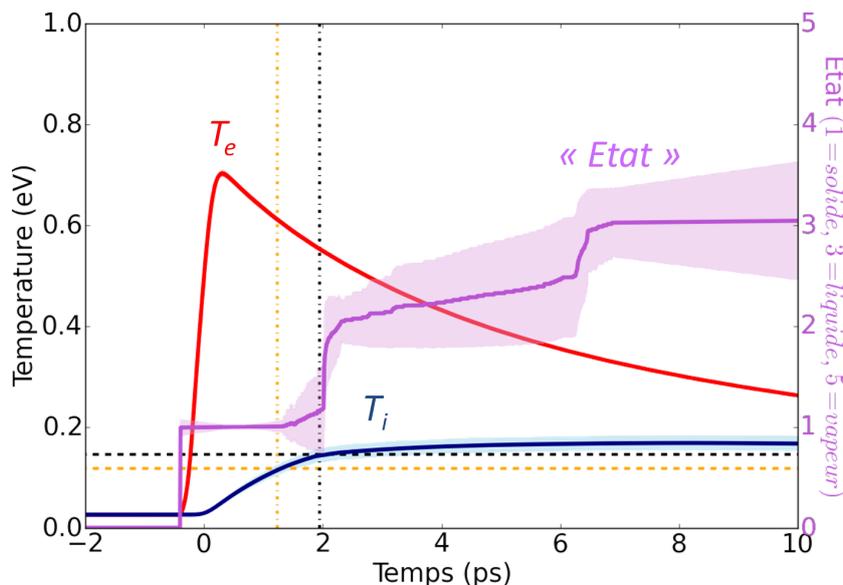


Figure 8.9 – Evolutions temporelles de T_e et T_i (ordonnées de gauche) et des « états » (ordonnées de droite) correspondants comme calculés par le code ESTHER pour une fluence absorbée $F_{abs} = 0,075 \text{ J.cm}^{-2}$. Les pointillés horizontaux représentent la température de fusion tabulée à $0,117 \text{ eV} = 1358 \text{ K}$ (orange) et la température de fusion déterminée par le saut dans la variable « état » (violet). Cette dernière est estimée pour chacune des mailles et c’est une valeur moyennée sur toute l’épaisseur de l’échantillon qui est présentée ici, d’où des valeurs comprises entre 1 et 3 lorsque seule une partie de l’échantillon est devenue liquide. Les pointillés verticaux correspondent aux temps mis pour atteindre ces températures respectives.

au liquide. Néanmoins, celui-ci apparaît à $1,9 \pm 0,2 \text{ ps}$ (où $T_i = 0,145 \pm 0,012 \text{ eV}$ et est représentée par les traits pointillés noirs), c’est-à-dire après que T_i ait atteint la température de fusion de $0,117 \text{ eV}$, ici à environ $1,2 \text{ ps}$ (traits pointillés oranges).

Pour tenter d’expliquer cette différence, nous avons considéré les différents niveaux de pressions rencontrés par l’échantillon de cuivre tout au long de la simulation. On présente sur la Figure 8.10 les évolutions temporelles de la température des électrons $T_e(t)$ et $T_i(t)$ ainsi que celle de la pression P obtenues à partir d’un tel calcul et pour une fluence absorbée $F_{abs} = 0,075 \text{ J.cm}^{-2}$.

Au moment où le saut dans la variable « état » se manifeste (pointillés noirs), la pression au sein de l’échantillon de cuivre est de $9.10^9 \pm 2.10^9 \text{ Pa}$. En considérant les profils longitudinaux de pressions (non montrés), on remarque que ceux-ci montrent une hausse de pression au centre de l’échantillon après chauffage. Les profils longitudinaux de densités montrent eux que c’est aux bords de l’échantillon que la densité du liquide est atteinte en premier. On note aussi que les valeurs de pressions sont très élevées durant ce phénomène, couvrant une gamme de \sim de 1.10^9 à 2.10^{10} Pa .

De telles conditions de pression sont notamment susceptibles de maintenir l’état solide quelques instants. Afin de s’en convaincre, nous avons ensuite à l’aide du code ESTHER analysé la dépendance de la température de fusion avec la hausse de la pression. C’est le saut de densité qui se produit lors de la transition de phase du solide au liquide que nous avons utilisé pour caractériser cette dernière. Nous avons ainsi retiré des simulations ESTHER les températures de fusion pour différentes fluences de chauffage absorbées et donc différentes conditions de pression. Les résultats de cette analyse sont présentés sur la Figure 8.11.

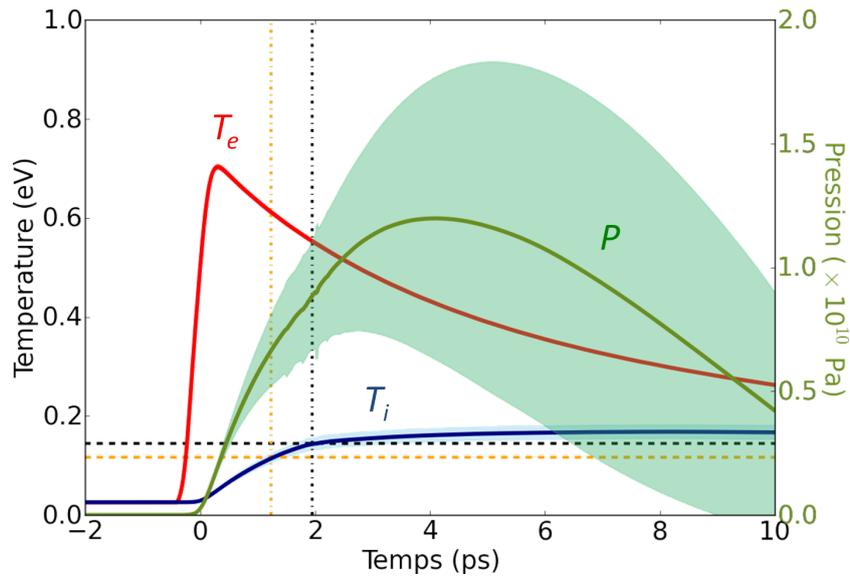


Figure 8.10 – Evolutions temporelles de T_e et T_i et de la pression P (moyennée sur l'épaisseur de l'échantillon) pour une fluence absorbée $F_{abs} = 0,075 \text{ J.cm}^{-2}$. Les traits pointillés ont la même signification que sur la figure précédente.

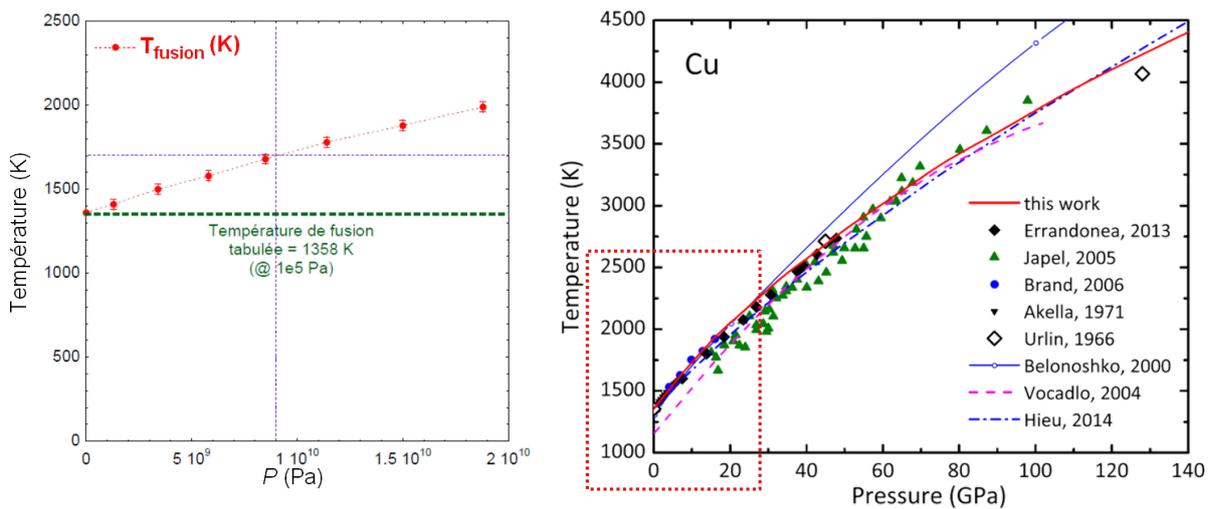


Figure 8.11 – Evolution de la température de fusion en fonction de la pression *Gauche* : issue de ESTHER et des équations d'états ADU. *Droite* : à partir de la figure de la référence [160].

Ces valeurs sont comparées à des données obtenues dans des expériences [161, 162] ainsi qu'à des calculs de la courbe de fusion du cuivre et représentées sur la courbe à droite sur la Figure 8.11 [160, 163]. On remarque que nos résultats sont cohérents avec l'ensemble de ces dernières.

Aux très faibles pressions, on retrouve bien une température de fusion équivalente à la valeur tabulée de $T_{fusion} = 0,117 \text{ eV}$ (1358 K). Plus la pression augmente, et plus l'état solide est maintenu jusqu'à des températures élevées. Les effets des fortes pressions générées par des fluences de chauffage élevées donnent donc lieu à des températures de fusion plus importantes qu'à de faibles pressions. Cette observation concorde avec celle effectuée plus haut, où nous avons vu que l'état liquide semblait être atteint plus tard que lorsque T_i dépassait

la valeur de 0,117 eV.

Par ailleurs, si on considère la simulation faite à la fluence absorbée $F_{abs} = 0,075 \text{ J.cm}^{-2}$ présentée plus haut, on obtient à partir des résultats de la Figure 8.11 une température de fusion de $0,147 \pm 0,005 \text{ eV}$ (soit $1700 \pm 50 \text{ K}$) pour une pression de $9.10^9 \pm 2.10^9 \text{ Pa}$. Cette valeur est compatible avec celle déterminée à partir du saut de la variable « état » plus haut ($0,145 \pm 0,012 \text{ eV}$), ce qui indique que le saut dans cette variable « état » est bien un indicateur de l'atteinte de la transition de phase.

Le même phénomène peut être invoqué ici pour les simulations de dynamique moléculaire quantique. Nous avons vu que, par la comparaison des fonctions de distribution radiale $g(\mathbf{r})$ et des spectres XANES, ces dernières rendent une température de $0,18 \pm 0,010 \text{ eV}$ ($2100 \pm 150 \text{ K}$) comme température caractéristique de la perte de l'ordre atomique. Tous ces calculs ont été effectués dans une boîte de simulation contenant 108 atomes où la densité du système considéré est fixée par la taille de cette boîte. Dans de telles simulations, la hausse de la température induit elle aussi une hausse rapide de la pression. Dans ces conditions de température et à la densité du solide ρ_0 (comme dans les simulations), le code ESTHER renvoie une pression de $\sim 2.10^{10} \text{ Pa}$. A ces pressions, on obtient par l'analyse présentée ci-dessus une température de fusion de $\sim 0,18 \text{ eV}$ (2100 K), ce qui est proche de ce qu'on nous avons prédit avec les spectres XANES et les $g(\mathbf{r})$ calculés.

Enfin, nous avons effectué une dernière étude cherchant à voir quelles étaient les influences sur la température de fusion des différents coefficients du modèle à deux températures et des effets hydrodynamiques. Pour ce faire, nous avons débuté avec des calculs issus du modèle à deux températures où $T_e(t)$ et $T_i(t)$ sont simplement déterminées par la résolution du système des deux équations différentielles couplées. Dans ce cas, le temps de fusion Δt que nous avons estimé correspond au temps mis pour que T_i atteigne la température de fusion dans des conditions normales de pression c'est-à-dire $T_{fusion}^{P=0} = 0,117 \text{ eV}$ (1358 K). Nous avons ensuite appliqué les effets hydrodynamiques avec le code ESTHER. Les résultats de cette étude sont résumés sur la Figure 8.12.

Nous avons tout d'abord résolu le modèle à deux températures avec une valeur constante du coefficient de couplage électron-ion $G_0 = 1.10^{17} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ et la capacité calorifique électronique issue du modèle du gaz d'électrons libres C_e^{FEG} . Ensuite, c'est le $C_e(T_e)$ de Lin *et al.* [22] qui a été utilisé toujours avec la même valeur de G_0 . Les temps de fusion Δt obtenus par ces deux modélisations et pris comme le temps nécessaire pour que T_i atteigne $T_{fusion}^{P=0} = 0,117 \text{ eV}$ (1358 K) sont représentés sur la Figure 8.12 par les carrés noirs et bleus. Les résultats donnent des temps de fusion assez importants dans les deux cas, et c'est la considération du $C_e(T_e)$ de Lin *et al.* qui rend les Δt les plus élevés. Ces résultats semblent de plus surestimés : on obtient un $\Delta t > 3 \text{ ps}$ pour une fluence absorbée $F_{abs} = 0,04 \pm 0,01 \text{ J.cm}^{-2}$, alors que nous avons obtenu un temps de $1,9 \pm 0,2 \text{ ps}$ pour une simulation ESTHER mettant en jeu les coefficients de Lin *et al.*, l'hydrodynamique ainsi que les effets de pression sur T_{fusion} .

Ensuite, nous avons considéré les mêmes types de calculs, mais avec les coefficients de Lin *et al.* à la fois pour $C(T_e)$ et $G(T_e)$. Les résultats obtenus avec une telle modélisation sont représentés par les points roses sur la courbe de la Figure 8.12. La considération du coefficient de couplage dépendant de T_e et issu des calculs de Lin *et al.* donne lieu à un temps de fusion considérablement plus faible (un peu plus qu'un facteur 2). En effet, la transition de phase est liée à la hausse de la température ionique T_i , qui est quant à elle

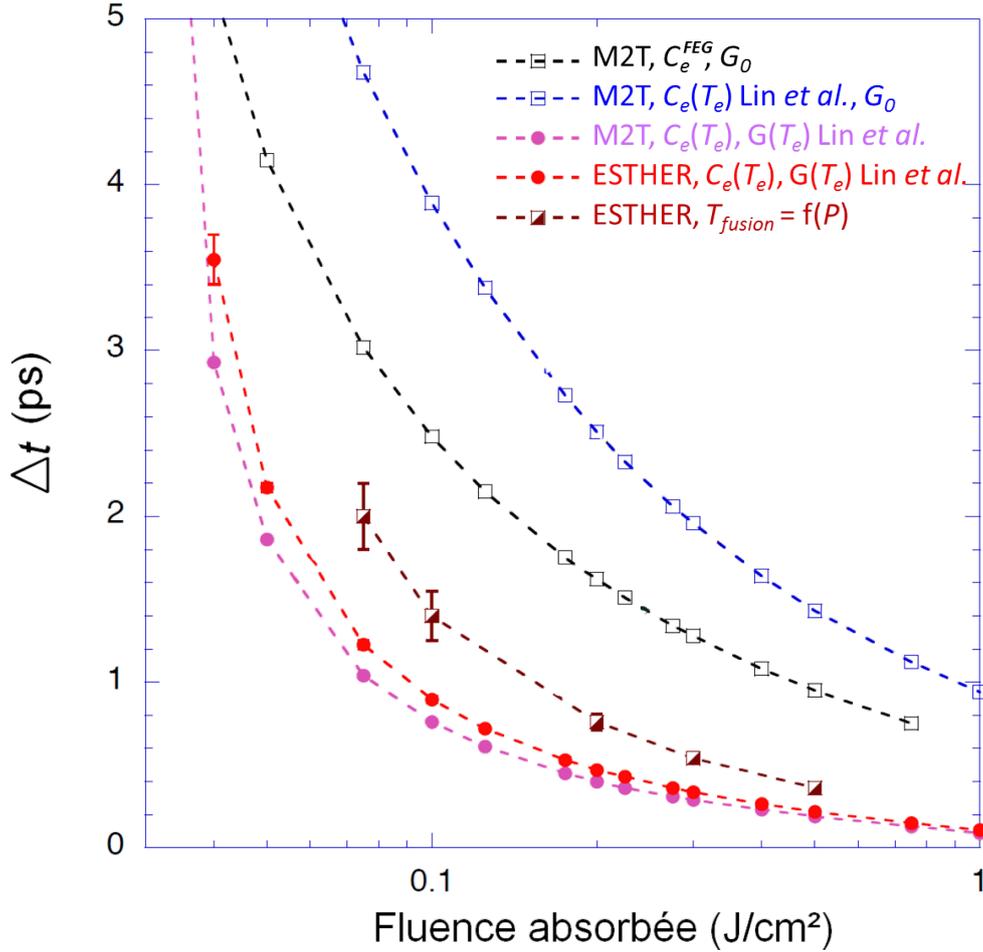


Figure 8.12 – Estimations du temps de fusion Δt en fonction de la fluence de chauffage absorbée. Δt est pris comme le temps nécessaire à atteindre T_{fusion} . T_{fusion} est égale à sa valeur tabulée (1358 K), sauf pour les points marron où la dépendance en pression P est considérée. Plus de détails sur les modèles et les coefficients employés se trouvent dans le texte.

commandée par le phénomène de l'équilibre thermique et dépend donc fortement du coefficient de couplage électron-ion.

Les calculs présentés jusqu'ici ne prennent pas en compte la détente hydrodynamique et considèrent uniquement des cas où la densité est fixée à la densité du solide ρ_0 et ne varie pas. Nous avons vu au chapitre précédent qu'il fallait toutefois la considérer pour être en mesure de reproduire les données expérimentales. C'est pourquoi nous avons ensuite appliqué cette démarche de détermination du temps de fusion Δt à des simulations ESTHER prenant en compte les effets hydrodynamiques. Ce sont aussi les coefficients de Lin *et al.* qui ont été mis en oeuvre pour ces calculs, et les résultats de ces simulations sont représentés par les points rouges sur la Figure 8.12. Les temps de fusion Δt rendus par ceux-ci et estimés par le critère $T_i \geq T_{fusion}^{P=0} = 0,117$ eV (1358 K) sont comparables (à $\sim 15\%$ près) à ceux estimés avec les coefficients de Lin et sans hydrodynamique. Cela peut s'expliquer par le fait que la détente hydrodynamique n'entre pas en jeu durant les premières picosecondes et donc lors de la transition de phase du solide au liquide.

Enfin, nous avons reconsidéré ces derniers calculs en y incorporant l'influence de la hausse

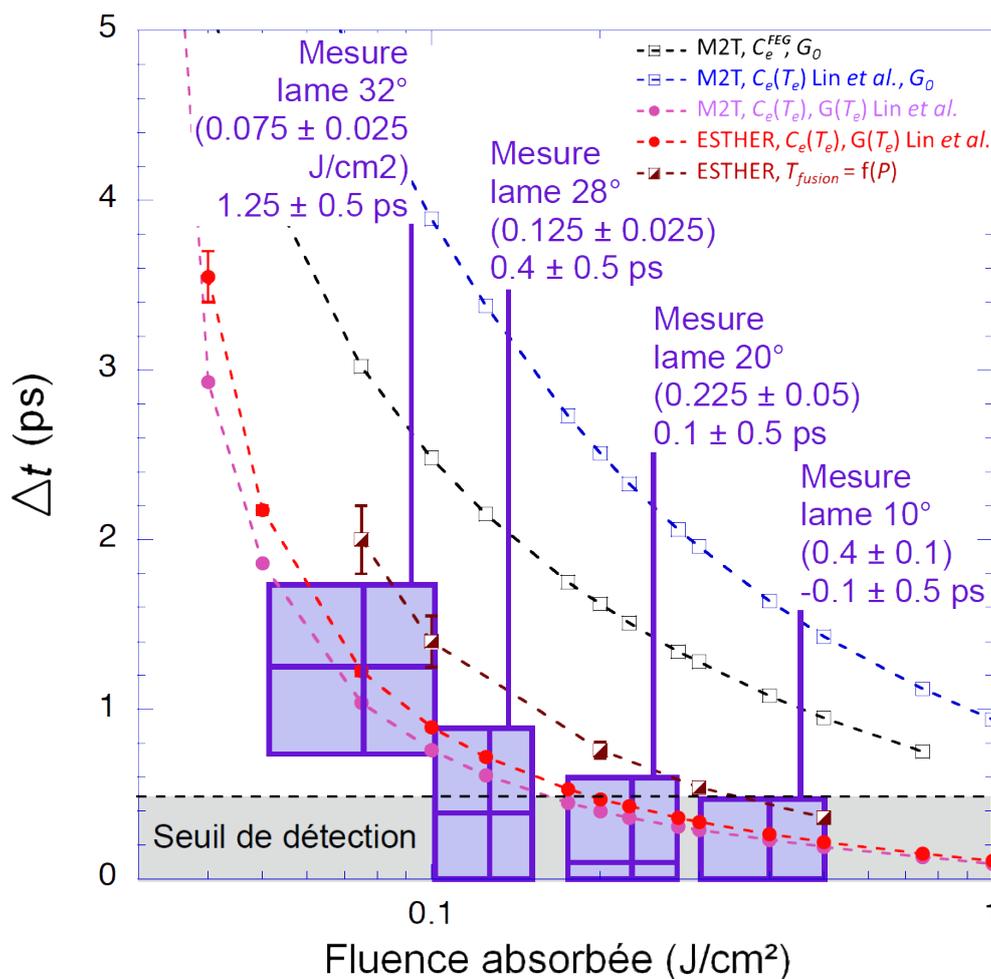


Figure 8.13 – Estimations du temps de fusion Δt en fonction de la fluence de chauffage absorbée (dans les mêmes conditions que sur la Figure 8.12) et comparaison avec les données expérimentales.

de la température de fusion avec la pression comme introduite par la Figure 8.11. Dans ce cas, les températures de fusion sont déterminées à partir du bond rencontré dans la valeur « état ». Les valeurs de Δt correspondantes sont illustrées par les carrés marron sur la Figure 8.12. Ces temps de fusion Δt sont plus longs que ceux ne considérant pas les effets de pression, ce qui est attendu étant donné que la température de fusion augmente avec la pression.

8.5 Comparaison des estimations avec les données expérimentales

Nous avons finalement regroupé les délais Δt de disparition des structures post-seuil **2+3** déterminés expérimentalement avec les prédictions de ceux calculés par le code ESTHER. Cette comparaison entre calculs et données expérimentales fait l'objet de la Figure 8.13.

Comme nous l'avons observé dans la partie précédente, les valeurs de Δt déterminées aux plus fortes fluences de chauffage ($F_{abs} \geq 0,075 \pm 0,025 \text{ J.cm}^{-2}$) se démarquent difficilement du seuil de détection du fait de la disparition plus rapide des structures des spectres que notre résolution temporelle expérimentale. Néanmoins, les données et notamment celles

obtenues pour une fluence absorbée de $F_{abs} = 0,04 \pm 0,01 \text{ J.cm}^{-2}$, sont cohérentes avec les prédictions du modèle à deux températures mettant en oeuvre les coefficients $C_e(T_e)$ et $G(T_e)$ de Lin *et al.*. Les barres d'erreur importantes présentes ici ne permettent pas de mettre en évidence l'effet de la pression sur la hausse de la température de fusion. Ces données nous autorisent toutefois à établir une nouvelle fois que les modélisations utilisant les coefficients C_e et G obtenus pour des basses températures ne permettent pas de restituer les données expérimentales.

Ainsi, l'analyse présentée ici établit que les temps de disparition des structures post-seuil des spectres XANES expérimentaux sont comparables aux temps mis pour atteindre la température de fusion établis par le code ESTHER. Dans ce code, la description de l'interaction électron-ion se base uniquement sur le modèle à deux températures caractérisant les évolutions de $T_e(t)$ et $T_i(t)$.

Nous avons vu par ces calculs ESTHER que l'effet des fortes pressions générées par le laser ou par les conditions imposées dans les simulations pouvait donner lieu à des températures de fusion plus importantes que celles tabulées pour des conditions de pressions atmosphériques. Toutefois, cette tendance croissante de T_{fusion} n'est pas à relier au retard à la fusion mentionné dans l'introduction. En effet, la description donnée par le modèle à deux températures de la transition de phase est dite « thermique » puisqu'il ne considère que la valeur de la température ionique T_i pour l'atteinte de l'état liquide. Ce point de vue diffère de la version « non thermique » à laquelle est rattachée ce retard à la fusion, et qui a été mise en évidence en premier lieu par la comparaison de calculs de spectres de phonons et de structures électroniques. De plus, dans les expériences, les phénomènes étudiés donnent généralement des preuves indirectes des affaiblissement ou renforcement du réseau cristallin comme sur l'or : dans l'expérience de diffraction d'électrons sur l'or dense et tiède de Ernstorfer *et al.* [18] par exemple, l'interprétation se fait par comparaison des données avec les prédictions du modèle à deux températures.

A travers notre étude, nous avons pu nous convaincre que cette description « thermique » (c'est-à-dire modèle à deux températures, coefficients de Lin *et al.*, hydrodynamique et effets de pression sur T_{fusion}) est en mesure de reproduire les données expérimentales du délai de disparition des structures post-seuil, que nous avons assimilé à l'atteinte de cet état liquide. Les mesures expérimentales sur le cuivre considérées ici concernent des températures de l'ordre de $\sim 1 \text{ eV}$, et aucun effet « non thermique » n'est attendu à ces degrés d'excitation. En effet, les calculs ab-initio montrent un potentiel effet de renforcement cristallin dans des situations extrêmes où les ions restent froids ($T_i = 300 \text{ K}$) et $T_e \geq 3 \text{ eV}$. Ainsi, le phénomène « non thermique » (ici le retard à la fusion pour les métaux nobles) ne pourrait être observé seulement si $T_e^{max} \geq 3 \text{ eV}$. Pour observer de tels effets dans nos expériences, il faut être en mesure de chauffer l'échantillon plus fort et de le sonder avec une résolution temporelle de l'ordre de la femtoseconde.

C'est dans cette optique qu'une troisième et dernière expérience de spectroscopie XANES aux flancs $L3$ et $L2$ du cuivre a été réalisée en utilisant la source de rayonnement X bêta-tron. Cette expérience fait l'objet du prochain chapitre.

Spectroscopie XANES femtoseconde avec le rayonnement bétatron

9.1	Le rayonnement bétatron : une source X adaptée pour les expériences de spectroscopie d'absorption	226
9.1.1	La salle jaune	226
9.1.2	Génération de rayonnement X bétatron	226
9.1.3	Caractéristiques du rayonnement bétatron	227
9.2	Dispositif et techniques expérimentales	231
9.2.1	Dispositif expérimental	231
9.2.2	Superposition spatiale	234
9.2.3	Synchronisation temporelle	234
9.2.4	Détermination des fluences de chauffage	234
9.3	Résultats expérimentaux	237
9.3.1	Caractérisation des spectres de référence	237
9.3.2	Calibration spectrale	238
9.4	Spectre XANES du cuivre froid	238
9.4.1	Différences avec le CELIA dans le dispositif expérimental	240
9.4.2	Fluorescence $L\alpha$ et $L\beta$?	241
9.4.3	Réponse dissymétrique du spectromètre?	241
9.4.4	Résolution spectrale moins bonne?	243
9.4.5	Effets non linéaires de la source X?	243
9.4.6	Sonde d'états excités avant la recombinaison?	245
9.5	Spectres XANES chauffés résolus en temps	250
9.5.1	Présentation d'une série de spectres résolus en temps	250
9.5.2	Dynamique de la température électronique sondée	253
9.6	Interprétations hydrodynamiques	254
9.6.1	Limitations à la résolution temporelle	254
9.6.2	Chauffage homogène	255
9.6.3	Chauffage non homogène	256
9.6.4	Influence du choix de la conduction thermique	261

Nous avons atteint au CELIA une résolution temporelle de $1,2 \pm 0,2$ ps rms avec la source de rayonnement X obtenue avec des agrégats de xénon. Dans cette expérience, la résolution temporelle est principalement limitée par la géométrie du dispositif expérimental, et demanderait de nombreux aménagements au niveau de la station XANES au laboratoire CELIA pour pouvoir être améliorée et descendre sous la picoseconde.

Dans le chapitre 5, nous avons calculé une durée de rayonnement X de ~ 250 fs pour la cible d'agrégats. Ainsi, si l'on désire accéder à une résolution temporelle < 100 fs sur nos expériences spectroscopie XANES résolues en temps, il apparaît nécessaire de considérer d'autres processus - autres que l'émission thermique de couche M de plasmas chauds créés par laser - générant des impulsions de photons ultra-courtes. Alors que le recours à des sources X-FEL semble le plus intuitif, nous nous sommes orientés vers un autre type de source de rayonnement X : le rayonnement bétatron.

Basé sur le principe d'un accélérateur laser-plasma de taille micrométrique, les infrastructures pouvant donner accès à ce type de rayonnement restent beaucoup plus accessibles et moins coûteuses que les installations X-FEL.

Le rayonnement bétatron et ses applications sont une thématique étudiée au Laboratoire d'Optique Appliquée (LOA) situé à Palaiseau. Il a notamment fait l'objet de nombreuses caractérisations et développements au cours de ces dernières années.

Durant cette thèse, il nous a été possible d'effectuer l'expérience de spectroscopie XANES résolue en temps au flanc L du cuivre en bénéficiant de la source bétatron comme source de rayonnement X grâce à une collaboration avec nos collègues du LOA.

9.1 Le rayonnement bétatron : une source X adaptée pour les expériences de spectroscopie d'absorption

9.1.1 La salle jaune

L'expérience a été conduite au Laboratoire d'Optique Appliquée avec le laser de la Salle Jaune, qui est un laser Ti:Sa délivrant des impulsions de $2 \times 1,5$ J à une longueur d'onde centrale de 810 nm. Les durées des deux impulsions couvrent une gamme allant de ~ 30 fs à 400 ps, procurant ainsi une puissance crête pouvant atteindre ~ 50 TW.

9.1.2 Génération de rayonnement X bétatron

Contrairement aux rayonnements synchrotron et XFEL où les électrons sont accélérés à des vitesses relativistes dans des cavités radiofréquences (RF), c'est l'onde plasma créée dans le sillage du laser qui sert de structure accélératrice aux électrons dans le cas du bétatron. La possibilité de pouvoir accélérer des électrons dans les plasmas produits par laser fut introduite en 1979 par Tajima et Dawson [164]. Dans ce travail, ils ont émis l'idée que le fort champ électrique d'une onde plasma relativiste créée par un laser intense pouvait être utilisé pour accélérer des particules à de très grandes vitesses. L'intérêt du recours aux plasmas

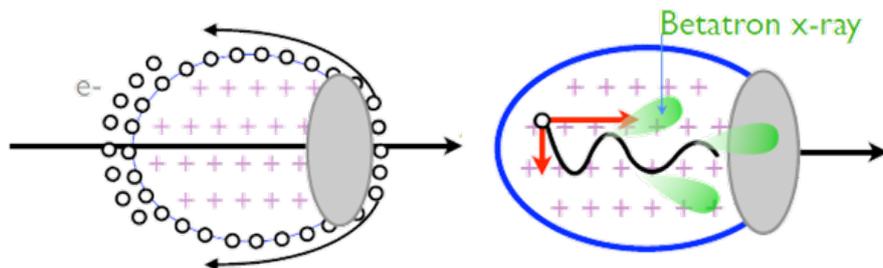


Figure 9.1 – Principe de la génération du rayonnement bétatron dans le régime de la bulle. *Gauche* : le laser en se propageant expulse les électrons devant et sur les côtés et forme une « bulle » dans son sillage qui est le siège d'un champ électrique important. *Droite* : des électrons injectés dans cette bulle sont accélérés par la composante longitudinale du champ électrique et oscillent dans le champ transverse, conduisant à l'émission d'un rayonnement X dit « bétatron ».

réside dans le fait qu'ils peuvent supporter des champs électriques beaucoup plus importants que les cavités accélératrices radiofréquences (~ 100 GV/m pour les plasmas contre ~ 10 MV/m pour les cavités RF).

Le rayonnement X bétatron se base sur l'interaction d'un laser intense ($I > 10^{18}$ W.cm $^{-2}$) avec un jet de gaz constitué principalement d'hélium et permettant d'accélérer des électrons à des vitesses relativistes. Le principe de sa génération est représenté sur la Figure 9.1. Le laser, en se propageant dans le plasma sous-dense créé après l'interaction avec le jet de gaz, expulse de sa trajectoire les électrons, tandis que les ions, plus lourds, ne sont pas impactés. Il se forme alors une cavité ionique dans le sillage du laser, c'est pourquoi on appelle ce régime le « régime de la bulle » [164].

De plus, certains électrons, qui ont été piégés à l'arrière de cette bulle, vont être accélérés à des vitesses relativistes par le champ électrique intense provoqué par la séparation de charges. A ce champ électrique longitudinal s'ajoute alors un champ électrique transverse induit par la forme sphérique de la cavité ionique. Le paquet d'électrons piégés subit donc simultanément une oscillation transversale et une accélération longitudinale, ce qui donne lieu à un rayonnement X collimaté dans le sens de propagation du laser.

Ce rayonnement X bétatron fut découvert par deux équipes en 2004. Kiselev *et al.* [165] le mirent en évidence au travers une étude numérique, et il fut observé expérimentalement pour la première fois par Rousse *et al.* [166] en 2004.

9.1.3 Caractéristiques du rayonnement bétatron

Gamme spectrale

Le spectre du rayonnement X bétatron est similaire à celui du rayonnement synchrotron où les oscillations transverses relativistes des électrons résultent elles aussi en un faisceau de photons collimatés [166]. Dans le cas du rayonnement bétatron, la distance d'accélération longitudinale des électrons est seulement de quelques microns, contre plusieurs centaines de mètres voire des kilomètres pour les synchrotrons et les X-FEL.

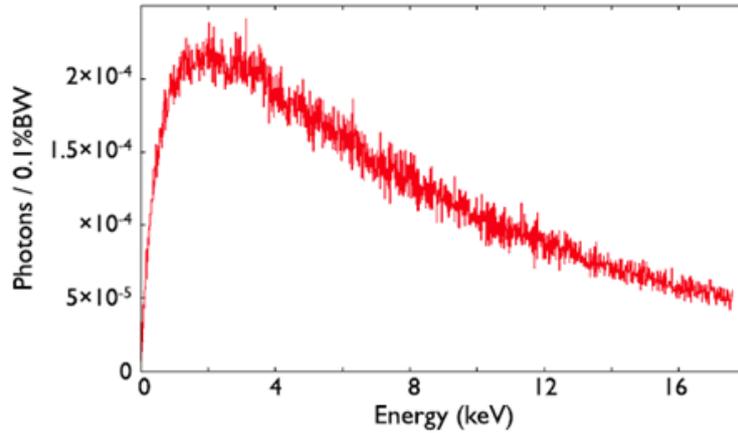


Figure 9.2 – Spectre typique du rayonnement X bétatron tel que calculé pour les conditions laser suivantes : $I_{laser} \sim 10^{19} \text{ W.cm}^{-2}$ et $n_e = 1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$. La figure est issue de [167].

De plus, les caractéristiques du rayonnement produit dépendent fortement de l'amplitude des oscillations bétatron. Lorsque celles-ci sont de grande envergure, de nombreuses harmoniques sont produites, ce qui rend un spectre large bande au niveau du rayonnement X bétatron, comme celui présenté sur la Figure 9.2. Le calcul du spectre de rayonnement X bétatron présenté sur cette figure a été effectué pour une intensité laser $I_{laser} \sim 10^{19} \text{ W.cm}^{-2}$ et une densité électronique $n_e = 1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Divergence du rayonnement bétatron

Dans le régime de la bulle, qui est celui qui nous intéresse, la divergence θ du rayonnement X bétatron peut se mettre sous la forme [167] :

$$\theta \sim \frac{K}{\gamma} \quad \text{avec} \quad K = \gamma\Psi \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v_e}{c}\right)^2}} \quad (9.1)$$

avec Ψ l'angle maximal de la trajectoire du paquet d'électrons accéléré à des vitesses relativistes.

Pour les mêmes conditions que mentionnées dans la partie précédente, la divergence du faisceau de rayonnement X bétatron a été estimée à $\sim 10 - 20 \text{ mrad}$ [168, 169].

Stabilité de la source X

La stabilité tir à tir de l'émission X bétatron est très dépendante de la manière dont les électrons sont injectés dans la bulle. Dans le régime d'autoinjection (où le gaz est composé uniquement d'hélium) où on utilise des intensités très élevées pour tenter de contraindre une partie des électrons à entrer dans la bulle, l'injection est difficile à contrôler.

Une méthode permettant d'injecter les électrons de manière contrôlée est l'injection induite par ionisation [170]. Elle nécessite l'ajout d'un dopant dans le gaz d'hélium. Ce dopant possède un numéro atomique plus grand que celui de l'hélium. C'est cette technique qui est employée au laboratoire LOA, où le laser de la salle jaune est focalisé par une parabole dans un jet de gaz constitué de 99% d'hélium et de 1% d'azote.

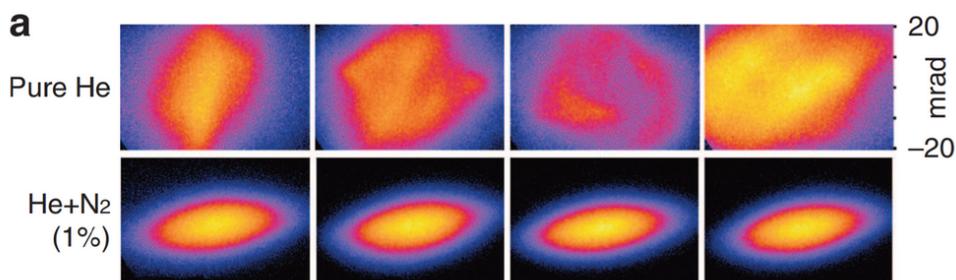


Figure 9.3 – Profils de l’émission X bétatron pour quatre tirs consécutifs avec du gaz constitué de 100% de He (ligne du haut) ou 99%He - 1%N (ligne du bas). La figure est issue de la référence [170].

Dans cette configuration, les électrons de coeur de l’azote arrachés (ici les électrons de la couche K du ^{7}N) sont libérés avec une vitesse quasi-nulle. Ces derniers stagnent alors à l’arrière de la cavité, et ceux qui reçoivent assez d’énergie peuvent être piégés.

Quand il n’y a que de l’hélium dans le gaz, tous les électrons sont arrachés avant l’impulsion laser (dans le « pied » de celle-ci), et ils sont tous dans une phase qui contribue à la bulle mais justement défavorable pour être piégés à l’intérieur de cette dernière. Lorsqu’on utilise un dopant, de nouveaux électrons peuvent être arrachés plus près du maximum de l’impulsion laser (car à des intensités laser plus élevées), et donc dans une phase différente par rapport aux autres électrons qui forment la bulle. Ils sont alors naturellement piégés dans la structure accélératrice du champ électrique dans le sillage de l’impulsion laser.

L’injection par ionisation ainsi générée se fait principalement dans la direction longitudinale, ce qui donne lieu à une injection très stable. Des profils de l’émission de rayonnement X bétatron obtenus avec un gaz constitué seulement d’hélium, et avec un mélange d’hélium et d’azote (injection par ionisation) sont présentés sur la Figure 9.3. On remarque que l’injection par ionisation donne lieu à une émission très stable pour les quatre tirs consécutifs représentés, comparé à ce qui est obtenu avec l’injection n’employant qu’un gaz d’hélium.

Durée de la source X

Notre principal attrait pour la source de rayonnement X bétatron reste sa durée ultra-courte. Sa nature sub-ps fut la première fois démontrée par des mesures de diffraction X résolues en temps sur un cristal de InSb chauffé par une impulsion de 30 fs [171]. Cette mesure (reportée sur la Figure 9.4) constitue une limite supérieure caractéristique du phénomène physique d’étude, qui est ici la transition du solide au liquide du InSb.

Dans le cadre de notre étude expérimentale réalisée au LOA, des simulations PIC (Particle In Cell) ont été effectuées. Elles ont notamment permis de déterminer la durée d’une impulsion de photons d’énergie ~ 930 eV et générés par le rayonnement bétatron. Comme on peut le voir sur la Figure 9.5, cette dernière a été estimée à 9 fs FWHM. Il a aussi été observé dans ces simulations PIC que le paquet de photons créé a une durée proche de celle du paquet d’électrons accélérés [172].

La source de rayonnement X bétatron possède par conséquent des caractéristiques propices à la réalisation de mesures d’absorption ultra-rapides : un spectre large bande qui permet de couvrir le ou les flancs d’absorption étudiés, une source stable tir-à-tir et une durée attendue de l’ordre de la femtoseconde.

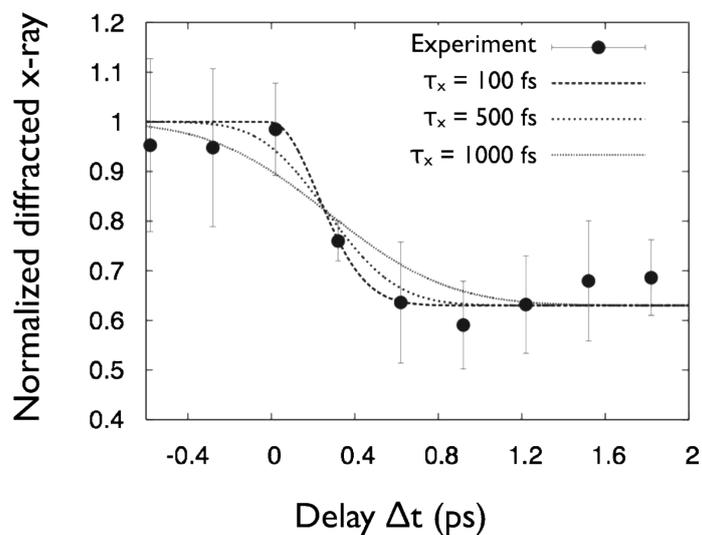


Figure 9.4 – Démonstration de la nature sub-ps du rayonnement X bêta-tron par une expérience de diffraction X résolue en temps sur le InSb [171].

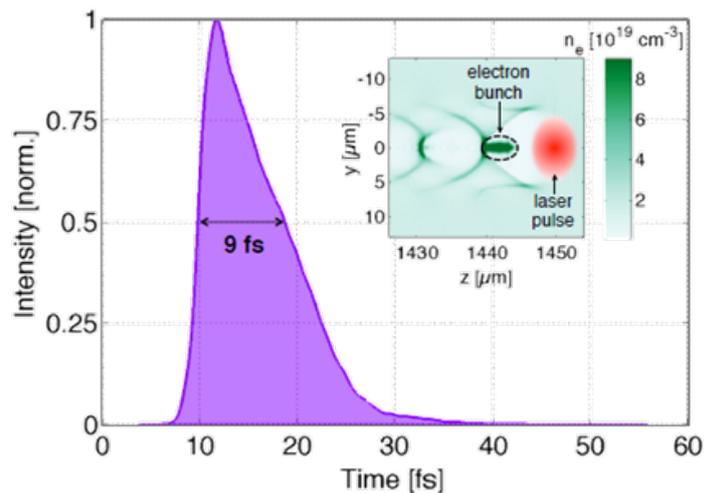


Figure 9.5 – Profil temporel de l'émission X bêta-tron pour des photons d'énergies ~ 930 eV calculé à partir d'une simulation PIC. Dans ce calcul, l'intensité laser est de $I_{laser} \sim 10^{19}$ W.cm $^{-2}$ et la densité électronique $n_e \sim 10^{19}$ cm $^{-3}$. Le mélange de gaz considéré ici est un mélange de 99% d'hélium et de 1% de N $_2$.

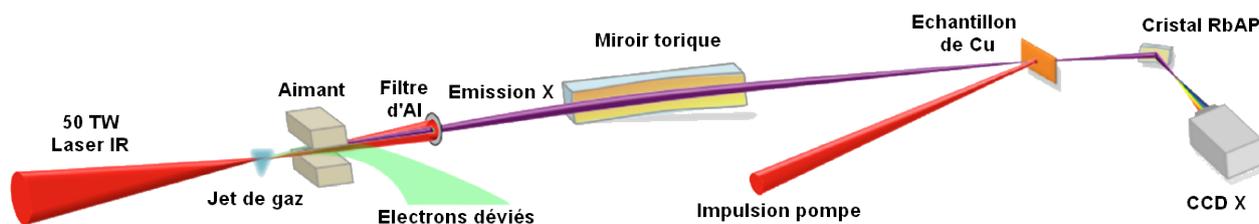


Figure 9.6 – Dispositif expérimental de l'expérience réalisée au LOA.

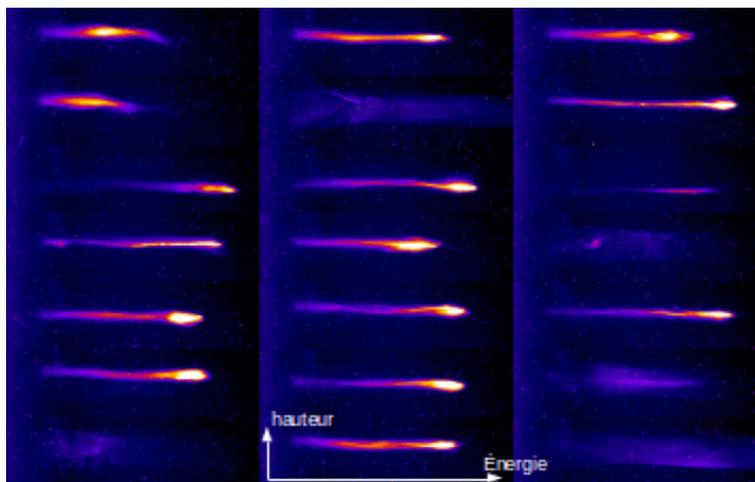


Figure 9.7 – Spectres d'électrons obtenus dans une expérience antérieure où le mélange de gaz était constitué uniquement d'hélium. Seule une caractérisation qualitative a été faite au cours de celle-ci.

9.2 Dispositif et techniques expérimentales

9.2.1 Dispositif expérimental

Le principe de l'expérience de spectroscopie XANES résolue en temps reste exactement identique à celles réalisées au CELIA. Les différences principales restent la source de rayonnement X et sa focalisation sur l'échantillon, ainsi que les enceintes et contraintes expérimentales qui nécessitent l'adaptation des éléments optiques par rapport à ceux utilisés au CELIA. Le dispositif expérimental mis en oeuvre au LOA pour cette nouvelle expérience de spectroscopie XANES est présenté sur la Figure 9.6. On reconnaît sur cette figure le schéma pompe-sonde, où l'impulsion sonde génère le rayonnement X bétatron, et l'impulsion de chauffage ultra-courte vient chauffer l'échantillon de cuivre de 80 nm.

Le rayonnement bétatron généré au niveau du jet de gaz engendre la création d'électrons très énergétiques. Un aimant a été implémenté après le jet de gaz pour les dévier afin de s'affranchir de tout problème de fluorescence sur le miroir torique, mais aussi pour les diriger vers un écran LANEX qui permet de les caractériser. Des spectres obtenus par ce diagnostic sont présentés sur la Figure 9.7. Aucune analyse quantitative de ces spectres n'a été faite durant l'expérience, mais un aperçu visuel de leurs formes et de leurs intensités est essentielle pour faciliter l'optimisation de l'émission X. Ils ont donc été mis à contribution durant les phases d'ajustement des paramètres qui gouvernent l'interaction entre l'impulsion sonde et le jet de gaz.

Les paramètres d'ajustement en question sont la pression du mélange de gaz, la durée de l'impulsion sonde ou encore la position relative du point focal et de la buse super-sonique.

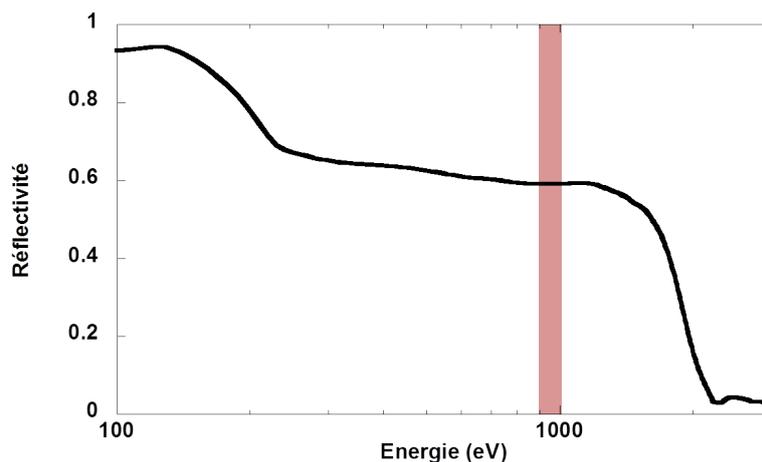


Figure 9.8 – Réflectivité du miroir torique d’or à 2° d’incidence. L’échelle en abscisse est une échelle logarithmique. Le rectangle rouge représente notre gamme spectrale d’étude près des flancs d’absorption $L3$ et $L2$ du cuivre. Les données de réflectivité sont issues de la base de données CXRO [108].

Aucune étude de l’influence de ces paramètres sur le nombre de photons créés n’est reportée ici. Ces phases d’optimisation et de contrôle de l’émission X ont été assurées tout au long de l’expérience par nos collègues du LOA.

Il est de plus nécessaire de stopper la propagation de l’impulsion sonde très intense car elle se co-propage avec l’émission X bétatron qu’elle génère. Un filtre de 460 nm d’aluminium a été installé sur le chemin optique à cette fin.

Nous avons vu que le rayonnement bétatron avait une divergence de 10 - 20 mrad. Il faut alors être en mesure de collecter cette émission X pour pouvoir ensuite la focaliser sur l’échantillon de cuivre. Pour cela, nous nous sommes servis d’un miroir torique en or de dimensions $300 \times 20 \text{ mm}^2$ placé à 2° d’incidence. La réflectivité d’un tel miroir est présentée sur la Figure 9.8. On remarque que celle-ci est relativement plate dans notre région d’étude qui couvre la zone de $\sim 900 - 1000 \text{ eV}$ (représentée sur la figure par le rectangle rouge). On note aussi que la transmission devient nulle à partir de 2 keV. Comme nous n’avons pas placé de filtre après ce miroir torique pour couper le spectre de photons aux plus hautes énergies, le spectre de photons focalisés sur l’échantillon couvre une gamme de $\sim 0,3$ à 2 keV (les faibles énergies sont coupées du fait de la présence du filtre de 460 nm d’aluminium).

Le porte-échantillon et les échantillons de cuivre sont les mêmes que ceux utilisés dans les expériences du CELIA.

Le cristal de RbAP qui constitue le spectromètre est quelque peu différent de celui dont nous nous sommes servis au CELIA puisqu’il est courbé à la fois dans la dimension spectrale et dans la dimension spatiale. Cette courbure dans la dimension spatiale permet de refocaliser le signal collecté sur une ligne focale. Elle est nécessaire en vue d’obtenir un nombre suffisant de photons par pixel sur la caméra CCD X puisque la source bétatron est moins émissive que celle du CELIA en photons/eV dans notre gamme spectrale d’étude.

Le filtre placé devant la caméra CCD X (qui est aussi une CCD X PI-MTE comme au CELIA) est cette fois composé de 500 nm d’aluminium et de 100 nm de parylène-N (C_8H_8), ce qui rend un facteur de transmission $\sim 0,8$ dans notre gamme spectrale.

Trois enceintes de ~ 1 mètre de diamètre chacune ont été installées sur la ligne « ZITA » de la salle jaune pour accueillir le dispositif expérimental pompe-sonde présenté ci-dessus.

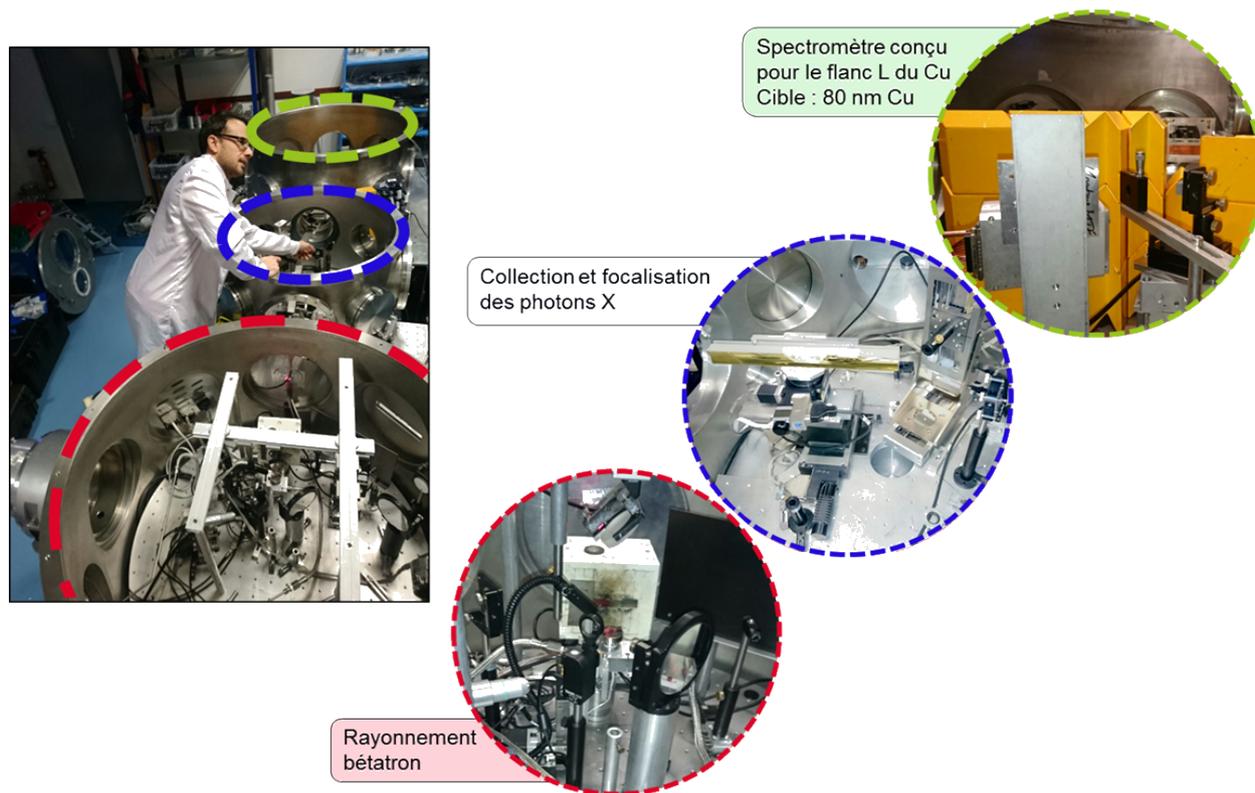


Figure 9.9 – Photographies de l'installation expérimentale dans la Salle Jaune du LOA. Les détails sur les éléments présents à l'intérieur des trois enceintes sont donnés dans le texte.

Elles sont montrées sur la Figure 9.9.

La première enceinte (pointillés rouges) est celle où le rayonnement bêta-tron est créé. L'impulsion sonde ultra-intense (1 J/30 fs/ 810 nm) est focalisée dans le jet de gaz contenant 99% d'hélium et 1 % d'azote et donne lieu à deux faisceaux ultra-courts collimatés : un faisceaux d'électrons très énergétiques (déviés par l'aimant) et un faisceau de photons.

La seconde enceinte expérimentale (pointillés bleus) est dédiée à la collection des photons émis et à leur focalisation sur l'échantillon de cuivre placé dans la troisième enceinte. Cette action est assurée par le miroir torique en or. C'est aussi dans cette enceinte que se trouve le filtre de 460 nm d'aluminium qui bloque la propagation de l'impulsion sonde. Le miroir sphérique utilisé pour focaliser l'impulsion pompe sur l'échantillon est situé dans un tube entre la 2^{ème} et la 3^{ème} enceinte. Afin d'obtenir un chauffage uniforme sur une surface plus grande que la zone sondée, on image avec ce miroir dans le plan de l'échantillon un diaphragme ($\phi = 10$ mm) situé à 7 mètres de ce dernier.

Enfin, la troisième enceinte (pointillés verts) est celle qui contient à la fois l'échantillon de 80 nm de cuivre et le spectromètre comprenant le cristal courbé dans les deux dimensions et la caméra CCD X. Une fente motorisée a été mise en place entre le cristal et la caméra CCD X pour limiter le niveau de bruit provenant de la fluorescence du cristal. Un mur de plomb a aussi été installé (assemblage de briques jaunes visible sur la Figure 9.9) dans cette enceinte pour protéger la CCD du bruit des photons X très durs induits par les électrons relativistes et diffusés dans toutes les directions.

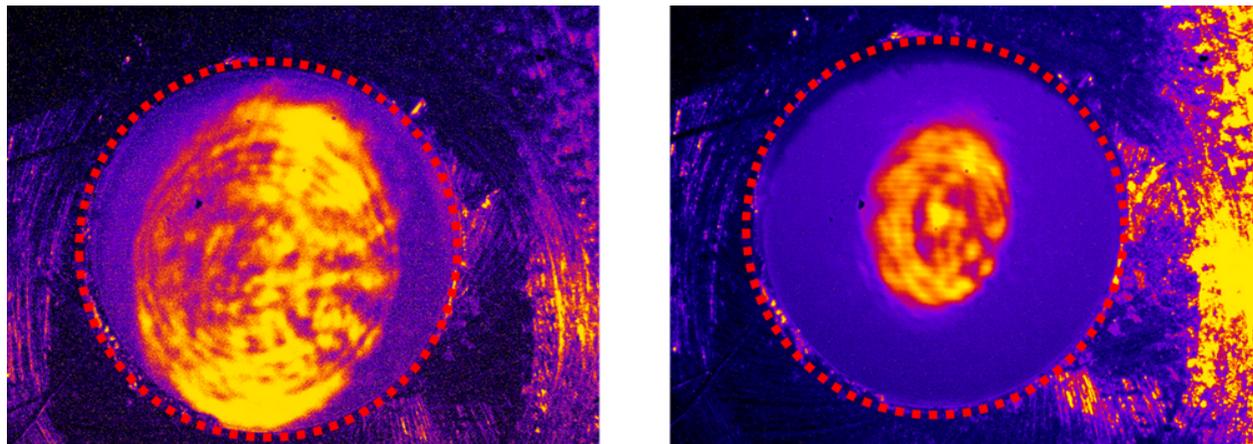


Figure 9.10 – Alignement des impulsions sonde et pompe au niveau du trou du porte-échantillon (matérialisé par le cercle en pointillés rouges).

9.2.2 Superposition spatiale

De manière similaire aux expériences réalisées au [CELIA](#), un contrôle permanent et très précis de la superposition spatiale et de la synchronisation temporelle des impulsions pompe et sonde a été nécessaire durant cette expérience au [LOA](#).

Un système d'imagerie du plan focal de l'échantillon a été installé pour contrôler la superposition spatiale tout au long de l'expérience.

Chaque jour et à chaque changement d'échantillon, nous avons réalisé un balayage du trou présent au centre du porte-échantillon (introduit au chapitre 4) avec les photons X, ce qui permet de caractériser finement la position de cette impulsion X ultra-courte sur l'échantillon. Une fois cette position définie, on utilise l'imagerie pour fixer visuellement l'impulsion pompe au centre de ce trou. On obtient alors deux impulsions sonde et pompe superposées spatialement. Deux images obtenues par ce système d'imagerie sont représentées sur la Figure 9.10. On y recense deux tailles d'impulsions pompe, car nous avons réduit la taille de celle-ci sur l'échantillon (en bougeant le miroir sphérique) en fin d'expérience pour enregistrer des spectres [XANES](#) à des fluences de chauffage très élevées.

9.2.3 Synchronisation temporelle

Nous nous assurons que les deux impulsions pompe et sonde sont synchronisées temporellement par l'obtention de franges d'interférences. Pour ce faire, l'échantillon de cuivre est retiré et est remplacé par une caméra. Le filtre d'aluminium présent avant le miroir torique est lui aussi retiré, ce qui implique de travailler à une faible énergie laser pour ne pas abîmer les optiques. La synchronisation des deux impulsions lasers est ainsi effectuée dans le plan de l'échantillon. On suppose de plus que les photons X sont synchrones avec l'impulsion sonde après réflexion sur le miroir torique. Il reste ensuite à trouver la position de la ligne à retard donnant lieu à l'apparition de franges pour satisfaire la synchronisation temporelle.

9.2.4 Détermination des fluences de chauffage

Nous n'avons pas réalisé de mesures de taux d'absorption laser de nos échantillons de cuivre dans cette expérience. Le dispositif étant différent de celui du [CELIA](#), notamment

$E_{\text{incidente}} \text{ (mJ)}$	4,78	2,34	2,53	25,5	18,62	10,88
$\text{Dimensions chauff. (mm}^2\text{)}$	0,82×1	0,58×0,77	0,42×0,58	0,43×0,65	0,58×0,77	0,43×0,58
$\text{Fluence incidente (J/cm}^2\text{)}$	0,74	0,672	1,76	11,60	5,34	5,62

Tableau 9.1 – Résumé des différentes configurations de l’impulsion de chauffage au niveau de l’échantillon de cuivre et estimations des fluences résultantes.

vis-à-vis de l’angle d’incidence de l’impulsion pompe sur l’échantillon (incidence normale au LOA contre 30° au CELIA), il est très probable que les valeurs de l’absorption ne soient pas égales sur les deux installations.

De plus, nous avons pu mesurer l’énergie de l’impulsion pompe seulement à un endroit sur le chemin optique durant l’expérience au LOA. C’est au niveau de l’entrée de la première enceinte et à l’air que nous avons pu placer un joulemètre afin de caractériser l’énergie de l’impulsion pompe. Nous n’avons par conséquent pas été en mesure de déterminer précisément les pertes engendrées par les éléments optiques présents sur tout le chemin optique de ce point jusqu’à l’échantillon. Nous pouvons néanmoins tenter de l’estimer : six miroirs avec un revêtement en argent (cinq à 45° d’incidence et un en incidence normale) et deux miroirs avec un revêtement en aluminium (45° d’incidence) se trouvent sur ce trajet. A partir des valeurs de leurs réflectivités à $\lambda = 800 \text{ nm}$, la transmission totale de ces éléments optiques a été évaluée à $\sim 50\%$.

Pour faire varier la valeur de l’énergie de l’impulsion pompe sur l’échantillon, nous avons utilisé une lame demi-onde $\lambda/2$ suivie d’un polariseur. Elle est calibrée de façon à donner une atténuation $\propto 10^{-n}$ suivant les valeurs de n que l’on choisit. Tout au long de l’expérience, nous avons utilisé cette lame à des valeurs de n comprises entre 0 et 0,9, ce qui correspond à des atténuations de l’énergie allant de 0% à $\sim 87\%$. Nous avons pu vérifier à travers nos mesures que la calibration de la lame était correcte, c’est-à-dire que les taux d’atténuation de la lame étaient cohérents avec les valeurs de n choisies. De plus, un diaphragme permettant d’adapter la taille du faisceau de chauffage sur l’échantillon a été installé. Il est à noter que lorsque l’impulsion de chauffage est plus petite, il faut être d’autant plus vigilant quant au respect de la superposition spatiale. En effet, il faut s’assurer de sonder une zone de l’échantillon qui a été effectivement chauffée. C’est notamment la taille de l’impulsion sonde sur l’échantillon qui limite la taille la plus petite de l’impulsion pompe pouvant être mise en oeuvre.

Les dimensions de la source de rayonnement X au niveau de l’échantillon de cuivre ont été mesurées par balayage du trou du porte-échantillon à $300 \times 200 \mu\text{m}^2$. Pour la plus grande ouverture de ce diaphragme ($\phi = 10 \text{ mm}$), la taille du faisceau de chauffage sur l’échantillon est \sim de $0,8 \times 1,00 \text{ mm}^2$. Elle n’est plus que de $\sim 0,42 \times 0,58 \text{ mm}^2$ pour la plus petite ouverture, ce qui se rapproche fortement de la taille de la source de rayonnement X sur l’échantillon. Les différentes conditions de chauffage de l’échantillon explorées lors de cette expérience au LOA sont répertoriées dans le Tableau 9.1. On utilise les images du type de celles présentées sur la Figure 9.10 pour déterminer les dimensions de l’impulsion de chauffage et ainsi en déduire les fluences. On rappelle ici que les fluences les plus élevées ont été obtenues en déplaçant le miroir sphérique qui permet de focaliser l’impulsion pompe sur l’échantillon.

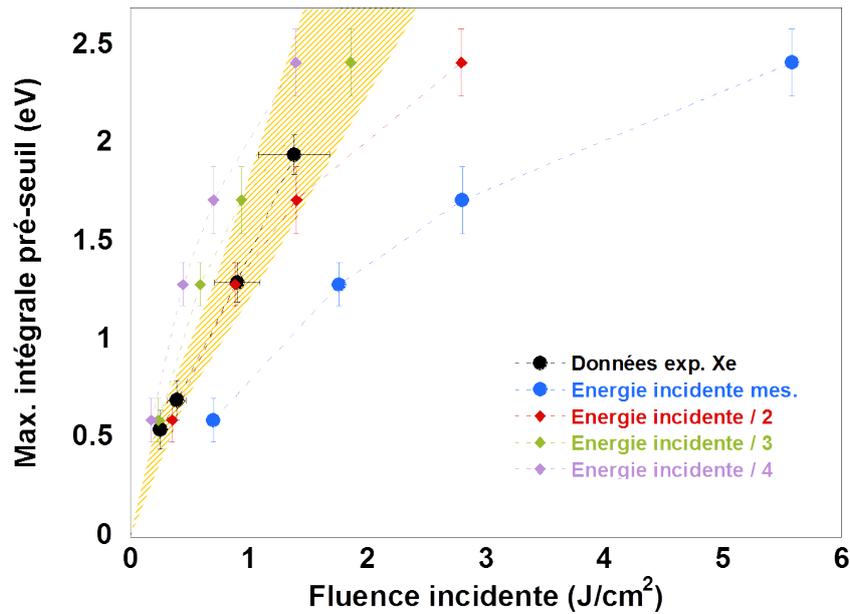


Figure 9.11 – Comparaison des intégrales des pré-seuils pour un délai pompe-sonde $\sim + 5$ ps en fonction des fluences incidentes déterminées par les mesures d'énergies. Il est à noter ici que pour une même fluence, on s'attend à une valeur plus faible pour les données de l'expérience du CELIA du fait d'une moins bonne résolution temporelle.

Dans ce tableau, l'énergie incidente sur l'échantillon est estimée à partir de l'ouverture du diaphragme et de la valeur de l'énergie mesurée en entrée de la première enceinte. Ces valeurs sont forcément surestimées, puisqu'il y a environ une dizaine d'éléments optiques de ce point de mesure jusqu'à l'échantillon de cuivre. Il en va de même pour les estimations des fluences incidentes sur l'échantillon.

Pour tenter d'avoir un ordre d'idée du facteur de correction à apporter à nos valeurs de fluences incidentes surestimées, nous avons comparé des valeurs maximales d'intégrales de pré-seuil obtenues dans cette expérience et dans les expériences au CELIA où la fluence était bien caractérisée. Cette analyse est présentée sur la Figure 9.11.

Sur cette figure, les données de l'expérience du CELIA sont représentées par les points noirs. Les fluences incidentes explorées dans cette dernière s'étendent de $\sim 0,5$ à $1,5$ $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. La zone orange correspond aux valeurs maximales des pré-seuils mesurées et tenant compte des barres d'erreur. C'est dans cette zone que nous souhaitons recalibrer nos données. Les valeurs d'intégrales maximales des pré-seuils issus de séries de spectres XANES obtenus au LOA et pour une fluence incidente non corrigée (comme présentée dans le Tableau 9.1) correspondent aux points bleus de la figure. Il apparaît clairement que les fluences incidentes estimées à partir de l'énergie mesurée à l'entrée de la première enceinte semblent trop importantes. En considérant des énergies incidentes plus faibles (points rouges, verts et roses), on remarque que les données obtenues au LOA sont cohérentes avec celles issues de l'expérience du CELIA pour des énergies incidentes 2 à 3 fois plus faibles que celles que nous avons mesurées. Ce facteur est aussi représentatif des différences au niveau du taux d'absorption laser, qui est plus faible à une incidence de chauffage de 0° (comme ici au LOA) qu'à 30° (comme au CELIA).

Cette analyse reste indicative et n'a pas été mise à profit pour l'interprétation des données expérimentales de cette expérience effectuée avec le rayonnement X bétatron.

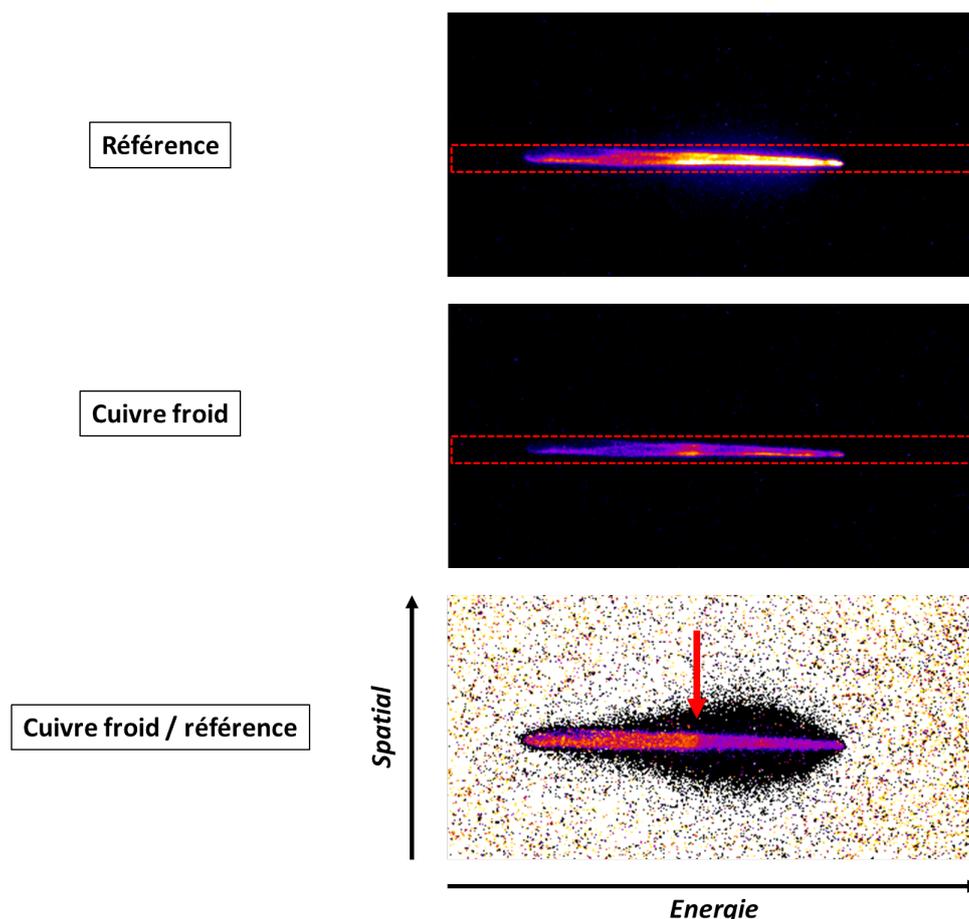


Figure 9.12 – Spectres obtenus sur la caméra CCD X dans le cas de spectres de référence et avec un échantillon de cuivre (non chauffé). Le flanc $L3$ apparaît sur la division des images présentée en bas (flèche rouge).

9.3 Résultats expérimentaux

9.3.1 Caractérisation des spectres de référence

Comme nous l'avons mentionné au chapitre 4, plusieurs facteurs sont à considérer pour convertir le nombre de photons détectés sur la caméra CCD X en nombre de photons émis par la source de rayonnement bêta-tron.

Ici, la caméra CCD X est la même que celle utilisée au [CELIA](#) : elle a la même efficacité quantique ($\sim 0,80$) et un gain de 2. Le filtre présent devant la caméra est différent et présente une transmission $T = 0,81$ sur la gamme 900 - 1000 eV.

De plus, la collection des photons par le cristal est caractéristique de ses deux rayons de courbures sagittal (dimension spatiale) $R_{sag} = 85$ mm et tangentiel (dimension spectrale) $R_{tan} = 200$ mm. Ces courbures correspondent à des angles $\theta_{sag} = 10$ mrad et $\theta_{tan} = 0,1$ mrad donnant un angle solide de collection du cristal égal à $\Omega_{cristal} = 1.10^{-6}$ sr.

Quelques acquisitions obtenues sur la caméra CCD X sont présentées sur la Figure 9.12 dans le cas de spectres de référence et avec un échantillon de cuivre froid. Les spectres présentent systématiquement des photons de hautes énergies (X durs) générés par les électrons très énergétiques lors de la génération du rayonnement bêta-tron. Ces photons sont visuel-

lement repérables sur les acquisitions puisqu'ils apparaissent comme des points blancs très localisés du fait de leur différence d'intensité avec le signal que nous voulons étudier.

Une grande partie de ces photons, qui engendrent un bruit supplémentaire, a dans un premier temps été bloquée grâce au mur de plomb installé dans la troisième enceinte expérimentale. Les X durs restant sont ensuite supprimés de manière numérique au cours de l'analyse, et ce assez facilement du fait de la facilité de leur identification. Sur la Figure 9.12, les spectres ont tous été corrigés du point de vue de ces photons de hautes énergies.

Deux spectres enregistrés sans (figure du haut) et avec échantillon (figure du milieu) sont montrés sur la Figure 9.12. Bien que les échelles d'intensité soient identiques, il n'est pas facile de discerner le flanc d'absorption $L3$ du cuivre sur le spectre avec échantillon (noté « cuivre froid » sur la figure). La position de ce flanc est beaucoup plus évidente si on considère la division de ce spectre par le spectre de référence sans échantillon. En effet, on distingue bien à travers cette division (figure du bas) la chute nette de la transmission à peu près au centre du spectre.

Pour obtenir les spectres d'émission X, on sélectionne ensuite une zone de 15 pixels dans la dimension spatiale (direction verticale) autour du spectre, et le long de laquelle on effectue une intégration. Cette zone est repérée par un cadre rouge sur la Figure 9.12. La valeur du fond résiduel est estimée sur quelques dizaines de pixels dans une zone où il n'est pas censé y avoir de signal. Les spectres ainsi extraits des acquisitions comme présentées sur la Figure 9.12 font l'objet de la Figure 9.13.

9.3.2 Calibration spectrale

La calibration spectrale a été effectuée en utilisant un échantillon de cuivre et en se servant de la position des flancs d'absorption $L3$ et $L2$. Ces flancs d'absorption $L3$ et $L2$ apparaissent clairement sur la Figure 9.13 où sont représentés un spectre de référence, caractéristique de l'émission X, et un spectre enregistré en présence d'un échantillon de cuivre sur le chemin optique de l'impulsion sonde. La dispersion estimée à partir de cette phase de calibration spectrale est de 2,9 pixels/eV.

Le nombre de photons détectés par tir dans notre gamme spectrale autour des flancs d'absorption $L3$ et $L2$ du cuivre implique une accumulation de plusieurs centaines de tirs dans l'optique d'obtenir des spectres XANES exploitables. Avec un échantillon de cuivre, on peut voir sur la Figure 9.13 que ~ 30 photons/tir/eV sont détectés au niveau du flanc $L3$ à 930 eV. Cette valeur est du même ordre de grandeur que pour les expériences réalisées au CELIA, bien que la source bétatron soit moins émissive. C'est la courbure du cristal dans la dimension spatiale qui permet une collection des photons plus importante pour cette expérience au LOA. Les spectres présentés dans la suite de ce chapitre ont tous été accumulés sur 400 tirs.

9.4 Spectre XANES du cuivre froid

Le spectre d'absorption XANES du cuivre froid obtenu au LOA n'est pas rigoureusement semblable à celui qui a été enregistré au CELIA et qui a été reproduit par les simulations de dynamique moléculaire quantique. Ces trois spectres sont montrés sur la Figure 9.14.

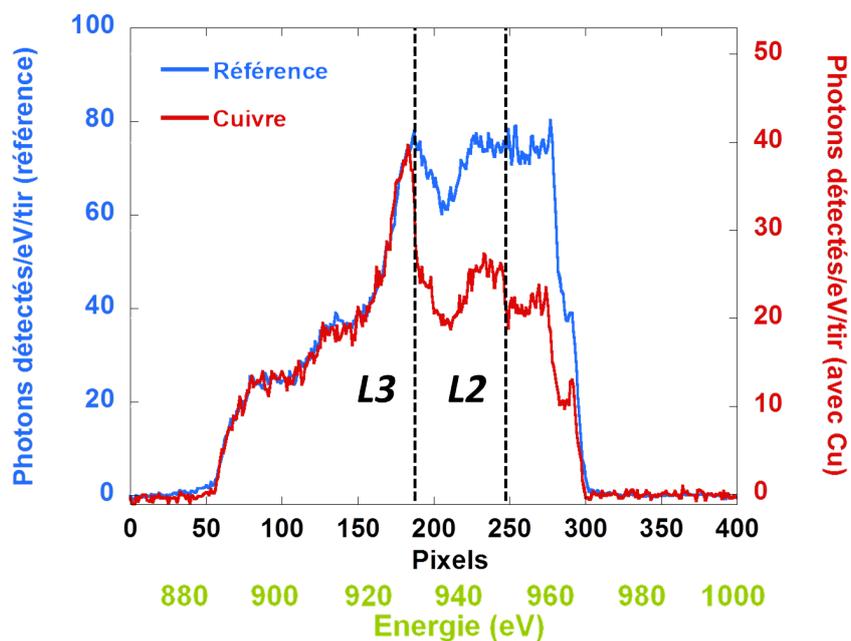


Figure 9.13 – Spectres de référence et avec un échantillon de cuivre froid après intégration dans la dimension spatiale des images de la CCD X. Les spectres ont été obtenus après accumulation sur 100 tirs.

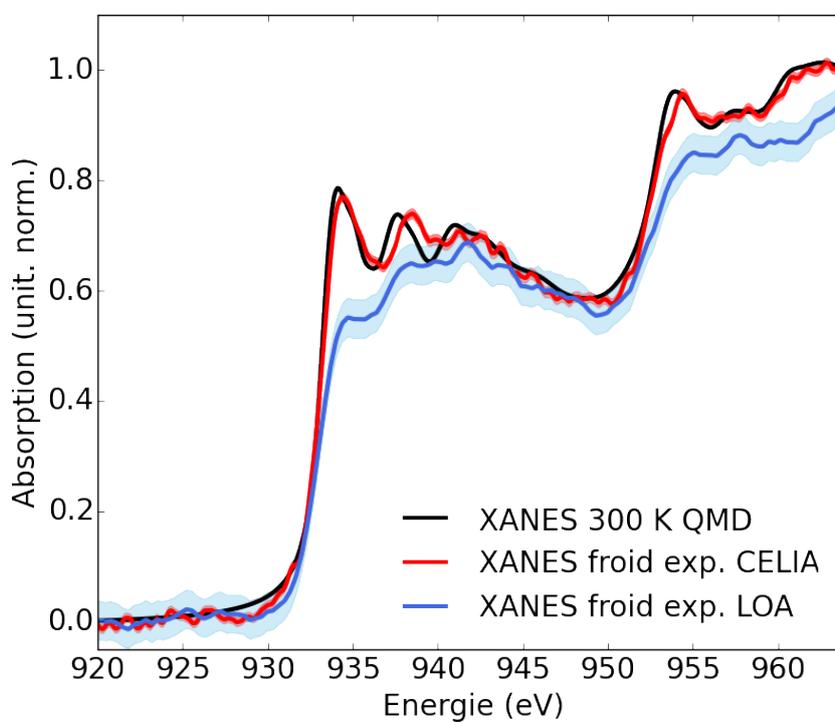


Figure 9.14 – Comparaison entre les spectres XANES froids du CELIA, calculé par la QMD et obtenu au LOA.

A première vue, il semblerait qu'il manque la première structure post-seuil que nous avons observée au CELIA et par les simulations de QMD aux flancs $L3$ et $L2$ du cuivre. L'absorption après le flanc $L2$ semble aussi être plus faible dans le cas du spectre obtenu au LOA.

Nous avons donc tenté de comprendre pourquoi une telle différence était apparue. Les hypothèses que nous avons considérées sont exposées dans les paragraphes suivants.

9.4.1 Différences avec le CELIA dans le dispositif expérimental

Afin d'écartier toute différence issue directement de la nature de l'échantillon (par exemple un phénomène d'oxydation du cuivre), nous avons mesuré au CELIA l'absorption d'échantillons utilisés durant l'expérience du LOA. Les spectres XANES ainsi obtenus ont montré des résultats semblables à ce que l'on avait déjà observé au CELIA, c'est-à-dire un spectre avec toutes les structures post-seuil et similaire aux simulations de QMD. La différence observée sur les spectres XANES froids entre le CELIA et le LOA n'est par conséquent pas due à la nature de l'échantillon, mais est bien intrinsèque au dispositif expérimental du LOA.

Par ailleurs, la calibration spectrale a été caractérisée en utilisant seulement les flancs $L3$ et $L2$ du cuivre dont les énergies sont respectivement tabulées à 932,5 et 952,5 eV. Cela nous a aussi permis d'en déduire la dispersion associée. Au CELIA, nous avons en plus mis à profit les raies d'émission issues de l'émission X de la source elle-même pour affiner cette calibration spectrale. Ce n'est pas réalisable avec le rayonnement bétatron, puisque le spectre d'émission X est composé d'une multitude d'harmoniques qui finalement se superposent. Il en résulte un spectre plat et continu dont aucune structure particulière d'énergie identifiable ne ressort. Par conséquent, nous ne sommes pas à l'abri d'une potentielle imprécision sur notre calibration spectrale et sur la dispersion estimées, notamment si jamais un phénomène non observé au CELIA influe sur l'absorption.

Les différences majeures entre les deux dispositifs expérimentaux du CELIA et du LOA sont les suivantes :

- le cristal de RbAP qui est ici courbé dans les deux dimensions. La réflectivité intégrée a été testée au CEA et montre des résultats cohérents avec ce qui a été annoncé par le constructeur, mais les deux courbures spectrale et spatiale peuvent peut-être conduire à une dégradation de la résolution spectrale. Nous avons aussi considéré un potentiel effet d'aberration rendant une réponse instrumentale au rayonnement incident monochromatique dissymétrique au niveau du spectromètre ;
- l'utilisation d'un miroir torique pour collecter les photons et les focaliser sur l'échantillon de cuivre. Ce genre d'optique étant difficile à aligner, on peut supposer que des problèmes d'alignement aient eu lieu à ce niveau. Nous avons ainsi calculé la tache de la source de rayonnement par un calcul de tracé de rayons et nous l'avons comparée à une image enregistrée avec la caméra CCD X au point focal de ce miroir torique. Les deux images rendues étant identiques, nous avons pu écarter cette hypothèse ;

- la source de rayonnement X, qui couvre dans le cas du **LOA** une gamme plus large (de 0,3 à 2 keV après le miroir torique) et qui est sensiblement plus courte (d'un facteur $\sim 10^2$ - 10^3) que celles mises en oeuvre au **CELIA**. Bien que le nombre de photons détectés par le spectromètre dans notre gamme spectrale soit du même ordre de grandeur qu'au **CELIA**, la durée considérablement plus courte de l'émission X du **LOA** peut donner lieu à des intensités de photons sur échantillon beaucoup plus importantes.

On présente ci-après les phénomènes physiques que nous avons considérés plus en détail en se basant sur ces différences entre le **CELIA** et le **LOA**.

9.4.2 Fluorescence $L\alpha$ et $L\beta$?

Nous nous sommes dans un premier temps intéressés à un éventuel phénomène de fluorescence pouvant se produire au voisinage des flancs d'absorption $L3$ et $L2$ du cuivre. La fluorescence donnant lieu à l'émission d'un photon, cela aurait tendance à diminuer l'absorption caractérisée lors du processus du sonde, ce que nous avons observé sur le spectre du **LOA** au niveau des flancs d'absorption.

Comme nous l'avons vu précédemment, le spectre d'émission X bêtatron qui arrive sur l'échantillon est large bande et s'étend de 0,3 à 2 keV. Ainsi, les photons ayant une énergie supérieure à celle des flancs d'absorption $L3$ et $L2$ (> 950 eV) peuvent contribuer à la création de lacunes électroniques en couche interne L . La désexcitation de ces états peut ensuite mener à un phénomène de fluorescence donnant lieu à des raies d'émission $L\alpha$ ($3d \rightarrow 2p^{3/2}$) et $L\beta$ ($3d \rightarrow 2p^{1/2}$).

Afin de faire apparaître ces raies d'émission, nous avons effectué la différence entre les spectres **XANES** froids du **CELIA** et du **LOA**. Le résultat de cette soustraction de spectres est présenté sur la Figure 9.15.

On observe bien deux profils ressemblant à des profils de raies et à des énergies proches des flancs d'absorption $L3$ et $L2$. Des ajustements par des fonctions gaussiennes rendent des profils centrés à des énergies de 934,3 et 953,7 eV. Ces énergies ne peuvent correspondre à un phénomène de fluorescence car celui-ci est représentatif de transitions entre des états liés, et le fait que ces baisses d'absorptions soient localisées à des énergies supérieures à celles des flancs d'absorption (et donc au delà de la limite des états liés) n'est pas cohérent. En effet, les valeurs tabulées des énergies raies de fluorescence $L\alpha$ et $L\beta$ sont respectivement 929,7 eV et 949,8 eV.

Nous avons par conséquent conclu que la différence des spectres du **CELIA** et du **LOA** n'était pas dû au phénomène de fluorescence.

9.4.3 Réponse dissymétrique du spectromètre ?

Un problème d'aberration pourrait engendrer une fonction de réponse dissymétrique du spectromètre (du fait de la courbure du cristal) se répercutant sur le flanc d'absorption du cuivre dans le cas de mesures faites avec un échantillon. Aucun impact ne serait attendu dans le cas de mesures d'un spectre plat comme c'est le cas pour les séries de références effectuées sans échantillon de cuivre.

De la même manière que pour qualifier la tache de la source d'émission X à la sortie du miroir torique, un programme de tracé de rayons a été utilisé pour qualifier l'effet d'une réponse

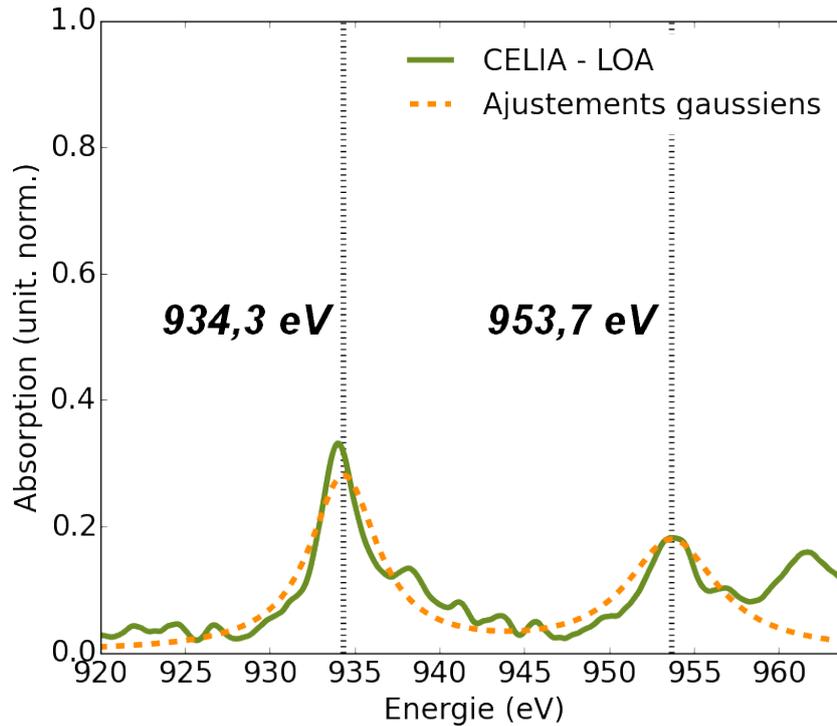


Figure 9.15 – Soustraction des spectres XANES froids expérimentaux du CELIA et du LOA.

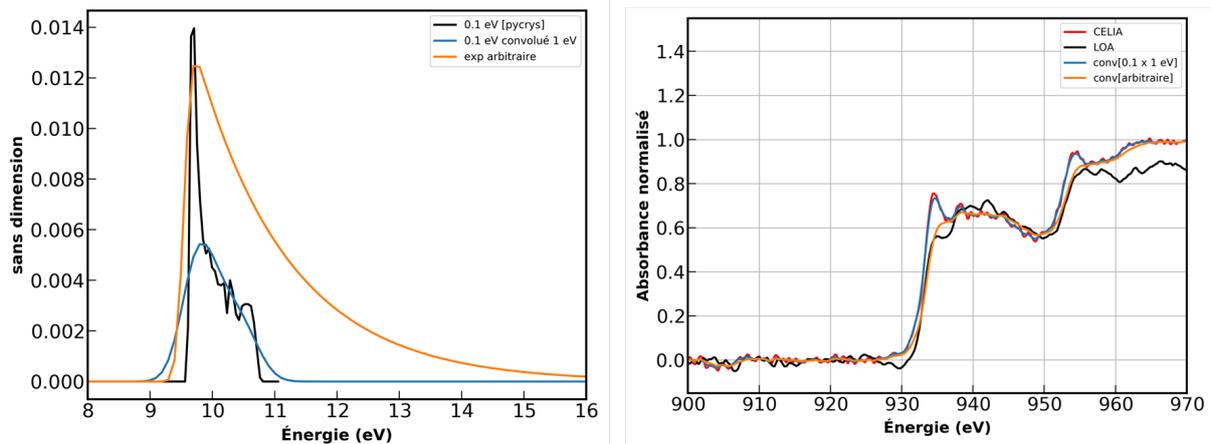


Figure 9.16 – Fonctions de réponse du spectromètre calculées par un programme de tracé de rayons, et application de ces dernières au spectre froid expérimental du CELIA.

dissymétrique du spectromètre sur le spectre XANES. Dans nos conditions expérimentales, l'impact d'une telle fonction de réponse sur le spectre du CELIA n'engendre qu'une petite différence sur le spectre. C'est ce qui est illustré sur la Figure 9.16.

Dans ces calculs, une source X ponctuelle de 0,1 eV de large a été considérée. Cette valeur de 0,1 eV a été choisie car elle est beaucoup plus petite que la résolution intrinsèque du cristal de 1 eV et permet de bien visualiser l'effet géométrique de la courbure du cristal. Le programme de tracé de rayons a ensuite été utilisé pour simuler le trajet de cette source X ponctuelle arrivant sur le cristal courbé jusqu'au plan de la caméra CCD. On peut ainsi caractériser la distribution spatiale arrivant dans le plan de la caméra CCD et la convertir

ensuite en distribution spectrale en utilisant la dispersion estimée dans la partie 9.3.2 traitant de la calibration spectrale.

Sur la figure sont présentées à gauche trois distributions spectrales ainsi calculées : parmi celles-ci on retrouve le résultat donné par le programme de tracé de rayon en noir et la même fonction convoluée par une fonction de 1 eV (résolution intrinsèque du cristal) en bleu. Cette fonction convoluée et appliquée au spectre d'absorption obtenu au CELIA est présentée à droite de cette même figure.

Pour que cette supposition soit en mesure de donner lieu à un spectre proche du LOA, il est nécessaire de considérer une fonction de réponse beaucoup plus large comme celle représentée en orange à gauche de la figure. Nous avons donc aussi écarté cette hypothèse pour justifier la différence du spectre du LOA.

9.4.4 Résolution spectrale moins bonne ?

Le dimensionnement de l'expérience du LOA et notamment le choix du spectromètre ont été pensés pour atteindre une résolution spectrale proche de 1 eV. Malgré ces considérations, et toutes les précautions prises pour garantir le meilleur alignement du laser avec l'ensemble des éléments optiques, il n'est pas exclu que notre résolution spectrale ne soit pas altérée par rapport aux estimations théoriques. Beaucoup de facteurs peuvent entrer en jeu, par exemple la qualité du cristal (courbé spectralement et spatialement) et de ses plans atomiques, un mauvais alignement au niveau du miroir torique déjà mentionné plus haut, ou encore un effet combiné de plusieurs de ces contributions.

Nous pouvons caractériser l'effet d'une résolution spectrale dégradée par convolution d'un spectre XANES ayant une excellente résolution spectrale. C'est le cas du spectre expérimental XANES aux flancs $L3$ et $L2$ du cuivre et obtenu au synchrotron de l'ESRF. Sur cette installation, la spectroscopie d'absorption est une thématique très développée et abondamment exploitée, et les spectromètres sont de très grande qualité. On peut alors se servir de ce spectre du cuivre froid comme référence pour tenter de déterminer plus précisément notre résolution spectrale. Le spectre XANES du cuivre froid obtenu sur synchrotron et quelques convolutions qui lui ont été appliquées sont présentées sur la Figure 9.17.

La convolution du spectre obtenu sur synchrotron par une fonction gaussienne de largeur 0,7 eV (courbe orange en pointillés) reproduit très bien le spectre expérimental XANES du cuivre froid du CELIA. Pour retrouver un spectre qui s'apparente au spectre expérimental du LOA, il faut choisir une largeur de 1,5 eV (courbe noire en pointillés). Les pentes des flancs d'absorption $L3$ et $L2$ sont alors bien reproduites, mais ce n'est pas le cas au niveau de l'absorption juste après le flanc $L3$. En effet, il semblerait que le spectre expérimental du LOA soit quelque peu structuré après le flanc $L3$ (beaucoup moins qu'au CELIA). Une convolution par une fonction gaussienne de largeur 1,5 eV ne peut restituer de telles structures et a plutôt tendance à donner un spectre fortement lissé et plat.

9.4.5 Effets non linéaires de la source X ?

La durée de l'impulsion de photons X générée par le rayonnement béta-tron est de 9 fs FWHM, ce qui est ~ 100 à 200 fois plus faible que ce que nous avons atteint au CELIA. De ce fait, les intensités de photons venant sonder l'échantillon de cuivre pouvant être atteintes au LOA sont aussi potentiellement 100 à 200 fois plus importantes.

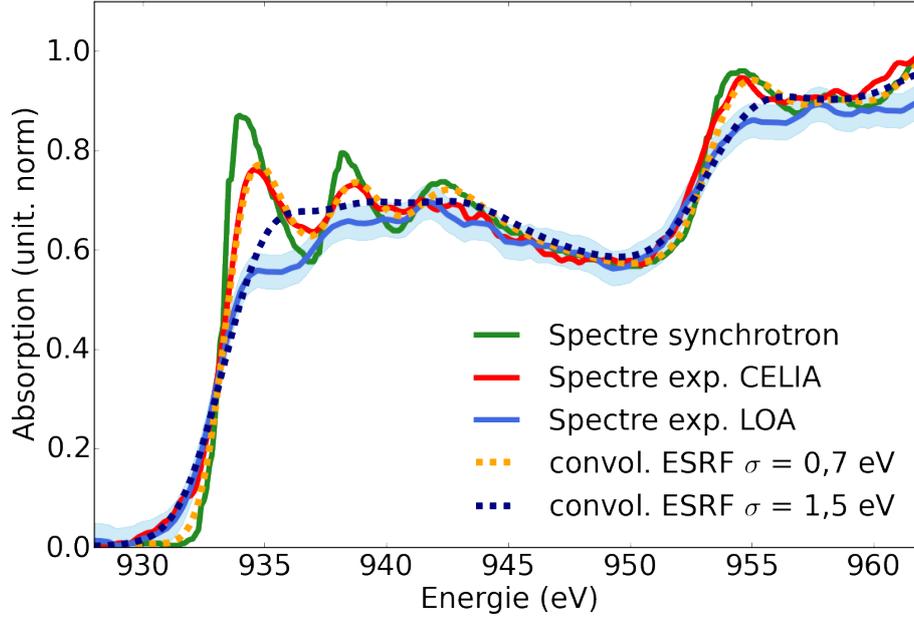


Figure 9.17 – Estimation de la résolution spectrale à partir du spectre obtenu sur synchrotron issu de [110].

A de très fortes intensités de photons, il est probable que des effets non-linéaires se produisent. C'est pourquoi nous nous sommes aussi penchés sur les évaluations des valeurs de fluences de photons X au niveau de l'échantillon de cuivre.

La fluence de photons sur échantillon F_{ph} ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$) atteinte au cours de notre expérience est la suivante :

$$F_{ph} = \frac{1}{T_{éch. Cu}} \cdot \frac{N_{ph. cristal} \cdot E_{ph} \cdot dE_{ph}}{S_{source X}} \quad (9.2)$$

avec $T_{éch. Cu}$ la transmission de l'échantillon de cuivre, $N_{ph. cristal}$ le nombre de photons étant collectés par le cristal et estimé à $N_{ph. cristal} = 5 \cdot 10^4$ photons/eV/tir, E_{ph} l'énergie moyenne des photons (~ 1 keV), dE_{ph} la largeur spectrale (~ 2 keV), et $S_{source X}$ la surface de la taille de l'impulsion de photons sur l'échantillon. La valeur de la fluence F_{ph} est alors :

$$F_{ph} = \frac{1}{0,6} \cdot \frac{5 \cdot 10^4 \cdot 1000 \cdot 2000 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{\left(\frac{300 \cdot 10^{-4}}{2}\right) \cdot \left(\frac{200 \cdot 10^{-4}}{2}\right) \cdot \pi} = 5,7 \cdot 10^{-5} \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2} \quad (9.3)$$

Nous pouvons aussi déterminer l'intensité I_{ph} atteinte :

$$I_{ph} = \frac{F_{ph}}{t} = \frac{F_{ph}}{9 \cdot 10^{-15}} = 1,7 \cdot 10^9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2} \quad (9.4)$$

Par ailleurs, le flux de photons sur échantillon correspondant est de $3,5 \cdot 10^{11}$ photons. cm^{-2} , ou encore $3,5 \cdot 10^{-5}$ photons.Angstrom $^{-2}$.

Des seuils de ces phénomènes non linéaires, et notamment la création d'une double lacune électronique par photoionisation ont été estimés dans les travaux de Young *et al.* [173]. Il a notamment été établi dans cette étude que le seuil au niveau du flux de photons pour observer de tels effets est environ de 10^5 photons.Angstrom $^{-2}$. Cette valeur est bien plus grande que celle que nous avons calculée, et il est fortement probable que cela ne corresponde pas

à ce que nous avons observé au LOA. De tels effets non linéaires sont plus susceptibles de se produire sur des installations de type XFEL où le flux de photons est colossal et la durée d'impulsion de photons de seulement quelques femtosecondes.

On peut estimer le temps de vie de la lacune électronique τ_{2p} créée par un photon à partir des largeurs naturelles des niveaux atomiques Γ_{lacune} et avec le principe d'incertitude d'Heisenberg qui s'exprime comme :

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (9.5)$$

Dans la référence [113], la largeur pour le flanc $L3$ du cuivre est estimée à $\Gamma_{lacune} = 0,56 \pm 0,14$ eV, ce qui donne un temps de vie de lacune électronique en $2p$ τ_{2p} :

$$\tau_{2p} = \frac{\hbar}{2} \cdot \frac{1}{\Gamma_{lacune}} = \frac{1,0546 \cdot 10^{-34}}{2} \cdot \frac{1}{0,56 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} = 0,59 \pm 0,15 \text{ fs} \quad (9.6)$$

La lacune se comble donc quasiment instantanément et ~ 20 fois plus rapidement que la durée de notre impulsion de photons.

De plus, le volume de cuivre V_{Cu} sondé par l'impulsion de photons de durée $\Delta t_{ph} = 9$ fs FWHM vaut :

$$V_{Cu} = d_{éch} \cdot S_{source} \cdot X = 80 \cdot 10^{-9} \cdot 4,7 \cdot 10^{-8} = 3,76 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 \quad (9.7)$$

Dans ce volume V_{Cu} , on décompte le nombre d'atomes de cuivre N_{at} suivant :

$$N_{at} = \frac{V_{Cu} \cdot \rho_0}{A_{Cu} \cdot m_p} = \frac{3,76 \cdot 10^{-15} \cdot 8,9 \cdot 10^6}{63 \cdot 1,67 \cdot 10^{-24}} = 3,18 \cdot 10^{14} \text{ atomes} \quad (9.8)$$

C'est donc une densité de photons de $1,6 \cdot 10^8$ photons.tir⁻¹ qui vient sonder ces $N_{at} = 3,18 \cdot 10^{14}$ atomes. Cela revient à dire que nous avons l'équivalent de ~ 1 photon pour $2 \cdot 10^6$ atomes de cuivre.

Dans l'hypothèse d'une sonde d'un état avec une double lacune, il faudrait qu'un photon vienne sonder un atome déjà photoionisé par un précédent photon. Cela paraît ici impossible en regard de notre nombre de photons par atome, et aussi du temps de vie de la lacune électronique τ_{2p} en couche interne $2p$.

Ces temps de vie des lacunes électroniques peuvent être mesurés en utilisant des techniques telle que la photoémission résolues angulairement et en temps (« ARPES »). Des mesures de ce type ont permis de déterminer un temps de vie de ~ 210 attosecondes d'une lacune électronique d'un atome de Nickel [128].

9.4.6 Sonde d'états excités avant la recombinaison ?

La dernière hypothèse que nous ayons considérée est celle d'une sonde d'états excités. Nous l'avons étudiée à l'aide de simulations de dynamique moléculaire quantique.

Du fait de la largeur spectrale de l'émission X bêta-tron qui s'étend jusqu'à 2 keV au niveau de l'échantillon, l'absorption d'un photon d'énergie > 950 eV en couche interne $2p$ peut engendrer des photoélectrons d'énergies aussi importante que le keV. Ces derniers peuvent alors ioniser la couche M , et ce de multiples fois puisque $E^{3s} = 122,5$ eV, $E^{3p^{1/2}} = 77,3$ eV et $E^{3p^{3/2}} = 75,1$ eV [174]. De plus, la recombinaison de ces états vacants par cascades successives engendre des électrons Auger. Cette deuxième catégories d'électrons générés peut

elle aussi participer à l'ionisation par impact électronique de la couche M .

Puisque l'impulsion de photons au LOA est extrêmement courte, nous avons présumé que le processus de sonde pouvait s'effectuer avant que la recombinaison de ces états excités ne soit terminée.

Afin d'étudier ce phénomène et son impact sur les spectres XANES, il faudrait dans l'idéal simuler toutes les configurations électroniques excitées possibles. Cela représenterait un travail extrêmement long au vu de toutes les combinaisons de configurations qui existent. Ces états excités jouent sur la structure électronique du cuivre, et se répercutent par un phénomène d'écrantage différent de celui du cuivre dans son état fondamental. Par souci de temps et de convergence des calculs de spectres XANES ab-initio, nous avons choisi de tenter de modéliser l'effet de la sonde d'états excités par des variations de l'écrantage. Ceci peut être effectué dans les simulations par la prise en compte d'une lacune électronique en couche interne $2p$.

La modélisation du processus de photoabsorption est censée prendre systématiquement en compte une lacune électronique dans la couche issue de l'état initial où le photon est absorbé. En effet, l'absorption du photon s'accompagne de l'éjection d'un photoélectron, qui laisse derrière lui un état vacant.

Néanmoins, dans le cas du spectre XANES du CELIA, nous avons reproduit ce dernier avec des simulations ne mettant pas en oeuvre cette lacune électronique en $2p$. La configuration électronique de la couche $2p$ calculée comprenait alors six électrons ($2p^6$). On explique généralement cela par le fait que cette lacune est parfois complètement écrantée par le reste de la structure électronique. Ceci est notamment vérifié si la couche interne de l'état initial de la transition du photon est profonde en matière d'énergie. Dans les expériences, cela s'ajoute au fait que les temps de vie des lacunes électroniques sont extrêmement courts et généralement très inférieurs à la durée de l'impulsion sonde.

Un calcul de spectre XANES avec une lacune électronique en couche $2p$ est présenté en haut à gauche de la Figure 9.18. Il a été généré en construisant un ensemble de données PAW représentatif de la configuration électronique excitée suivante : $1s^2 2s^2 2p^5 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$.

En plus de cette lacune électronique « complète », la considération d'une lacune électronique partielle en couche $2p$ a déjà été invoquée dans une étude au flanc $L3$ du cuivre effectuée par la technique de ELNES (*Electron Loss Near Edge Structure*) [175]. Cette méthode expérimentale permet de caractériser la perte en énergie d'un photoélectron ayant été créée suite à l'ionisation par impact électronique d'une couche interne (ici la $2p$). Dans cette étude expérimentale de Luitz *et al.*, il a été montré que les spectres expérimentaux ne sont reproduits par les calculs ab-initio que dans le cas où la lacune électronique en couche $2p$ comporte une occupation fractionnaire (= 0,5 dans leur cas). L'emploi de cette lacune incomplète a été justifiée comme une modélisation d'un écrantage partiel subi par l'atome de cuivre.

Nous avons nous aussi calculé des spectres mettant en oeuvre une lacune partielle pour voir si cela rendait un meilleur accord avec le spectre expérimental. Pour générer une telle lacune, il faut créer un ensemble de données PAW avec une configuration électronique du type $1s^2 2s^2 2p^{(6-i)} 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^{(1+i)}$ avec $0 \leq i \leq 1$. Des spectres calculés pour différentes valeurs de i sont aussi présentés sur la Figure 9.18.

On ne présente ici que les spectres au flanc d'absorption $L3$. Ceci est dû au fait que l'on reconstruit manuellement le spectre au flanc $L2$ comme présenté au chapitre 3. Pour

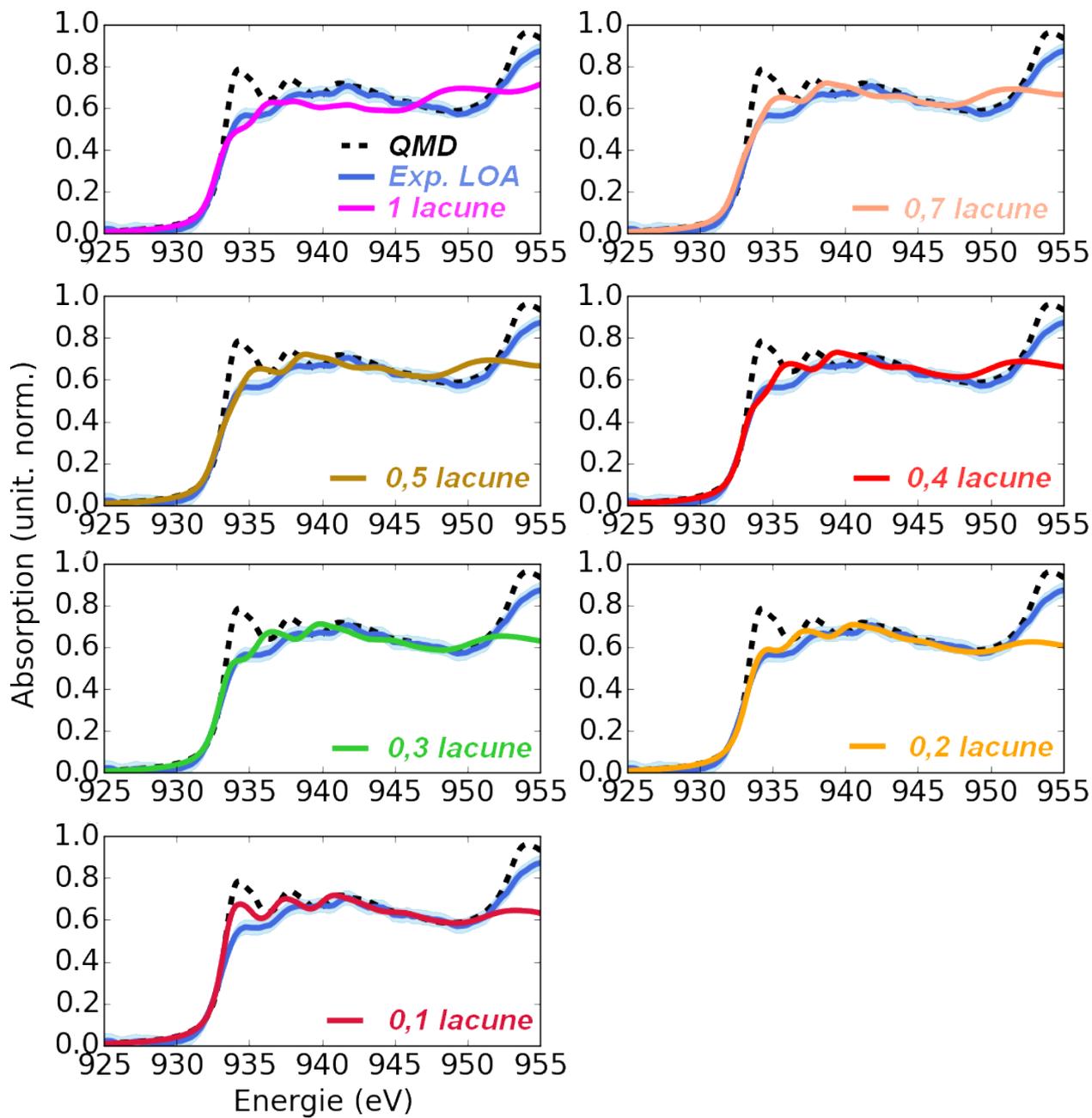


Figure 9.18 – Spectres XANES avec la considération de lacunes partielles en couche $2p$.

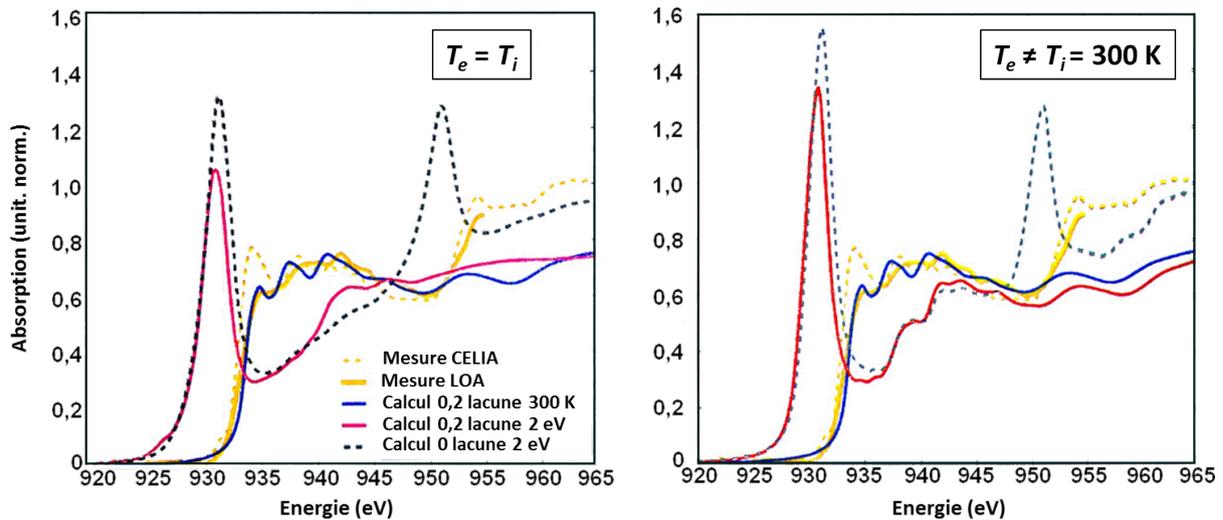


Figure 9.19 – Spectres XANES à $T_e = T_i = 2\text{eV}$ et $T_e = 2\text{eV}$ $T_i = 300\text{ K}$ calculés au flanc $L3$ avec une lacune électronique partielle (= 0,2 lacune) à la densité du solide ρ_0 . Le spectre bleu correspond à la référence froide avec la prise en compte de 0,2 lacune électronique en couche $2p$.

ce faire, il faut connaître la séparation en énergies des états $2p^{1/2}$ et $2p^{3/2}$, ce qui n'est pas le cas avec la mise en oeuvre de lacunes électroniques partielles qui sont susceptibles de se répercuter sur la structure électronique. De plus, la normalisation est ici la même que celle effectuée dans le cas sans lacune pour tous les calculs.

On remarque par cette Figure 9.18 que la prise en compte d'une lacune électronique partielle ou complète en couche $2p$ reproduit l'élargissement au flanc $L3$ du spectre expérimental du LOA. En effet, l'élargissement numérique appliqué à ce flanc est identique à celui dans le cas où aucune lacune n'a été considérée. Il apparaît donc que cet élargissement n'est pas forcément dû à une résolution spectrale dégradée, mais pourrait être la conséquence d'un écrantage partiel. De plus, on peut voir dans le cas avec 0,1 lacune que la première structure post-seuil est toujours présente mais a diminué en intensité.

Le meilleur accord avec le spectre expérimental du LOA au voisinage du flanc $L3$ semble correspondre à 0,2 lacune électronique, où on reconnaît trois structures post-seuil qui ressemblent au spectre de l'expérience.

La considération de cette lacune partielle se répercute dans des changements au niveau de la structure électronique. Toutefois, la bande d étant très localisée, le phénomène d'apparition du pré-seuil avec la hausse de la température des électrons T_e reste toujours valide ici. Un changement de coefficient linéaire de l'évolution du pré-seuil est néanmoins susceptible de se produire, comme on l'a vu entre les différents cas solide et détendus dans le chapitre 3. Pour le qualifier, nous avons calculé à titre indicatif quelques spectres XANES à la densité du solide ρ_0 et avec 0,2 lacune en couche $2p$, dans des conditions à l'équilibre thermique et hors de l'équilibre thermique. Ces derniers sont présentés sur la Figure 9.19.

Les spectres XANES à une température de 2 eV et avec lacune ont un pré-seuil moins important que dans le cas sans lacune. La présence d'un pré-seuil proéminent dans les cas à l'équilibre et hors de l'équilibre thermique démontre bien que, même avec une lacune partielle, le processus de dépeuplement de la bande $3d$ avec la hausse de la température des électrons T_e est toujours vérifié.

Néanmoins, ces résultats sont à prendre avec précaution, puisque, comme nous l'avons déjà

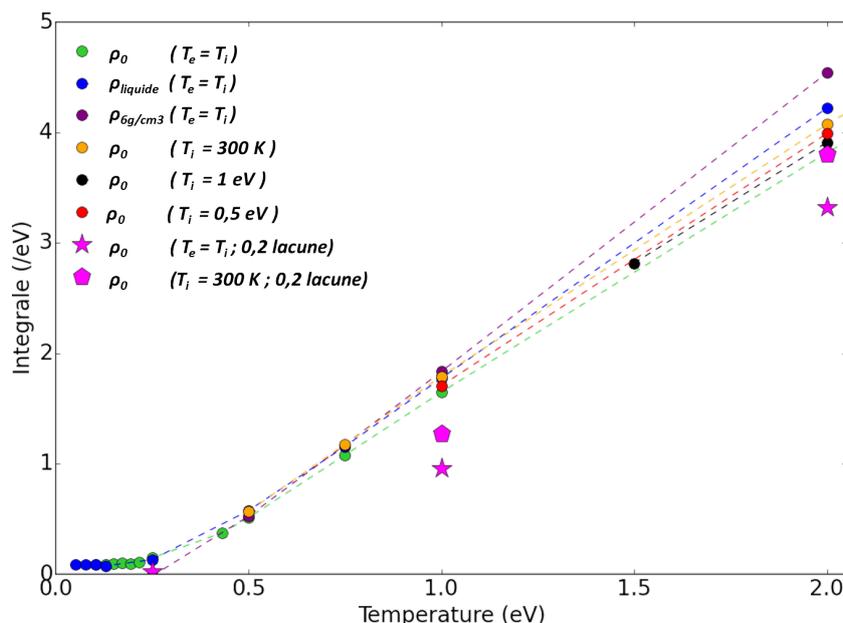


Figure 9.20 – Evolution de l’intégrale du pré-seuil avec la température des électrons T_e dans le cas de la prise en compte d’une lacune partielle (= 0,2 lacune). Ces calculs sont comparés à tous ceux obtenus dans les simulations de dynamique moléculaire quantique et présentés sur la Figure 3.35 du chapitre 3.

mentionné, nos simulations donnent une représentation qui n’est pas dynamique. L’évolution avec la hausse de température des phénomènes d’ionisation et de changement d’écrantage que l’on cherche à modéliser avec ces lacunes en couche $2p$ n’est donc pas prise en compte. C’est aussi pour cette raison que nous n’avons effectué que quelques calculs à la densité du solide ρ_0 . Pour déterminer cette évolution avec la température, il faudrait avoir recours à des calculs dynamiques d’ionisation et de recombinaison radiative, ce que nous n’avons pas fait ici.

Les intégrales des pré-seuils des quelques spectres XANES calculés avec 0,2 lacune et comparées à celles déjà déterminées au chapitre 3 sont montrées sur la Figure 9.20.

La considération dans les calculs de 0,2 lacune électronique en couche $2p$ semblerait donc ne modifier que le coefficient directeur de l’évolution linéaire de l’intégrale du pré-seuil avec la température des électrons T_e .

Du point de vue expérimental, il serait intéressant de placer un filtre permettant de bloquer les photons $\geq 1\text{ keV}$ en sortie du miroir torique. On pourrait ainsi déterminer si la différence du spectre du LOA avec le CELIA est bien due à un phénomène de sonde d’états excités produits par le rayonnement X bêta-tron large bande et ultra-court.

Nous venons d’énoncer ici toutes les hypothèses que nous avons considérées pour tenter d’expliquer les différences observées sur le spectre XANES froid entre les deux expériences du CELIA et du LOA. Ces dernières restent aujourd’hui à l’état de suppositions afin de ne pas tirer de conclusion hâtive, car la plupart mériteraient une étude expérimentale ou des simulations dédiées à la caractérisation du phénomène en question. Nous avons donc choisi d’analyser nos données de la même manière que nous l’avons fait pour les expériences effectués au CELIA, tout en ayant conscience que des disparités existent. Ainsi, si on réitère une démarche d’analyse similaire à celle effectuée pour les expériences du CELIA, cela n’engendrera qu’une erreur systématique sur la valeur absolue de la température électronique T_e .

Comme nous avons aussi établi qu'il était fort probable que nous n'avions pas correctement mesuré l'énergie de chauffage qui arrivait effectivement sur l'échantillon de cuivre au LOA, nous ne pourrions pas non plus remonter à des valeurs effectives de fluences de chauffage absorbées par l'échantillon.

Néanmoins, une telle analyse permet tout de même de faire ressortir la dynamique temporelle de la température électronique puisque l'intégrale du pré-seuil est linéaire avec T_e . Pour analyser les données, nous avons choisi de considérer la même fonction reliant intégrale du pré-seuil à T_e que celle utilisée dans les expériences du CELIA (cf Chapitre 6).

9.5 Spectres XANES chauffés résolus en temps

On s'intéresse dans cette partie aux spectres XANES résolus en temps obtenus avec la source de rayonnement X bétatron.

9.5.1 Présentation d'une série de spectres résolus en temps

Beaucoup de spectres à différentes fluences et à des délais de chauffage variés ont aussi été enregistrés lors de cette expérience au LOA. On présente sur la Figure 9.21 une série de spectres XANES résolus en temps, à une des fluences de chauffage les plus modérées avec lesquelles nous ayons travaillé. Chaque spectre a été accumulé sur ~ 400 tirs, excepté pour le spectre froid (en noir sur la figure) moyenné sur quelques milliers de tirs et reporté pour chaque délai de chauffage (décalé verticalement). La fluence de chauffage incidente correspondante a été estimée à $0,74 \text{ J.cm}^{-2}$ à partir des mesures d'énergies, mais cette valeur est très probablement surestimée comme on l'a vu plus haut.

Cette série de spectres comporte six délais pompe-sonde, allant de -30 fs à $+6 \text{ ps}$. Le spectre à un délai négatif est bien semblable au spectre froid, témoin d'une sonde d'un échantillon non chauffé et donc froid. La structure de pré-seuil apparaît ici très vite, et on devine sa formation au délai $+60 \text{ fs}$. Le pré-seuil est maximum après quelques centaines de femtosecondes, puis connaît rapidement une diminution comme on peut le voir aux délais $+2,9 \text{ ps}$ et $+6 \text{ ps}$.

Etant données les différences notables des structures de pré-seuils sur l'ensemble de ces spectres, et observées sur un si petit intervalle de temps, on devine d'ores et déjà que le rayonnement bétatron nous offre un accès à une résolution temporelle beaucoup plus courte que celle que nous avons atteinte au CELIA avec les agrégats de xénon.

Les séries de spectres résolus en temps pour les autres fluences de chauffage sont présentées sur la Figure 9.22.

Pour une fluence incidente de $0,67 \text{ J.cm}^{-2}$, on reconnaît la montée du pré-seuil aux premiers instants. Le délai de chauffage le plus tardif caractérisé pour cette série est de $+1 \text{ ps}$, et ne permet pas de caractériser la décroissance du pré-seuil lors de la relaxation électronique. Sur cette série, nous avons effectué des pas fins de délais pompe-sonde durant la phase de chauffage, c'est-à-dire durant les premières centaines de femtosecondes.

Au LOA, plus d'énergie peut être attribuée à l'impulsion pompe par rapport au CELIA. Cela nous a par conséquent permis de caractériser des fluences de chauffage importantes. A une fluence incidente élevée de $5,6 \text{ J.cm}^{-2}$, le pré-seuil observé dans les premières centaines de femtosecondes pour des délais de $+280 \text{ fs}$ et $+650 \text{ fs}$ ne possède plus la structure piquée

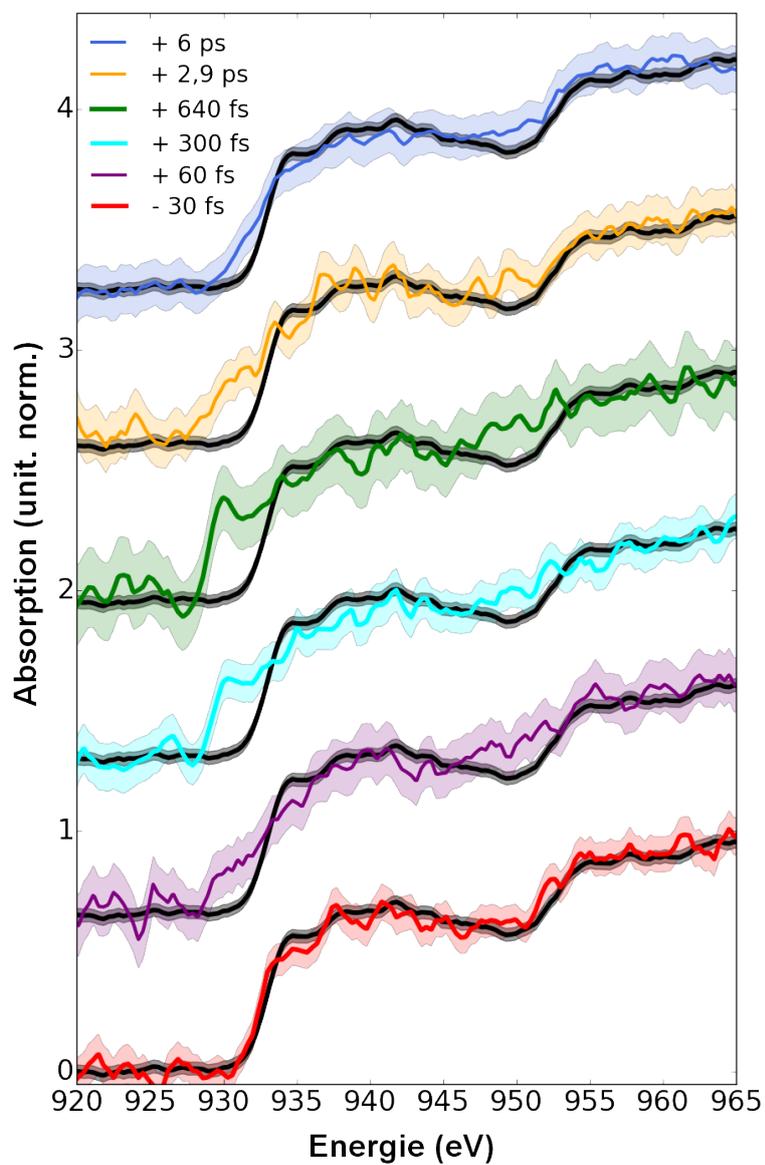


Figure 9.21 – Spectres XANES résolus en temps sondés par l'émission X bétatron à une fluence de chauffage incidente estimée à $0,74 \text{ J.cm}^{-2}$. Chaque spectre chauffé a été accumulé sur 400 tirs.

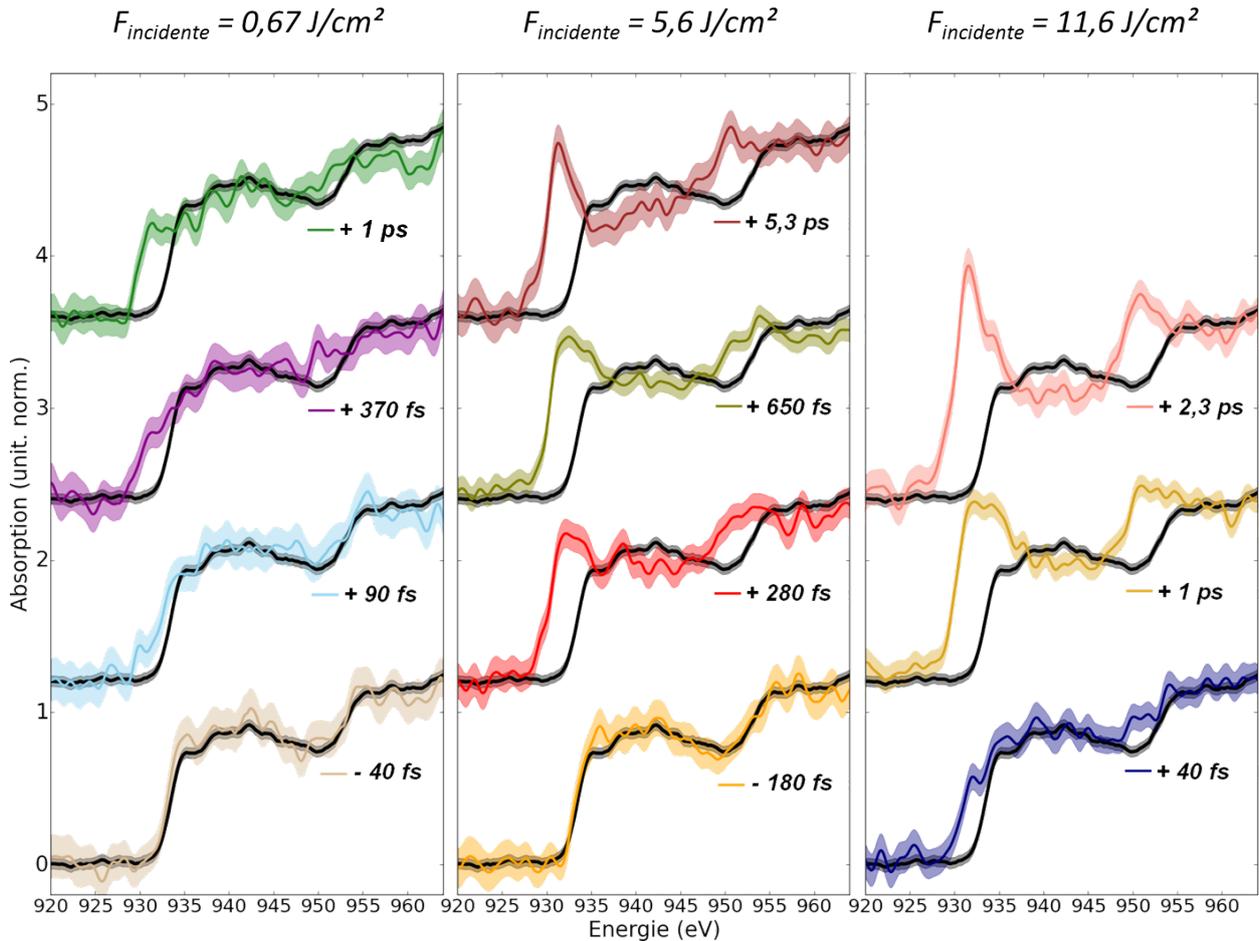


Figure 9.22 – Quelques spectres XANES résolus en temps pour différentes fluences de chauffage et différents délais pompe-sonde.

que nous avons l'habitude d'observer. Cette forme semble toutefois réapparaître au délai $+ 5,3 \text{ ps}$.

A la plus haute fluence étudiée de $11,6 \text{ J.cm}^{-2}$, on retrouve ce phénomène d'aplatissement du maximum du pré-seuil pour le spectre au délai $+ 1 \text{ ps}$. De plus, pour des délais positifs après le chauffage, on s'aperçoit que la structure de pré-seuil s'élargit de manière conséquente vers les hautes énergies et va même jusqu'à dépasser la zone de définition qui lui avait été assimilée (de $922,5$ à $932,5 \text{ eV}$). Le pré-seuil, comme caractérisé au chapitre 3 dans les simulations de QMD et dans le chapitre 6 dans les expériences, témoigne de l'excitation thermique des électrons de la bande $3d$. En s'appuyant sur cette représentation, il apparaît incohérent que celui-ci puisse s'étendre à des énergies supérieures à celles des flancs d'absorption qui déterminent la limite entre les états liés et libres.

Ces structures observées aux très fortes fluences ne peuvent probablement pas être interprétées par les simulations de dynamique moléculaire quantiques présentées au chapitre 3. La prise en compte d'effets dynamiques tels que des recombinaisons radiatives serait peut-être nécessaire dans ce cas étant donnée la durée très courte de la source de rayonnement X. A ces fluences très élevées, il se peut aussi qu'une majeure partie de l'échantillon (notamment sa face avant) se trouve à l'état de vapeur.

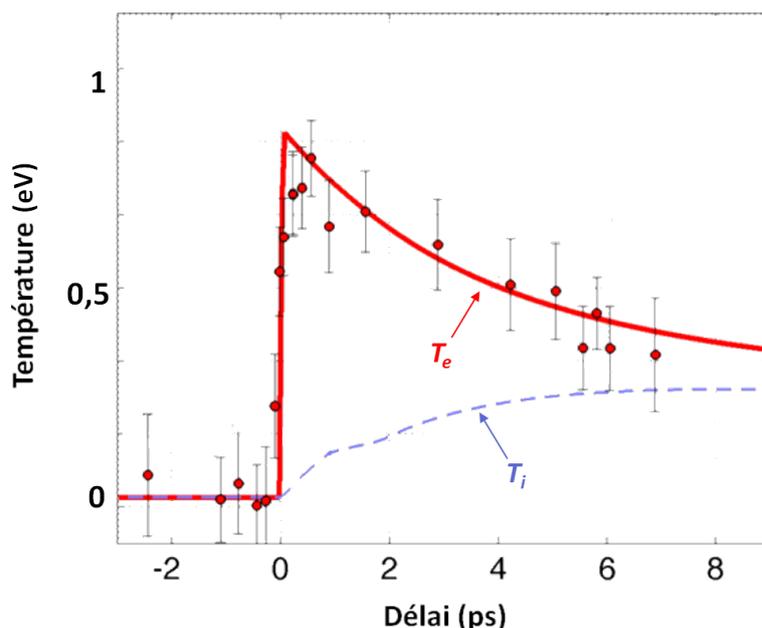


Figure 9.23 – Evolutions des $T_e(t)$ issues des spectres de la série présentée partiellement sur la Figure 9.21. La fluence de chauffage incidente estimée vaut $F_{\text{incidente}} = 0,74 \text{ J.cm}^{-2}$.

9.5.2 Dynamique de la température électronique sondée

On présente sur la Figure 9.23 l'évolution de $T_e(t)$ pour la série la mieux caractérisée en matière de délais pompe-sonde, et dont quelques spectres XANES ont été introduits par la Figure 9.21. Le niveau de chauffage atteint sur cette série reste de l'ordre de grandeur de celui des expériences au CELIA et des interprétations hydrodynamiques faites avec le code ESTHER. La fluence incidente pour cette série de spectres a été estimée par nos mesures d'énergie à $F_{\text{incidente}} = 0,74 \text{ J.cm}^{-2}$. La même démarche d'analyse que celle présentée au Chapitre 6 a été mise en oeuvre pour extraire les températures électroniques des intégrales des pré-seuils des spectres XANES.

Les résultats des évolutions des températures électronique et ionique d'une simulation effectuée avec ESTHER sont adjoints aux points expérimentaux. Par cette superposition, on s'aperçoit que les valeurs expérimentales reproduisent très bien les estimations faites avec le code ESTHER (dans la limite des barres d'erreur expérimentales) que ce soit aux temps les plus courts et après quelques picosecondes.

L'ensemble des évolutions temporelles des températures électroniques $T_e(t)$ tirées de toutes les séries de spectres XANES de l'expérience fait l'objet de la Figure 9.24. On voit que les points de la Figure 9.23 correspondent au plus faible degré de chauffage que nous avons sondé. Notre analyse fait ressortir que nous avons couvert ici une gamme de températures T_e s'étendant jusqu'à $\sim 2 \text{ eV}$. On rappelle que les valeurs des fluences incidentes indiquées sont certainement surestimées.

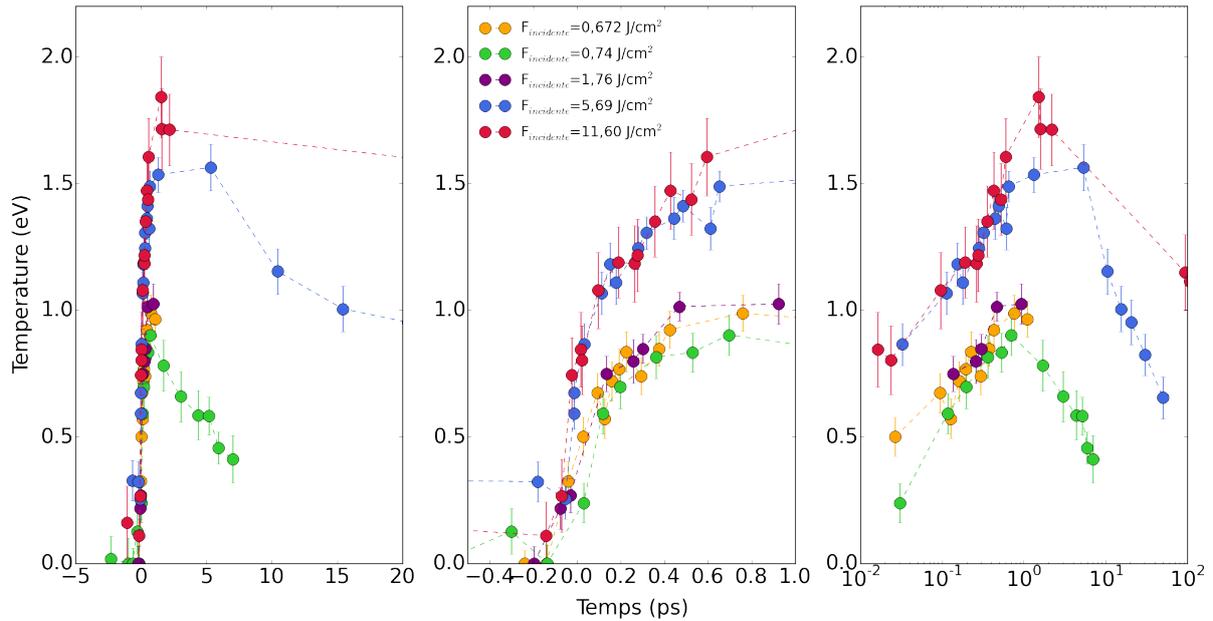


Figure 9.24 – Résumé de l'ensemble des évolutions temporelles de $T_e(t)$ obtenues lors de l'expérience au LOA. Les résultats sont présentés sur trois échelles de temps différentes : les deux premières sur une échelle linéaire en temps et la troisième sur une échelle logarithmique.

9.6 Interprétations hydrodynamiques

9.6.1 Limitations à la résolution temporelle

Au chapitre 7, les calculs hydrodynamiques ESTHER ont été convolués par la valeur de la résolution expérimentale pour pouvoir être comparés aux données acquises au CELIA. Comme on l'a vu, la résolution la plus courte atteinte avec les agrégats de xénon était de $1,2 \pm 0,2$ ps rms.

Pour estimer la convolution à apporter aux résultats obtenus au LOA afin de les comparer aux calculs, nous avons aussi considéré les différentes contributions à la résolution temporelle. Les facteurs limitant notre résolution temporelle sont ici :

- les durées des impulsions sonde et pompe, qui sont respectivement de 9 fs et 30 fs FWHM ;
- l'angle θ_x entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde : $\theta_x = 2,5^\circ$. Cet angle entraîne conjointement avec la taille transverse de l'impulsion sonde sur l'échantillon $\sigma_x = 200 \pm 60 \mu\text{m}$ un délai supplémentaire de $\sigma_x \cdot \theta_x / c = 30 \pm 10$ fs.

Nous nous attendons donc à une résolution temporelle de l'ordre de quelques dizaines de femtosecondes, ce qui nous rend potentiellement capables de caractériser intégralement le front de montée de la température des électrons T_e . Néanmoins, étant données ces échelles de temps si courtes et nos barres d'erreur expérimentales, il est difficile de caractériser la durée de ce front de montée uniquement avec un ajustement par une fonction caractérisant cette hausse. Les comparaisons des simulations avec les données donnent des résultats globalement cohérents avec une convolution par une fonction gaussienne de largeur 70 fs rms. Toutes les

simulations présentées par la suite ont donc été convoluées par une telle fonction gaussienne. Cette durée montre bien que la résolution temporelle atteinte ici est inférieure à la centaine de femtosecondes, ce qui amène une amélioration considérable par rapport à celle du **CELIA** puisque nous avons gagné ici plus d'un ordre de grandeur.

C'est aussi la première fois que des mesures de spectroscopie **XANES** résolues en temps sur une échelle sub-100fs sont réalisées (qui plus est ici sur une installation « de table »), et la dynamique de $T_e(t)$ que nous avons réussi à caractériser demeure jusqu'à présent la plus courte ayant été mesurée avec le rayonnement X bétatron.

9.6.2 Chauffage homogène

Les simulations **ESTHER** présentées aux chapitres 7 et 8 sur les interprétations des résultats expérimentaux du **CELIA** considèrent toutes un dépôt d'énergie homogène sur l'ensemble de l'échantillon (dépôt « en masse »). Cette hypothèse renvoie une concordance très satisfaisante entre les données expérimentales et les simulations. La supposition que le chauffage se fasse de manière homogène du fait de la présence d'électrons balistiques ne semble par conséquent pas remis en question dans ces expériences au **CELIA** où la résolution temporelle était limitée à ~ 1 ps rms.

Nous avons donc dans un premier temps comparé les données de $T_e(t)$ extraites des spectres présentés sur la Figure 9.21 avec des simulations semblables à celles présentées jusqu'ici. Les paramètres ayant été adaptés au cas présent sont la durée du dépôt d'énergie étant ici de 30 fs FWHM et l'angle d'incidence nul de l'impulsion de chauffage sur l'échantillon. Plusieurs calculs ont été effectués sur une gamme de fluences de chauffage absorbées encadrant celle qui semble correspondre le mieux aux données. Ils sont présentés sur la Figure 9.25. La fluence incidente sur l'échantillon ainsi que le taux d'absorption des échantillons n'étant pas maîtrisés sur ce dispositif expérimental et cette expérience, la quantité d'énergie absorbée par l'échantillon a dans chaque cas été adaptée pour reproduire au mieux les points expérimentaux. Pour s'assurer que cet ajustement au niveau de la fluence absorbée ne s'impactait pas fortement sur les calculs, nous avons effectué quelques simulations (non montrées) pour différentes fluences absorbées, et nous les avons ensuite normalisées à la valeur maximale de T_e pour pouvoir les comparer. Dans chaque cas, les simulations normalisées suivent la même tendance, ce qui nous autorise à ajuster ce paramètre dans les calculs pour tenter de reproduire les données.

Bien qu'en considérant une gamme conséquente de fluences absorbées par l'échantillon couvrant $0,13 < F_{abs} < 0,23$ J.cm⁻², on remarque sur la Figure 9.25 qu'aucun calcul ne restitue les données expérimentales. Durant les premières centaines de femtosecondes, l'évolution des $T_e(t)$ semble beaucoup plus douce, et aucune valeur maximale de T_e^{max} ne se dégage à ces instants comme c'est le cas dans les simulations.

Cet adoucissement aux premiers instants peut être la conséquence d'un dépôt d'énergie progressif et non uniforme sur toute l'épaisseur de l'échantillon. En effet, le dépôt homogène sur tout l'échantillon avait été instauré dans les simulations en le justifiant par la présence d'électrons balistiques. Nous avons aussi fait ce choix car cette représentation donnait les mêmes résultats que dans le cas du dépôt laser dans la mesure où ceux-ci étaient convolués par la résolution temporelle de $1,2 \pm 0,2$ ps rms. Avec la résolution temporelle que nous avons atteinte au **LOA**, cette équivalence entre dépôt laser et dépôt uniforme n'est toutefois

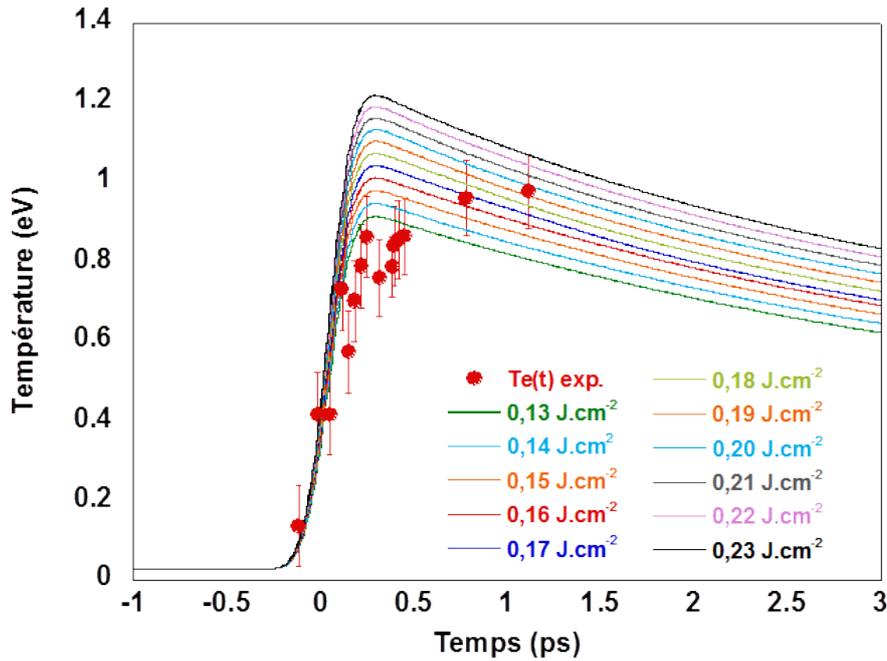


Figure 9.25 – Points expérimentaux de la série de spectres présentée sur la Figure 9.21 et comparés à des simulations ESTHER avec un chauffage homogène pour $0,13 < F_{\text{abs}} < 0,23 \text{ J.cm}^{-2}$.

plus vérifiée. Ainsi, cette résolution temporelle considérablement réduite donnant accès aux premiers instants après le chauffage pourrait nous permettre de caractériser plus en détail le transport de l'énergie dans l'épaisseur de la cible.

9.6.3 Chauffage non homogène

Dans les simulations présentées sur la Figure 9.25, le dépôt d'énergie est considéré uniforme sur toute l'épaisseur de l'échantillon, soit 80 nm. Cela revient à supposer que l'énergie est déposée par le laser dans l'épaisseur de peau ($\sim 15 \text{ nm}$), puis que les électrons balistiques chauffent de manière homogène et quasi instantanée l'échantillon sur une distance de $\sim 65 \text{ nm}$. En considérant la vitesse caractéristique d'un électron balistique $v_e = v_F + \sqrt{k_B T_e / m_e} \sim 10^6 \text{ m.s}^{-1}$, il apparaît que ce dernier met $d/v_e \sim 65 \cdot 10^{-9} / 10^6 \sim 65 \text{ fs}$ à parcourir ces 65 nm. En se basant sur le constat effectué par Ogitsu *et al.* et Li *et al.* [44, 53] selon lequel la distance de propagation de ces électrons serait réduite à des fluences de chauffage semblables aux nôtres, nous avons réalisé des simulations en considérant différentes épaisseurs de dépôt uniforme initial, le reste du transport d'énergie étant assuré par la conduction thermique. Les calculs pour une fluence absorbée fixée à $F_{\text{abs}} = 0,23 \text{ J.cm}^{-2}$ et des épaisseurs de dépôt variables sont représentés sur la Figure 9.26.

A une fluence fixe, on voit que plus on réduit l'épaisseur sur laquelle s'effectue le dépôt initial, plus l'évolution de la température aux premiers instants s'adoucit. Ceci est la conséquence du phénomène de conduction thermique. En effet, dès que l'on considère une épaisseur de dépôt initial inférieure à celle de l'épaisseur de l'échantillon, la partie de l'échantillon non impactée par le dépôt d'énergie sera progressivement chauffée grâce à la conduction thermique.

L'accord avec les données expérimentales est considérablement amélioré avec la considération

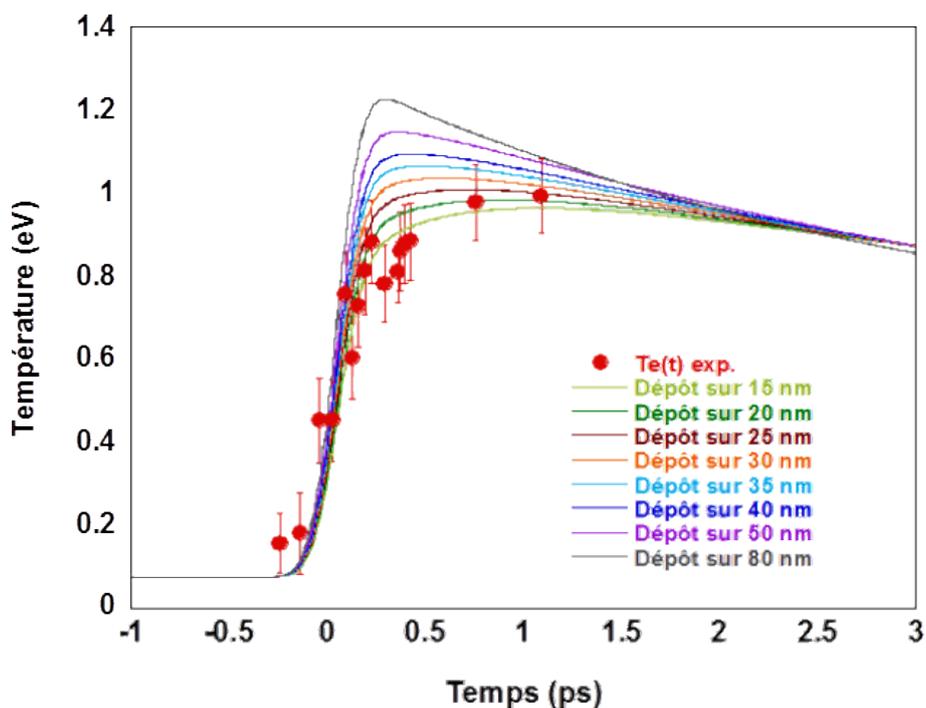


Figure 9.26 – Points expérimentaux de la série de spectres présentée sur la Figure 9.21 et comparés à des simulations ESTHER pour différentes épaisseurs de dépôt d'énergie initial à $F_{abs} = 0,23 \text{ J.cm}^{-2}$.

de la réduction de l'épaisseur sur laquelle se fait initialement le dépôt de l'énergie. Ce constat est notamment vérifié dans le cas présent pour des épaisseurs de dépôt $\leq 25 \text{ nm}$ (c'est-à-dire environ de l'ordre de l'épaisseur de peau).

La comparaison des données expérimentales avec les calculs ESTHER laisse penser que le chauffage par le laser ultra-court ne se fait pas de manière homogène et instantanée. Pour conforter cette idée, nous avons aussi comparé les $T_e(t)$ expérimentales issues d'autres séries de spectres (et à des fluences différentes) aux mêmes types de simulations.

On s'intéresse dans un premier temps aux données obtenues à des fluences de chauffage modérées. Les fluences absorbées indiquées sont celles qui collent le mieux aux données expérimentales. Dans chaque cas, l'épaisseur de dépôt varie entre 15 et 80 nm. Les comparaisons entre simulations et données sont montrées sur la Figure 9.27. On propose systématiquement une représentation en échelle linéaire en temps sur la courbe de gauche, et en échelle logarithmique sur celle de droite. Comme pour les calculs présentés sur la Figure 9.26, les données expérimentales à ces fluences modérées sont le mieux reproduites pour des épaisseurs de dépôt $\leq 25 \text{ nm}$.

Par ailleurs, il n'est pas possible de reproduire par les simulations les $T_e(t)$ relevées à partir des spectres expérimentaux aux plus hautes fluences. On reporte sur la Figure 9.28 les données et calculs effectués dans le cas d'une fluence incidente estimée à $F_{inc} = 5,62 \text{ J.cm}^{-2}$. Les simulations ESTHER montrées ici correspondent à une fluence absorbée $F_{abs} = 0,5 \text{ J.cm}^{-2}$. Comme dans les cas à fluences modérées, ces dernières sont en mesure de reproduire les données si on considère des dépôts sur une épaisseur $\leq 25 \text{ nm}$, mais cette-fois ci seulement pour les temps courts. En effet, une discontinuité (représentée par le trait noir en pointillés) dans l'évolution des $T_e(t)$ apparaît après $\sim 1 \text{ ps}$, et il semble que les points

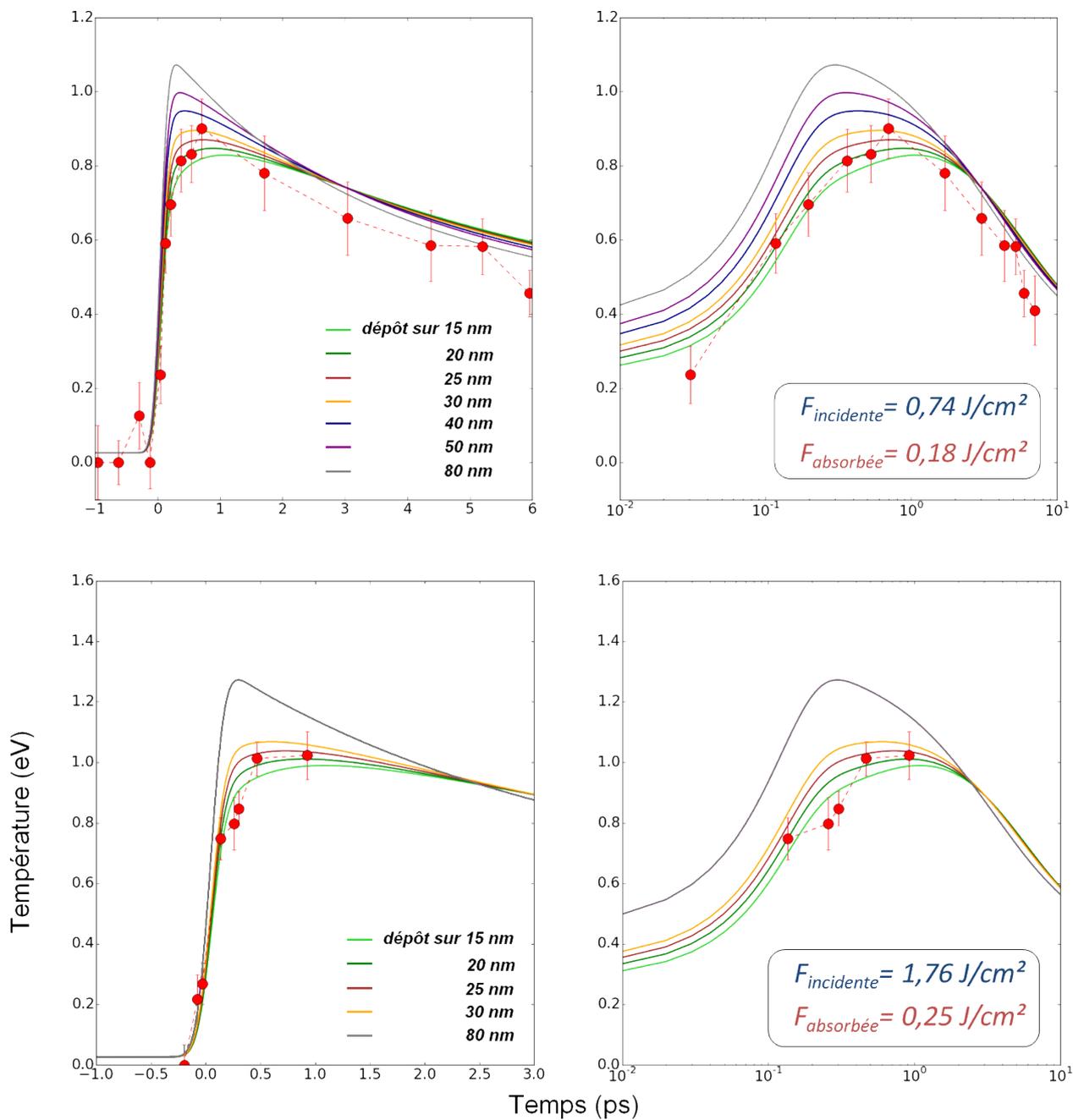


Figure 9.27 – Comparaison des $T_e(t)$ expérimentales et des simulations ESTHER pour différentes épaisseurs de dépôt d'énergie dans le cas de fluences de chauffage modérées.

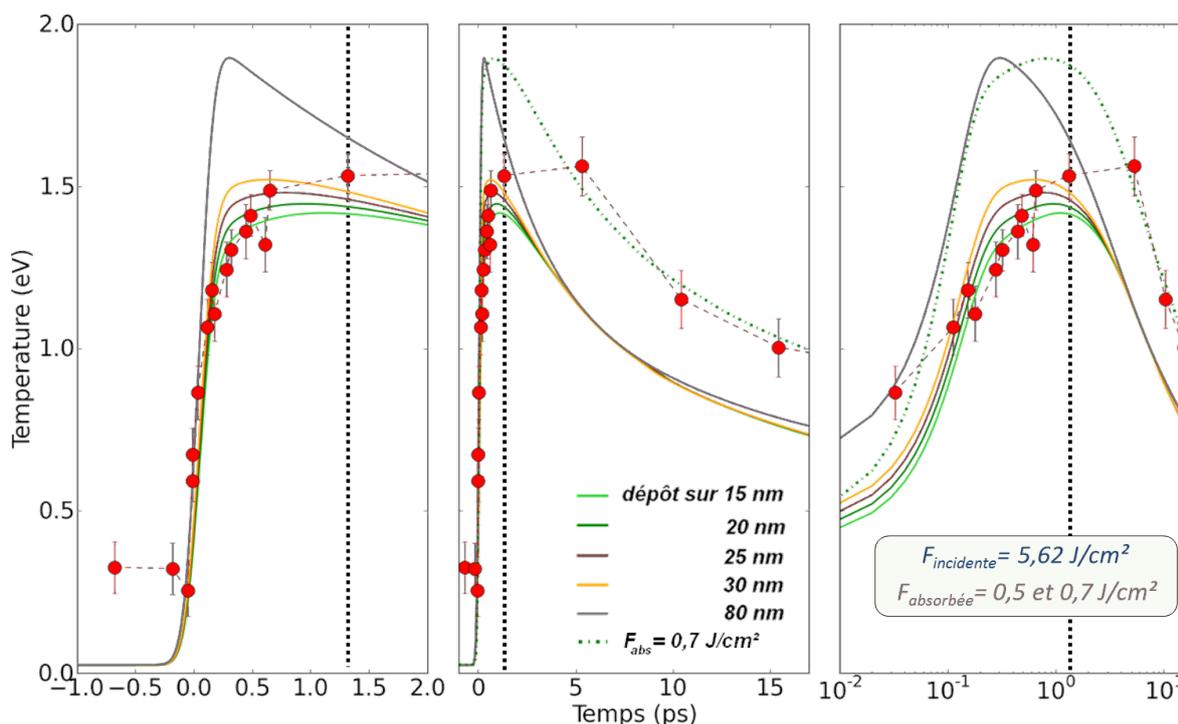


Figure 9.28 – Comparaison des $T_e(t)$ expérimentales et des simulations ESTHER pour différentes épaisseurs de dépôt d'énergie dans le cas d'une fluence de chauffage élevée.

obtenus à de longs délais pompe-sonde seraient compatibles avec des calculs à une fluence plus importante. Comme montré sur la Figure 9.28, un calcul effectué par exemple à une fluence absorbée $F_{abs} = 0,7 \text{ J.cm}^{-2}$ (pointillés verts) permet de reproduire le comportement de l'évolution de $T_e(t)$ aux temps longs.

Pour tenter de comprendre l'origine de ce changement de comportement de $T_e(t)$, on montre sur la Figure 9.29 les spectres XANES résolus en temps de cette série et à partir desquels nous avons obtenu ces valeurs de $T_e(t)$. On y observe que la coupure dans l'évolution de $T_e(t)$ correspond au moment où les pré-seuils des spectres XANES passent de cette forme arrondie à des formes plus piquées et semblables à ce que nous avons étudié au CELIA et dans les calculs de QMD. Par ailleurs, à ces fortes fluences, la détente hydrodynamique est susceptible d'être considérable et de donner lieu à des états très détendus (et ce même pour le délai de $\sim + 5 \text{ ps}$) que nous n'avons pas simulés dans les calculs de QMD (cf chapitre 3). Il en résulte que l'utilisation de la loi reliant l'intégrale du pré-seuil à la température électronique T_e n'est peut-être pas valable aux temps longs et pour ces forts degrés d'excitation.

De plus, un dépôt d'énergie qui se produit uniquement sur une fraction de l'échantillon de matière engendre un gradient de température pouvant être conséquent dans notre cas où le degré de chauffage est important. Ce point est illustré sur la Figure 9.30 par une représentation spatio-temporelle de la température $T_e(t)$ obtenue par une simulation ESTHER à une fluence absorbée $F_{abs} = 0,23 \text{ J.cm}^{-2}$ et un dépôt initial sur 20 nm. On observe sur celle-ci la formation d'un gradient de température très marqué. En effet, on observe que les 20 premiers nanomètres de l'échantillon (où le dépôt initial a été effectué) sont très chauds alors que la face arrière de celui-ci est restée froide. La température commence ensuite à s'homogénéiser par la conduction thermique, et c'est seulement après \sim quelques dizaines de picosecondes que la température au sein de l'échantillon de 80 nm de cuivre est complètement homogène.

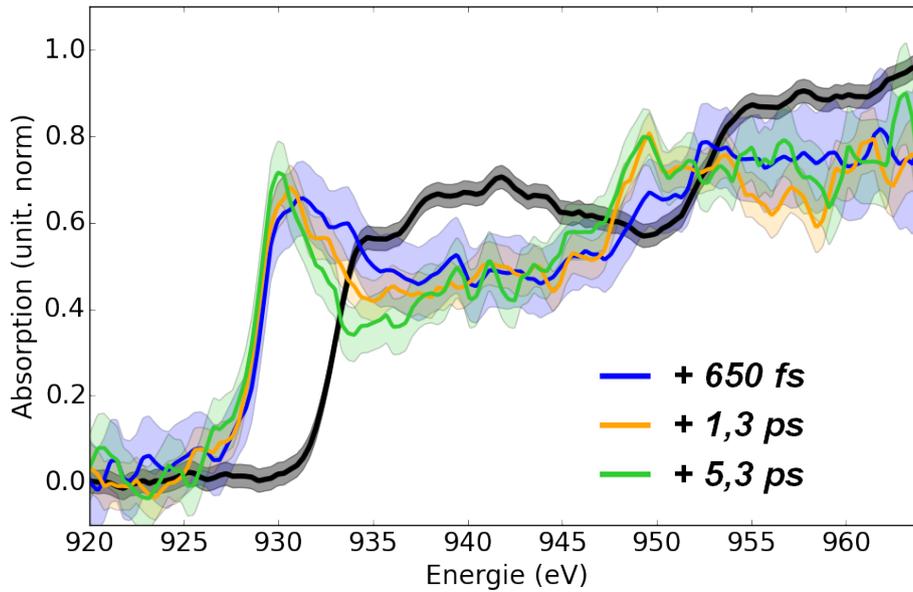


Figure 9.29 – Spectres correspondant à la rupture dans l'évolution de T_e pour le cas à la forte fluence de chauffage.

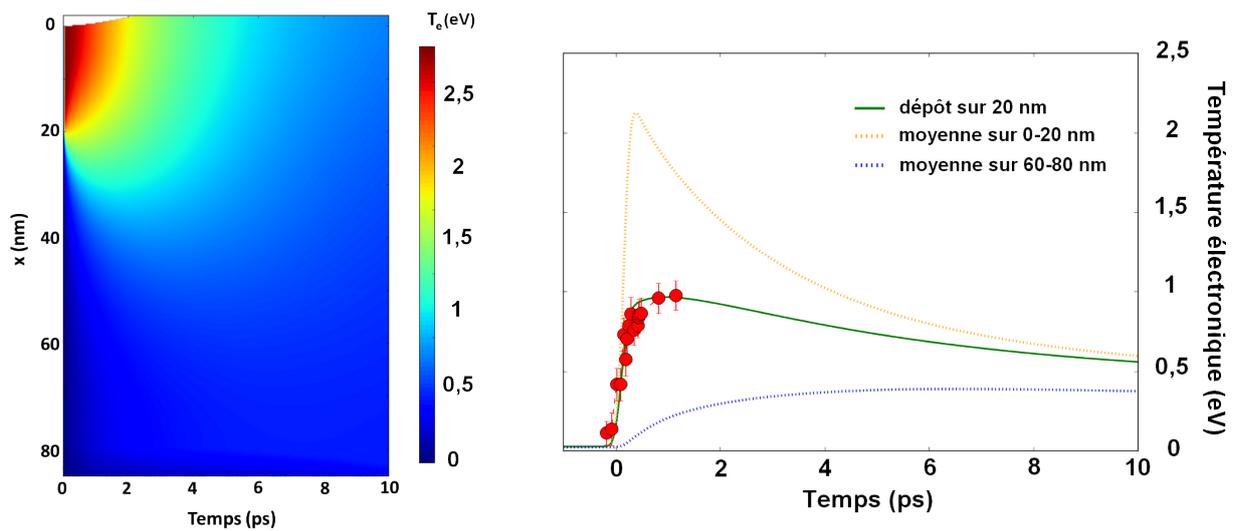


Figure 9.30 – *Gauche* : Evolution spatio-temporelle de $T_e(t)$ pour un dépôt d'énergie initial dans les 20 premiers nm de l'échantillon. La fluence absorbée vaut $F_{abs} = 0,23 \text{ J.cm}^{-2}$. *Droite* : Evolution de $T_e(t)$ dans les premiers 20 nm et dans les derniers 20 nm de l'échantillon de cuivre dans le cas où le dépôt de l'énergie est effectué dans les 20 premiers nm.

Comme les photons traversent l'intégralité de l'échantillon lorsqu'ils viennent le sonder, le spectre qu'ils rendent est une valeur moyennée de T_e . C'est ce qui est illustré sur la courbe de droite de la Figure 9.30, par le biais des points expérimentaux obtenus à la fluence absorbée à $F_{abs} = 0,23 \text{ J.cm}^{-2}$ et comparés aux valeurs de T_e moyennées sur les premiers 20 nm (pointillés oranges), ou moyennées sur les derniers 20 nm (pointillés bleus). Alors que sur la face avant de l'échantillon l'évolution de la température T_e est représentative de celle d'un cas où le dépôt d'énergie est homogène, le comportement de T_e au niveau de la face arrière de l'échantillon est totalement différent. Au niveau des 20 derniers nm de la face

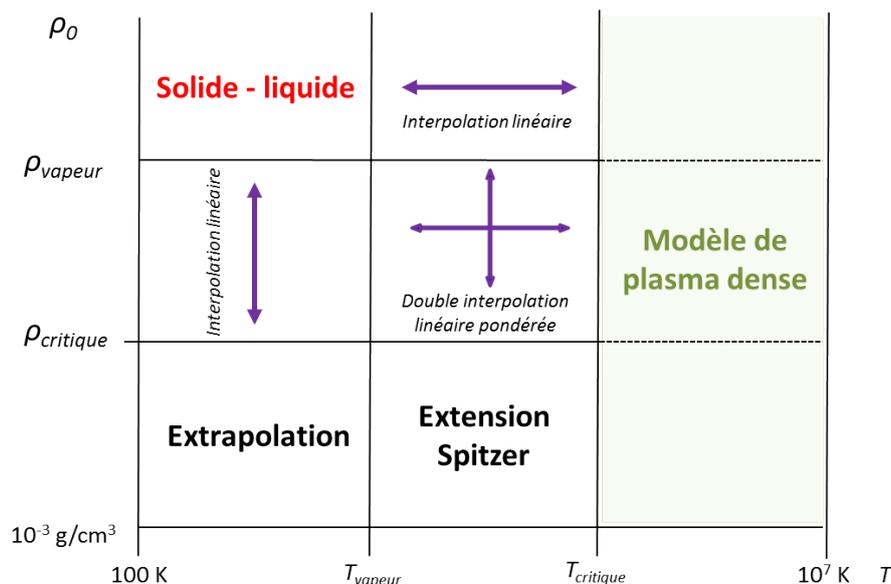


Figure 9.31 – Modèles de conduction thermique et interpolations utilisés dans les simulations ESTHER suivant les conditions (ρ, T) dans lesquelles se trouve la matière.

arrière de l'échantillon, la température reste quasiment nulle durant les premières centaines de femtosecondes, avant de croître lentement par l'effet de la conduction thermique.

9.6.4 Influence du choix de la conduction thermique

Nous venons de voir que les données expérimentales pouvaient être restituées dans le cas où l'on considère un chauffage inhomogène et effectué initialement sur une épaisseur limitée aux premières dizaines de nm de l'échantillon de cuivre. Dans cette représentation, c'est la conduction thermique qui assure ensuite l'uniformisation de la température sur toute l'épaisseur de l'échantillon.

Dans le code hydrodynamique ESTHER, le modèle de conduction thermique employé est adapté suivant l'état thermodynamique (ρ, T_e, T_i) dans lequel se trouve la matière. Les différentes représentations mises en jeu quant au choix de cette conduction thermique sont représentées sur la Figure 9.31.

Il ressort de ce schéma qu'il n'est pas évident de savoir quel est le modèle employé par ESTHER à un instant t , notamment du fait de la présence des trois zones d'interpolations de modèles autour de la zone « solide - liquide ». Cette difficulté est accentuée dans notre cas étant donné que le processus de sonde des 80 nm de cuivre est représentatif de valeurs moyennées sur l'ensemble de notre échantillon, et que les modèles employés pour chaque maille peuvent être différents.

Un modèle basé sur le modèle à deux températures et permettant de suivre les évolutions de $T_e(t)$ et $T_i(t)$ d'un échantillon de matière après interaction avec un laser ultra-court est en train d'être développé dans notre équipe. Cela permettra par la suite d'y implémenter le modèle de conduction thermique de notre choix, et de pouvoir étudier son influence sur les résultats. Ce travail est en cours, mais les premiers résultats semblent indiquer que l'influence de la conduction thermique se répercute sur la pente de $T_e(t)$ présente sur la période

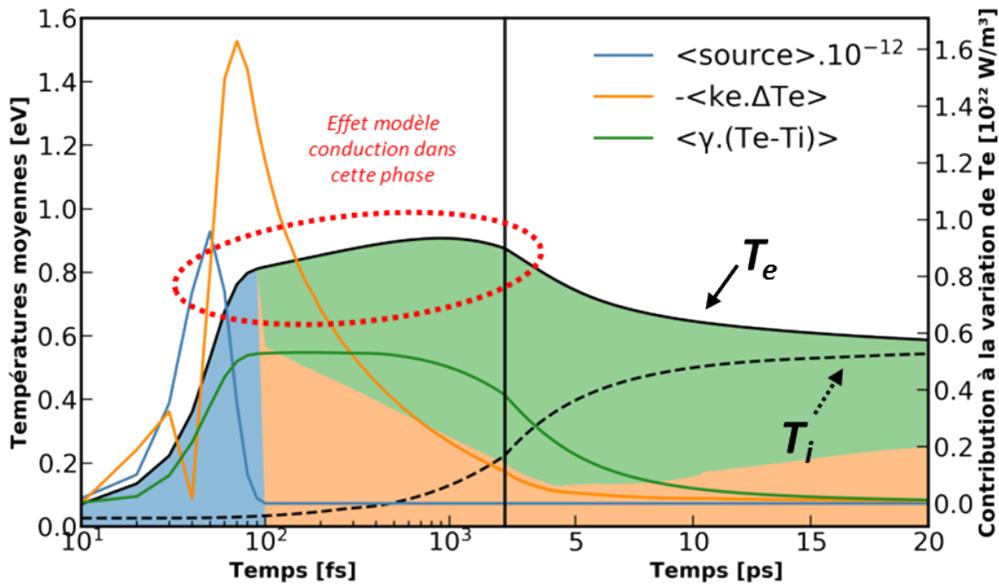


Figure 9.32 – Décomposition de l'évolution de $T_e(t)$ suivant les différents phénomènes physiques intervenant. On note les échelles différentes (logarithmiques et linéaires) entre les parties gauches et droites des courbes présentées.

de temps ~ 100 fs - 1 ps. Un exemple de calcul obtenu avec ce modèle est présenté sur la Figure 9.32. Sur ce calcul, on voit qu'aux tous premiers instants la hausse de T_e est logiquement guidée par le terme source (zone colorée bleue), puis les processus de conduction thermique (zone colorée orange) et de relaxation électron-ion (zone colorée verte) entrent communément en jeu, conduisant d'abord à une hausse de T_e (trait continu noir) à cause de l'uniformisation de la température au sein de l'échantillon, puis à une baisse de celle-ci lorsque la relaxation électron-ion a débuté.

Pour conclure, nous avons vu dans ce dernier chapitre que le rayonnement bétatron est bien adapté aux mesures de spectroscopie d'absorption X. En effet, il présente un spectre large bande pouvant s'étendre sur quelques keV, et il est très stable tir-à-tir dans le schéma d'injection par ionisation. De plus, l'émission X générée est ultra-courte et ne dure que quelques femtosecondes, ce qui en fait un atout majeur pour la résolution temporelle de nos expériences.

Avec cette nouvelle source de rayonnement X en guise d'impulsion sonde, nous avons réussi à mesurer de nombreux spectres XANES avec une résolution temporelle encore jamais atteinte sur ce type de mesures et dans le régime de la matière dense et tiède [176]. Aux plus faibles fluences de chauffage, nous avons obtenu des évolutions de $T_e(t)$ dont le comportement est semblable à ce que nous avons observé au CELIA, mais avec une résolution temporelle ayant été remarquablement améliorée et estimée à 70 fs rms. Cela nous a notamment permis de remettre en question l'hypothèse du chauffage homogène par les électrons balistiques. En effet, les données de $T_e(t)$ durant les premières centaines de femtosecondes ne sont reproduites qu'en considérant une épaisseur de dépôt d'énergie laser plus petite que celle de l'échantillon. Nos barres d'erreur ne permettent toutefois pas de définir une épaisseur précise pour ce dépôt. Nous avons ainsi établi que celle-ci était ≤ 25 nm pour le cas du cuivre.

Pour les fluences de chauffage plus élevées, le comportement du pré-seuil ne suit pas les prédictions de la dynamique moléculaire quantique aux premiers instants après le chauffage.

Une étude annexe serait certainement nécessaire pour expliquer ce phénomène, peut-être lié à celui responsable du spectre XANES froid obtenu au LOA et différent de celui enregistré au CELIA.

Cette expérience réalisée au LOA a aussi fait ressortir de nombreuses voies d'amélioration dans le dispositif expérimental pour une éventuelle prochaine expérience. Plus particulièrement, nous avons vu que l'énergie de chauffage au niveau de l'échantillon n'avait pas pu être caractérisée de manière satisfaisante, et que des mesures du taux d'absorption laser des échantillons de cuivre dans ces conditions seraient aussi utiles pour l'analyse des données. Enfin, il ne nous a pas été possible de caractériser la dynamique de la perte des structures post-seuil car le niveau de bruit est plus important qu'au CELIA et ne permet pas de faire ressortir ces structures du niveau de bruit. Une possibilité envisageable pour étudier l'évolution de la structure atomique serait d'associer la spectroscopie d'absorption XANES à des mesures simultanées de diffraction X (ou d'électrons) [177].

Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse porte sur l'étude de la dynamique du cuivre porté dans le régime extrême de la matière dense et tiède hors de l'équilibre thermique. Il se base sur une approche mêlant les expériences de spectroscopie XANES résolues en temps et les simulations de dynamique moléculaire quantique. Il s'inscrit de plus dans la continuité des développements effectués ces dernières années sur les installations expérimentales laser au CELIA et au LOA ainsi que dans les calculs ab-initio.

J'ai effectué de nombreux calculs XANES ab-initio avec le code ABINIT, dans des conditions à l'équilibre thermique, hors de l'équilibre thermique et pour différentes densités, qui sont les plus proches des conditions thermodynamiques sondées dans les expériences. Ils ont permis d'étudier de manière très fine l'influence de la densité ρ , de la température des électrons T_e et de celle des ions T_i sur les structures électronique et atomique du cuivre ainsi que sur les spectres XANES. Plus particulièrement, nous en avons déduit une relation entre l'intégrale de la structure de pré-seuil des spectres d'absorption et la température des électrons T_e . Cette dernière est valable pour les densités que nous avons étudiées, et il reste à vérifier que le comportement du pré-seuil est semblable pour des densités $\rho < 6 \text{ g.cm}^{-3}$. La fonction reliant le pré-seuil à T_e a été mise à profit dans l'analyse et l'interprétation des trois expériences de spectroscopie XANES résolues en temps. Nous avons ainsi été en mesure de déterminer la dynamique de la température électronique $T_e(t)$ sondée pour chaque série de spectres enregistrée. Cette méthode permettant de remonter à la température électronique à partir de l'évolution d'une structure dans les spectres caractéristiques de la densité d'états électroniques d'un matériau a déjà été appliquée à de nombreux éléments. Un grand nombre d'études de ce type sont alors envisageables, notamment pour les deux autres métaux nobles que sont l'argent et l'or, ainsi que pour les métaux de transition dont les états d sont partiellement occupés.

Durant la première expérience au CELIA où l'impulsion sonde venant sonder l'échantillon de cuivre était générée à partir de l'émission X d'une cible solide de CsI, nous avons atteint une résolution temporelle de $10,8 \pm 1,2 \text{ ps rms}$. Cette durée est comparable avec celle du processus de relaxation entre les électrons et les ions et nous avons par conséquent uniquement sondé des états à l'équilibre thermique $T_e = T_i$. La résolution temporelle a été considérablement améliorée (d'un facteur ~ 10) lors de la seconde expérience mettant en oeuvre des agrégats de xénon comme cible de conversion X. Nous avons aussi publié un article lié à ce travail et traitant de la comparaison de ces deux sources de rayonnement X [144]. Elle a été estimée à $1,2 \pm 0,2 \text{ ps rms}$, ce qui nous a permis cette fois-ci de caractériser

des états hors de l'équilibre thermique où $T_e \gg T_i$ via les nombreux spectres XANES enregistrés. Cette fois-ci, la dynamique de $T_e(t)$ extraite des structures de pré-seuil nous a permis d'étudier la relaxation électron-ion dont nous avons retiré un temps caractéristique de $5,1 \pm 1,5$ ps pour une fluence de chauffage absorbée de $0,4 \pm 0,1$ J.cm⁻². La disparition de l'ordre atomique, que nous avons assimilée à la transition de phase du solide au liquide en comparant les résultats à des simulations hydrodynamiques, a aussi été observée lors de cette expérience au travers les modulations post-seuil des spectres XANES. Cette analyse demande des spectres qui ont un niveau de bruit très faible et une bonne résolution spectrale.

Les situations hors de l'équilibre thermique sont généralement représentées à l'aide du modèle à deux températures où les évolutions de $T_e(t)$ et $T_i(t)$ dépendent fortement des coefficients mis en jeu : les capacités calorifiques électronique et ionique $C_e(T_e)$ et $C_i(T_i)$, le coefficient de couplage électron-ion $G(T_e)$ ainsi que les conductivités thermiques électronique et ionique $\kappa_e(T_e)$ et $\kappa_i(T_i)$. En comparant les évolutions de $T_e(t)$ expérimentales et des $T_e(t)$ calculées avec ce modèle par le code hydrodynamique ESTHER, nous avons établi que ces simulations reproduisaient les données si l'on utilisait les coefficients de Lin *et al.*, mais aussi en prenant en compte la détente hydrodynamique de l'échantillon de 80 nm de cuivre. Le choix des coefficients employés se répercutant simultanément sur les évolutions de $T_e(t)$ et $T_i(t)$, il n'est pas toutefois possible de déterminer des valeurs absolues de ces coefficients à partir des mesures, ce qui reste un enjeu dans les études liées à la matière dense et tiède. L'ensemble de cette étude fait l'objet de la publication de la référence [178].

La dernière expérience réalisée avec la source de rayonnement bêta-tron comme impulsion sonde dans l'expérience de XANES résolue en temps a permis une nouvelle fois d'améliorer la résolution temporelle de manière remarquable. En effet, le rayonnement bêta-tron donne lieu à des impulsions de photons de seulement quelques femtosecondes. Nous avons ainsi pu sonder des états très proches de l'instant de chauffage et du dépôt d'énergie du laser. Ce travail a donné lieu à une publication dans la revue *Nature Communications* [176]. Les expériences réalisées au CELIA ont engendré des résultats compatibles avec l'hypothèse d'un chauffage homogène sur toute l'épaisseur de l'échantillon. Avec l'expérience effectuée au LOA et la résolution temporelle de quelques dizaines de femtosecondes, nous avons établi que les résultats expérimentaux étaient reproduits par les simulations seulement si l'on tient compte du transport thermique à partir d'un dépôt initial dans l'épaisseur de peau. Ces observations sont en accord avec les hypothèses de réduction de la distance de propagation des électrons balistiques dans ce régime de la matière dense et tiède. Cette dernière expérience a aussi soulevé de nombreuses interrogations, que ce soit au niveau du spectre XANES du cuivre en conditions ambiantes différent de celui du LOA que les spectres obtenus aux plus fortes fluences.

La résolution temporelle atteinte avec le rayonnement bêta-tron est la plus courte jamais observée sur ce type de mesures, et ouvre par conséquent la porte à de nombreuses possibilités pour de prochaines études dans ce domaine.

De plus, si l'on parvient à réduire de nouveau la résolution temporelle limitée ici à quelques dizaines de femtosecondes sur ce type de mesures (par exemple en modifiant le dispositif expérimental au LOA ou en effectuant l'expérience sur une installation de type XFEL pour l'impulsion sonde), peut-être serons nous en mesure de sonder des états électroniques non thermalisés. Si de tels états sont observés expérimentalement, il sera nécessaire d'adapter la description dans les simulations de dynamique moléculaire quantique que nous avons effectuées. En effet, les calculs présentés dans cette thèse considèrent tous une population

électronique thermalisée à une température T_e définie. D'autres développements d'ordre numérique sont aussi en cours sur le code ABINIT, notamment pour implémenter le couplage spin-orbite et les effets de relaxation des états de coeur avec les changements de densité et de température. Dans l'expérience réalisée au LOA, nous avons observé des allures de pré-seuils que nous n'avons pas retrouvées dans les simulations de QMD. Toutefois, ces différences n'apparaissent pas aux premiers instants mais après quelques picosecondes et nous avons par conséquent pu écarter l'hypothèse d'une sonde d'états non thermalisés.

Par ailleurs, l'homogénéité du chauffage ultra-court pourrait être étudiée sur une installation de type XFEL en tant qu'impulsion pompe. En effet, les intensités des impulsions de photons X délivrées permettent d'atteindre un niveau de chauffage important tout en assurant un chauffage homogène du fait de la longueur de pénétration très importante de ces photons. Il nous serait ensuite possible de comparer les résultats obtenus en chauffant un échantillon avec un laser optique et avec une impulsion de photons X et d'établir si oui ou non le parcours balistique des électrons est réduit dans le régime WDM.

Enfin, nous pouvons envisager de coupler ces mesures de spectroscopie XANES résolues en temps à des mesures de diffraction (X ou d'électrons). Cela permettrait d'étudier l'évolution de la structure électronique (XANES) pendant la transition de phase du solide au liquide (diffraction). Ces mesures simultanées pourraient de plus idéalement être réalisées sur des stations expérimentales implémentées dans les laboratoires de manière permanente dans l'optique de réaliser, dans les années à venir, des expériences dans le régime WDM et hors de l'équilibre thermique de manière quasiment routinières.

Bibliographie

- [1] R W Lee, D Kalantar, and J Molitoris. Warm dense matter : An overview. Technical report, LLNL, 2004.
- [2] J. J. Carrera, X. M. Tong, and S-I. Chu. Creation and control of a single coherent attosecond xuv pulse by few-cycle intense laser pulses. *Phys. Rev. A*, 74 :023404, Aug 2006.
- [3] F Krausz and M Ivanov. Attosecond physics. *Rev. Mod. Phys.*, 81 :163–234, Feb 2009.
- [4] G. Mourou, S. Mironov, E. Khazanov, and A. Sergeev. Single cycle thin film compressor opening the door to zeptosecond-exawatt physics. *The European Physical Journal Special Topics*, 223(6) :1181–1188, May 2014.
- [5] M.A. Wahab. *Solid State Physics : Structure and Properties of Materials*. Alpha Science International Limited, 2005.
- [6] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, and A. Tünnermann. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Applied Physics A*, 63(2) :109–115, Aug 1996.
- [7] M I Kganov, I M Lifshitz, and L V Tanatarov. Relaxation between electrons and the crystalline lattice. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 31(2) :232, 1957.
- [8] M. W. C. Dharma-wardana and Michael S. Murillo. Pair-distribution functions of two-temperature two-mass systems : Comparison of molecular dynamics, classical-map hypernetted chain, quantum monte carlo, and kohn-sham calculations for dense hydrogen. *Phys. Rev. E*, 77 :026401, Feb 2008.
- [9] D. V. Knyazev and P. R. Levashov. Transport and optical properties of warm dense aluminum in the two-temperature regime : Ab initio calculation and semiempirical approximation. *Physics of Plasmas*, 21(7) :073302, 2014.
- [10] S. Mazevet, J. Cl erouin, V. Recoules, P. M. Anglade, and G. Zerah. Ab-initio simulations of the optical properties of warm dense gold. *Physical Review Letters*, 95(8), 2005.
- [11] P R Levashov, G V Sin'ko, N A Smirnov, D V Minakov, O P Shemyakin, and K V Khishchenko. Pseudopotential and full-electron dft calculations of thermodynamic properties of electrons in metals and semiempirical equations of state. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22(50) :505501, 2010.

- [12] G.V. Sin'ko, N.A. Smirnov, A.A. Ovechkin, P.R. Levashov, and K.V. Khishchenko. Thermodynamic functions of the heated electron subsystem in the field of cold nuclei. *High Energy Density Physics*, 9(2) :309 – 314, 2013.
- [13] D.B. Chrisey and G.K. Hubler. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. Wiley, 1994.
- [14] D. Fisher, M. Fraenkel, Z. Zinamon, Z. Henis, E. Moshe, Y. Horovitz, E. Luzon, S. Maman, and S. Eliezer. Intraband and interband absorption of femtosecond laser pulses in copper. *Laser and Particle Beams*, 23(3) :391–393, 2005.
- [15] D. V. Fisher, Z. Henis, S. Eliezer, and J. Meyer-Ter-Vehn. Core holes, charge disorder, and transition from metallic to plasma properties in ultrashort pulse irradiation of metals. *Laser and Particle Beams*, 24(1) :81–94, 2006.
- [16] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Cengage Learning, 2011.
- [17] V. Recoules, J. Cl  rouin, G. Z  rah, P. M. Anglade, and S. Mazevet. Effect of intense laser irradiation on the lattice stability of semiconductors and metals. *Physical Review Letters*, 96(5) :1–4, 2006.
- [18] R. Ernstorfer, M. Harb, C. T Hebeisen, G. Sciaini, T. Dartigalongue, and R. J. D. Miller. The formation of warm dense matter : Experimental evidence for electronic bond hardening in gold. *Science*, 323(5917) :1033–1037, 2009.
- [19] Y. Ping, A. A. Correa, T. Ogitsu, E. Draeger, E. Schwegler, T. Ao, K. Widmann, D. F. Price, E. Lee, H. Tam, P. T. Springer, D. Hanson, I. Koslow, D. Prendergast, G. Collins, and A. Ng. Warm dense matter created by isochoric laser heating. *High Energy Density Physics*, 6(2) :246–257, 2010.
- [20] S. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perelman. Electron emission from metal surfaces exposed to ultra-short laser pulses. *Zhurnal Eksperimental noi i Teoreticheskoi Fiziki*, 66 :776–781, 07 1974.
- [21] McGraw-Hill. *American Institute of Physics Handbook*, volume 3rd ed. Dwight E. Gray, 1953.
- [22] Z. Lin, L. V. Zhigilei, and V. Celli. Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium. *Physical Review B*, 77(7), 2008.
- [23] P L Dulong and A T Petit. Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur. *Annales de Chimie et de Physique*, 10 :395 – 413, 1819.
- [24] B I Cho, K Engelhorn, A A Correa, T Ogitsu, C P Weber, H J Lee, J Feng, P A Ni, Y Ping, A J Nelson, D Prendergast, R W Lee, R W Falcone, P A Heimann, Advanced Light Source, and Lawrence Berkeley. Electronic Structure of Warm Dense Copper Studied by Ultrafast X-Ray Absorption Spectroscopy. 167601(April) :22–25, 2011.
- [25] H-E Elsayed, T B Norris, and M A Pessot ang G A Mourou. Time-resolved observation of electron-phonon relaxation in copper. *Phys. Rev. Lett*, (12) :1212–1215, 1987.
- [26] J. K. Chen, W. P. Latham, and J. E. Beraun. The role of electron–phonon coupling in ultrafast laser heating. *Journal of Laser Applications*, 17(1) :63, 2005.

- [27] S. E. Kirkwood, Y. Y. Tsui, R. Fedosejevs, A. V. Brantov, and V. Yu Bychenkov. Experimental and theoretical study of absorption of femtosecond laser pulses in interaction with solid copper targets. *Physical Review B*, 79(14) :1–7, 2009.
- [28] E. Bévilion, J. P. Colombier, V. Recoules, and R. Stoian. First-principles calculations of heat capacities of ultrafast laser-excited electrons in metals. *Applied Surface Science*, 336 :79–84, 2015.
- [29] L Waldecker, R Bertoni, R Ernstorfer, and J Vorberger. Electron-phonon coupling and energy flow in a simple metal beyond the two-temperature approximation. *Phys. Rev. X*, 6(2) :021003, 2016.
- [30] P.A. Loboda, N.A. Smirnov, A.A. Shadrin, and N.G. Karlykhanov. Simulation of absorption of femtosecond laser pulses in solid-density copper. *High Energy Density Physics*, 7(4) :361 – 370, 2011.
- [31] X Y Wang, D M Riffe and Y S Lee, and M C Downer. Time-resolved electron temperature measurement in a highly excited gold target using femtosecond thermionic emission. *Phys. Rev. B*, 50(11) :8016–8019, 1994.
- [32] J K Chen and J E Beraun. Modelling of ultrashort laser ablation of gold films in vacuum. *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, 5(3) :168, 2003.
- [33] A.M. Chen, H.F. Xu, Y.F. Jiang, L.Z. Sui, D.J. Ding, H. Liu, and M.X. Jin. Modeling of femtosecond laser damage threshold on the two-layer metal films. *Applied Surface Science*, 257(5) :1678 – 1683, 2010.
- [34] A.M. Chen, Y.F. Jiang, L.Z. Sui, D.J. Ding, H. Liu, and M.X. Jin. Thermal behavior of thin metal films irradiated by shaped femtosecond pulse sequences laser. *Optics Communications*, 284(8) :2192 – 2197, 2011.
- [35] J. Zhang, Y. Chen, M. Hu, and X. Chen. An improved three-dimensional two-temperature model for multi-pulse femtosecond laser ablation of aluminum. *Journal of Applied Physics*, 117(6) :063104, 2015.
- [36] A. Ng, A. Forsman, and G. Chiu. Electron thermal conduction waves in a two-temperature, dense plasma. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :2914–2917, 1998.
- [37] K. Widmann, T. Ao, M. E. Foord, D. F. Price, A. D. Ellis, P. T. Springer, and A. Ng. Single-state measurement of electrical conductivity of warm dense gold. *Physical Review Letters*, 92(12) :10–13, 2004.
- [38] A Forsman, A Ng, G Chiu, and R L More. Interaction of femtosecond laser pulses with ultrathin foils. *Phys. Rev. E*, 58(2) :R1248–R1251, 1998.
- [39] Y. Ping, D. Hanson, I. Koslow, T. Ogitsu, D. Prendergast, E. Schwegler, G. Collins, and A. Ng. Broadband dielectric function of nonequilibrium warm dense gold. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :255003, 2006.
- [40] T. Ao, Y. Ping, K. Widmann, D. F. Price, E. Lee, H. Tam, P. T. Springer, and A. Ng. Optical properties in nonequilibrium phase transitions. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :055001, 2006.
- [41] Z. Chen, B. Holst, S. E. Kirkwood, V. Sametoglu, M. Reid, Y. Y. Tsui, V. Recoules, and A. Ng. Evolution of ac Conductivity in Nonequilibrium Warm Dense Gold. *Physical Review Letters*, 110(13) :1–5, 2013.

- [42] B. Holst, V. Recoules, S. Mazevet, M. Torrent, A. Ng, Z. Chen, S. E. Kirkwood, V. Sametoglu, M. Reid, and Y. Y. Tsui. Ab initio model of optical properties of two-temperature warm dense matter. *Physical Review B*, 90(3) :1–9, 2014.
- [43] H. Morikami, H. Yoneda, K. Ueda, and R. M. More. Detection of hydrodynamic expansion in ultrashort pulse laser ellipsometric pump-probe experiments. *Phys. Rev. E*, 70 :035401, Sep 2004.
- [44] T. Ogitsu, Y. Ping, A. Correa, B. I. Cho, P. A. Heimann, E. Schwegler, J. Cao, and G. W. Collins. Ballistic electron transport in non-equilibrium warm dense gold. *High Energy Density Physics*, 8(3) :303–306, 2012.
- [45] Y. Ping, D. Hanson, I. Koslow, T. Ogitsu, D. Prendergast, E. Schwegler, G. Collins, and A. Ng. Dielectric function of warm dense gold. *Physics of Plasmas*, 15(5), 2008.
- [46] J. P. Geindre, P. Audebert, A. Rousse, F. Fallières, J. C. Gauthier, A. Mysyrowicz, A. Dos Santos, G. Hamoniaux, and A. Antonetti. Frequency-domain interferometer for measuring the phase and amplitude of a femtosecond pulse probing a laser-produced plasma. *Optics letters*, 19 :1997–9, 12 1994.
- [47] S. Rebibo, J.-P. Geindre, P. Audebert, G. Grillon, J.-P. Chambaret, and J.-C. Gauthier. Single-shot spectral interferometry of femtosecond laser-produced plasmas. *Laser and Particle Beams*, 19(1) :67–73, 2001.
- [48] Claude Fourment, F Deneuille, D Descamps, F Dorchies, S Petit, O Peyrusse, B Holst, and V Recoules. Experimental determination of temperature-dependent electron-electron collision frequency in isochorically heated warm dense gold. *Physical Review B*, 89, 03 2014.
- [49] P. Morel and P. Nozières. Lifetime effects in condensed helium-3. *Phys. Rev.*, 126(6) :1909–1918, 1962.
- [50] Yu. V. Petrov, N. A. Inogamov, and K. P. Migdal. Thermal conductivity and the electron-ion heat transfer coefficient in condensed media with a strongly excited electron subsystem. *JETP Letters*, 97(1) :20–27, Mar 2013.
- [51] B. Rethfeld, A. Kaiser, M. Vicanek, and G. Simon. Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in metals under femtosecond laser irradiation. *Physical Review B*, 65(21) :2143031–21430311, 2002.
- [52] L. Spitzer. *Physics of fully ionized gases*. Interscience tracts on physics and astronomy. Interscience Publishers, 1962.
- [53] J Li, J Zhou, T Ogitsu, Y Ping, W D Ware, and J Cao. Probing the warm dense copper nano-foil with ultrafast electron shadow imaging and deflectometry. *High Energy Density Physics*, 8 :298–302, 2012.
- [54] L. Spitzer and R. Härm. Transport phenomena in a completely ionized gas. *Phys. Rev.*, 89 :977–981, Mar 1953.
- [55] Y. T. Lee and R. M. More. An electron conductivity model for dense plasmas. *The Physics of Fluids*, 27(5) :1273–1286, 1984.
- [56] G. A. Rinker. Thermal conductivity of a strongly coupled plasma. *Phys. Rev. B*, 31 :4220–4229, Apr 1985.

- [57] P.A. Sterne, S.B. Hansen, B.G. Wilson, and W.A. Isaacs. Equation of state, occupation probabilities and conductivities in the average atom purgatorio code. *High Energy Density Physics*, 3(1) :278 – 282, 2007.
- [58] S. Kuhlbrodt and R. Redmer. Transport coefficients for dense metal plasmas. *Phys. Rev. E*, 62 :7191–7200, 2000.
- [59] Michael P. Desjarlais, Christian R. Scullard, Lorin X. Benedict, Heather D. Whitley, and Ronald Redmer. Density-functional calculations of transport properties in the nondegenerate limit and the role of electron-electron scattering. *Phys. Rev. E*, 95 :033203, Mar 2017.
- [60] A McKelvey, G E Kemp, P A Sterne, A Fernandez-Panella, R Shepherd, M Marinak, A Link, G W Collins, H Sio, J King, R R Freeman, R Hua, C McGuffey, J Kim, F N Beg, and Y Ping. Thermal conductivity measurements of proton-heated warm dense aluminum. *Scientific Reports*, 7(7015), 2017.
- [61] S. H. Glenzer, O. L. Landen, P. Neumayer, R. W. Lee, K. Widmann, S. W. Pollaine, R. J. Wallace, G. Gregori, A. Höll, T. Bornath, R. Thiele, V. Schwarz, W.-D. Kraeft, and R. Redmer. Observations of plasmons in warm dense matter. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :065002, 2007.
- [62] J Chihara. Difference in x-ray scattering between metallic and non-metallic liquids due to conduction electrons. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 17(2) :295, 1987.
- [63] A. D. Baczewski, L. Shulenburger, M. P. Desjarlais, S. B. Hansen, and R. J. Magyar. X-ray thomson scattering in warm dense matter without the chihara decomposition. *Phys. Rev. Lett.*, 116 :115004, Mar 2016.
- [64] C Rischel, A Rouse, I Uschmann, P A Albouy, J P Geindre, P Audebert, J C Gauthier, E Fröster, J L Martin, and A Antonetti. Femtosecond time-resolved x-ray diffraction from laser-heated organic films. *Nature*, 390 :490–492, 197.
- [65] J. Chen, W. K. Chen, and P. M. Rentzepis. Blast wave and contraction in au(111) thin film induced by femtosecond laser pulses. a time resolved x-ray diffraction study. *Journal of Applied Physics*, 109(11) :113522, 2011.
- [66] Runze Li, Omar A. Ashour, Jie Chen, H. E. Elsayed-Ali, and Peter M. Rentzepis. Femtosecond laser induced structural dynamics and melting of cu (111) single crystal. an ultrafast time-resolved x-ray diffraction study. *Journal of Applied Physics*, 121(5) :055102, 2017.
- [67] S. Doniach. Early work with synchrotron radiation at stanford. *J. Sync. Rad.*, 4 :380, 1997.
- [68] J. J. Rehr and R. C. Albers. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Reviews of Modern Physics*, 72(3) :621, 2000.
- [69] James E Penner-Hahn. *X-ray Absorption Spectroscopy*. 2003.
- [70] E. E. Alp, S. M. Mini, and M. Ramanathan. X-ray absorption spectroscopy : EXAFS and XANES - a versatile tool to study the atomic and electronic structure of materials. Technical report, ANL/APS/TM-7, United States, 1990.
- [71] A. Mottana and A. Marcelli. The historical development of X-ray Absorption Fine Spectroscopy and of its applications to materials science. 27, 12 2013.

- [72] F. Dorchies and V. Recoules. Non-equilibrium solid-to-plasma transition dynamics using XANES diagnostic. *Physics Reports*, 657 :1–26, 2016.
- [73] F. Dorchies, A. Lévy, C. Goyon, P. Combis, D. Descamps, C. Fourment, M. Harmand, S. Hulin, P. M. Leguay, S. Petit, O. Peyrusse, and J. J. Santos. Unraveling the solid-liquid-vapor phase transition dynamics at the atomic level with ultrafast x-ray absorption near-edge spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 107 :245006, Dec 2011.
- [74] F. Dorchies, V. Recoules, J. Bouchet, C. Fourment, P. M. Leguay, B. I. Cho, K. Engelhorn, M. Nakatsutsumi, C. Ozkan, T. Tschentscher, M. Harmand, S. Toleikis, M. Störmer, E. Galtier, H. J. Lee, B. Nagler, P. A. Heimann, and J. Gaudin. Time evolution of electron structure in femtosecond heated warm dense molybdenum. *Physical Review B*, 92(14) :1–5, 2015.
- [75] J.M. Ziman. *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge University Press, 1972.
- [76] C. V. Shank, R. Yen, and C. Hirlimann. Time-resolved reflectivity measurements of femtosecond-optical-pulse-induced phase transitions in silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 50 :454–457, Feb 1983.
- [77] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, M. Boing, A. Cavalleri, and D. von der Linde. Thermal and nonthermal melting of gallium arsenide after femtosecond laser excitation. *Phys. Rev. B*, 58 :R11805–R11808, Nov 1998.
- [78] L. Huang, J. P. Callan, E. N. Glezer, and E. Mazur. GaAs under Intense Ultrafast Excitation : Response of the Dielectric Function. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :185–188, Jan 1998.
- [79] C. W. Siders, A. Cavalleri, K. Sokolowski-Tinten, Cs. Tóth, T. Guo, M. Kammler, M. Horn von Hoegen, K. R. Wilson, D. von der Linde, and C. P. J. Barty. Detection of nonthermal melting by ultrafast x-ray diffraction. *Science*, 286(5543) :1340–1342, 1999.
- [80] A. Rousse, C. Rischel, S. Fourmaux, I. Uschmann, S. Sebban, G. Grillon, P. Balcou, E. Foerster, J. P. Geindre, P. Audebert, J. C. Gauthier, and D. Hulin. Non-thermal melting in semiconductors measured at femtosecond resolution. *Nature*, 410 :65–8, 04 2001.
- [81] A. Lindenberg, J. Larsson, K. Sokolowski-Tinten, K. Gaffney, C. Blome, O. Synnergren, J. Sheppard, C. Caleman, A. Macphée, and D. Weinstein. Atomic-scale visualization of inertial dynamics. *Science*, 308 :392–395, 01 2005.
- [82] Y Ping, A Fernandez-Panella, H Sio, A Correa, R Shepherd, O Landen, R A London, P A Sterne, H D Whitley, D Fratanduono, T R Boehly, and G W Collins. Differential heating : A versatile method for thermal conductivity measurements in high-energy-density matter. *Physics of Plasmas*, 22(9), 2015.
- [83] N. S. Grigoryan, E. S. Zijlstra, and M. E. Garcia. Electronic origin of bond softening and hardening in femtosecond-laser-excited magnesium. *New Journal of Physics*, 16(1) :013002, 2014.
- [84] A.C. Thompson. *X-ray Data Booklet*. Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, 2001.
- [85] F. Graziani, M. P. Desjarlais, R. Redmer, and S. B. Trickey. *Frontiers and Challenges in Warm Dense Matter*. 01 2014.

- [86] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, Nov 1964.
- [87] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133–A1138, Nov 1965.
- [88] J. Callaway and N.H. March. Density functional methods :theory and applications. volume 38 of *Solid State Physics*, pages 135 – 221. Academic Press, 1984.
- [89] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45 :566–569, Aug 1980.
- [90] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38 :3098–3100, Sep 1988.
- [91] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37 :785–789, Jan 1988.
- [92] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Phys. Rev. B*, 54 :16533–16539, Dec 1996.
- [93] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, and J.W. Zwanziger. Abinit : First-principles approach to material and nanosystem properties. *Computer Physics Communications*, 180(12) :2582 – 2615, 2009.
- [94] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. HRW international editions. Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [95] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13 :5188–5192, Jun 1976.
- [96] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50 :17953–17979, Dec 1994.
- [97] M. Torrent, F. Jollet, F. Bottin, G. Zérah, and X. Gonze. Implementation of the projector augmented-wave method in the abinit code : Application to the study of iron under pressure. *Computational Materials Science*, 42(2) :337 – 351, 2008.
- [98] N. D. Mermin. Thermal properties of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 137 :A1441–A1443, Mar 1965.
- [99] F. Zhang. Operator-splitting integrators for constant-temperature molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 106(14) :6102–6106, 1997.
- [100] P. Minary, G. J. M., and M. E. Tuckerman. Algorithms and novel applications based on the isokinetic ensemble. I. Biophysical and path integral molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 118(6) :2510–2526, 2003.
- [101] M. Taillefumier, D. Cabaret, A. M. Flank, and F. Mauri. X-ray absorption near-edge structure calculations with the pseudopotentials : Application to the K edge in diamond and α -quartz. *Physical Review B*, 66(19) :195107, 2002.

- [102] N.A.W. Holzwarth, A.R. Tackett, and G.E. Matthews. A projector augmented wave (paw) code for electronic structure calculations, part i : atompaw for generating atom-centered functions. *Computer Physics Communications*, 135(3) :329 – 347, 2001.
- [103] F. Jollet, M. Torrent, and N. Holzwarth. Generation of Projector Augmented-Wave atomic data : A 71 element validated table in the XML format. *Computer Physics Communications*, 185(4) :1246 – 1254, 2014.
- [104] F. Birch. Finite elastic strain of cubic crystals. *Phys. Rev.*, 71 :809–824, Jun 1947.
- [105] M E. Straumanis and L S. Yu. Lattice parameters, densities, expansion coefficients and perfection of structure of cu and of cu–in α phase. *Acta Crystallographica Section A - ACTA CRYSTALLOGR A*, 25 :676–682, 11 1969.
- [106] H. Ebert, J. Stöhr, S. Parkin, and M. Samant. L-edge x-ray absorption in fcc and bcc Cu metal : Comparison of experimental and first-principles theoretical results. *Physical Review B*, 53(23) :16067–16073, 1996.
- [107] E. S. Zijlstra, F. Cheenicode Kabeer, B. Bauerhenne, T Zier, N. Grigoryan, and M. E. Garcia. Modeling of material properties after ultrashort laser and XUV excitation. *Applied Physics A : Materials Science and Processing*, 110(3) :519–528, 2013.
- [108] B L Henke, E M Gullikson, and J C Davis. X-ray interactions : photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30000 eV, Z=1-92. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 54(2) :181 – 342, 1993.
- [109] D. Coster and R. Smoluchowski. The fine structure of x-ray absorption edges of copper and zinc in copper-zinc alloys. *Physica*, 2(1-12) :1–12, 1935.
- [110] O. Bunău and M. Calandra. Projector augmented wave calculation of x-ray absorption spectra at the L_{2,3} edges. *Physical Review B*, 87(20) :1–13, 2013.
- [111] J.E. Müller, O. Jepsen, and J.W. Wilkins. X-ray absorption spectra : K-edges of 3d transition metals, L-edges of 3d and 4d metals, and M-edges of palladium. *Solid State Communications*, 42(5) :365 – 368, 1982.
- [112] M P. Seah and W A. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces : A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis*, 1 :2 – 11, 02 1979.
- [113] M O Krause and J H Oliver. Natural widths of atomic K and L levels, $k\alpha$ x-ray lines and several KLL auger lines. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 8, 1979.
- [114] R. D. Deslattes, E.J. Anton. X-ray transition energies : new approach to a comprehensive evaluation. *Rev. Mod. Phys.*, 75 :35–99, Jan 2003.
- [115] J. Bouchet, F. Bottin, G. Jomard, and G. Zérah. Melting curve of aluminum up to 300 gpa obtained through ab initio molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. B*, 80 :094102, Sep 2009.
- [116] J. A. Cahill and A. D. Kirshenbaum. The density of liquid copper from its melting point (1356 K) to 2500 K and an estimate of its critical constants. *The Journal of Physical Chemistry*, 66(6) :1080–1082, 1962.
- [117] F. W. Lytle, P. S.P. Wei, R. B. Gregor, G. H. Via, and J. H. Sinfelt. Effect of chemical environment on magnitude of x-ray absorption resonance at L_{III}edges. Studies on metallic elements, compounds, and catalysts. *The Journal of Chemical Physics*, 70(11) :4849–4855, 1979.

- [118] T. Hiratoko, A. Yoshiasa, T. Nakatani, M. Okube, A. Nakatsuka, and K. Sugiyama. Temperature dependence of pre-edge features in ti k-edge xanes spectra for atio(3) (a = ca and sr), a(2)tio(4) (a = mg and fe), tio2 rutile and tio2 anatase. *Journal of synchrotron radiation*, 20 :641–3, 07 2013.
- [119] A. A. Zholents and M. S. Zolotarev. Femtosecond x-ray pulses of synchrotron radiation. *Phys. Rev. Lett.*, 76 :912–915, Feb 1996.
- [120] F Dorchie, N Fedorov, and L Lecherbourg. Experimental station for laser-based picosecond time-resolved x-ray absorption near-edge spectroscopy. *Review Of Scientific Instruments*, 86 :073106, 2015.
- [121] H. H. Johann. Die erzeugung lichtstarker röntgenspektren mit hilfe von konkavkristallen. *Zeitschrift für Physik*, 69(3) :185–206, May 1931.
- [122] N G Alexandropoulos. X-ray evaluation of crystals for stellar spectrometers. Technical report, The Aerospace Corporation, El Segundo, California, 1974.
- [123] A Levy, F Dorchie, C Fourment, M Harmand, S Hulin, J J Santos, D Descamps, S Petit, and R Bouillaud. Double conical crystal x-ray spectrometer for high resolution ultrafast x-ray absorption near-edge spectroscopy of al k edge. *Review Of Scientific Instruments*, 81 :063107, 2010.
- [124] J. Gaudin, C. Fourment, B. I. Cho, K. Engelhorn, E. Galtier, M. Harmand, P. M. Leguay, H. J. Lee, B. Nagler, M. Nakatsutsumi, C. Ozkan, M. Störmer, S. Toleikis, Th Tschentscher, P. A. Heimann, and F. Dorchie. Towards simultaneous measurements of electronic and structural properties in ultra-fast X-ray free electron laser absorption spectroscopy experiments. *Scientific Reports*, 4 :1–5, 2014.
- [125] Z Chang, A Rundquist, H Wang, M M Murnane, and H C Kapteyn. Generation of coherent soft x rays at 2.7 nm using high harmonics. *Physical Review Letters*, 79(16) :2967 – 2970, 1997.
- [126] Y. Pertot, C. Schmidt, M. Matthews, A. Chauvet, M. Huppert, V. Svoboda, A. von Conta, A. Tehlar, D. Baykusheva, J. P. Wolf, and H. J. Wörner. Time-resolved x-ray absorption spectroscopy with a water window high-harmonic source. *Science*, 355(6322) :264–267, 2017.
- [127] D. Popmintchev, B. R. Galloway, M. C. Chen, F. Dollar, C. A. Mancuso, A. Hankla, L. Miaja-Avila, G. O’Neil, J. M. Shaw, G. Fan, S. Ališauskas, G. Andriukaitis, T. Balčiūnas, O. D. Mücke, A. Pugzlys, A. Baltuška, H. C. Kapteyn, T. Popmintchev, and M. M. Murnane. Near- and extended-edge x-ray-absorption fine-structure spectroscopy using ultrafast coherent high-order harmonic supercontinua. *Phys. Rev. Lett.*, 120 :093002, Mar 2018.
- [128] C. Chen, Z. Tao, A. Carr, P. Matyba, T. Szilvási, S. Emmerich, M. Piecuch, M. Keller, D. Zusin, S. Eich, M. Rollinger, W. You, S. Mathias, U. Thumm, M. Mavrikakis, M. Aeschlimann, P. M. Oppeneer, H. Kapteyn, and M. Murnane. Distinguishing attosecond electron–electron scattering and screening in transition metals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(27) :E5300–E5307, 2017.
- [129] P. Gallant, J. C. Kieffer, F. Dorchie, and O. Peyrusse. Dynamics of al thin foils irradiated by a subpicosecond high intensity laser pulse. *Physics of Plasmas*, 10(3) :577–580, 2003.

- [130] M. Harmand, F. Dorchie, O. Peyrusse, D. Descamps, C. Fourment, S. Hulin, S. Petit, and J. J. Santos. Broad M-band multi-keV x-ray emission from plasmas created by short laser pulses. *Physics of Plasmas*, 16(6) :063301, 2009.
- [131] <https://physics.nist.gov>.
- [132] P. Audebert, P. Renaudin, S. Bastiani-Ceccotti, J.-P. Geindre, C. Chenais-Popovics, S. Tzortzakis, V. Nagels-Silvert, R. Shepherd, I. Matsushima, S. Gary, F. Girard, O. Peyrusse, and J.-C. Gauthier. Picosecond time-resolved x-ray absorption spectroscopy of ultrafast aluminum plasmas. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :025004, Jan 2005.
- [133] O. F. Hagena and W. Obert. Cluster formation in expanding supersonic jets : Effect of pressure, temperature, nozzle size, and test gas. *The Journal of Chemical Physics*, 56(5) :1793–1802, 1972.
- [134] A. McPherson, T. S. Luk, B. D. Thompson, A. B. Borisov, O. B. Shiryaev, X. Chen, K. Boyer, and C. K. Rhodes. Multiphoton induced x-ray emission from Kr clusters on M-shell ($\sim 100\text{\AA}$) and L-shell ($\sim 6\text{\AA}$) transitions. *Phys. Rev. Lett.*, 72 :1810–1813, Mar 1994.
- [135] T. Ditmire, T. Donnelly, R. W. Falcone, and M. D. Perry. Strong x-ray emission from high-temperature plasmas produced by intense irradiation of clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 75 :3122–3125, Oct 1995.
- [136] F. Dorchie, F. Blasco, T. Caillaud, J. Stevefelt, C. Stenz, A. S. Boldarev, and V. A. Gasilov. Spatial distribution of cluster size and density in supersonic jets as targets for intense laser pulses. *Phys. Rev. A*, 68 :023201, Aug 2003.
- [137] O. F. Hagena. Condensation in free jets : Comparison of rare gases and metals. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 4(3) :291–299, Sep 1987.
- [138] O. F. Hagena. Cluster ion sources (invited). *Review of Scientific Instruments*, 63(4) :2374–2379, 1992.
- [139] F. Dorchie, T. Caillaud, F. Blasco, C. Bonté, H. Jouin, S. Micheau, B. Pons, and J. Stevefelt. Investigation of laser-irradiated ar cluster dynamics from *k*-shell x-ray emission measurements. *Phys. Rev. E*, 71 :066410, Jun 2005.
- [140] T Ditmire, P K Patel, R A Smith, J S Wark, S J Rose, D Milathianaki, R S Marjoribanks, and M H R Hutchinson. KeV x-ray spectroscopy of plasmas produced by the intense picosecond irradiation of a gas of xenon clusters. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 31(12) :2825, 1998.
- [141] A Lévy, F Dorchie, M Harmand, C Fourment, S Hulin, O Peyrusse, J J Santos, P Antici, P Audebert, J Fuchs, L Lancia, A Mancic, M Nakatsutsumi, S Mazevet, V Recoules, P Renaudin, and S Fourmaux. X-ray absorption for the study of warm dense matter. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 51(12) :124021, 2009.
- [142] R Ramis, K Eidmann, J Meyer ter Vehn, and S Hullër. MULTI-fs - a computer code for laser-plasma interaction in the femtosecond regime. *Computer Physics COmmunications*, 183 :637, 2012.
- [143] J MacFarlane, I Golovkin, P Wang, P Woodruff, and N Pereyra. SPECT3D - a multi-dimensional collisional-radiative code for generating diagnostic signatures based on hydrodynamics and pic simulation output. *High Energy Density Physics*, 6 :181, 2007.

- [144] F Dorchie, N Jourdain, L Lecherbourg, and P Renaudin. Comparisons of x-ray sources generated by subpicosecond laser-plasma interaction on clusters and on solid targets. *Physical Review E*, 98 :033212, 2018.
- [145] J P Colombier, P Combis, F Bonneau, R Le Harzic, and E Audouard. Hydrodynamic simulations of metal ablation by femtosecond laser irradiation. *Physical Review B*, page 165406, 2005.
- [146] I. V. Lomonosov, A.V. Bushman, and V. E. Fortov. Equations of state for metals at high energy densities. *AIP Conference Proceedings*, 309(1) :117–120, 1994.
- [147] K S Holian. *Report No. LA-10160-MS UC-34*. Los Alamos, New Mexico, 1984.
- [148] J Hohlfeld, S S Wellershoff, Gudde, U Conrad, V Jahnke, and E Matthias. Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals. *Chemical Physics*, 251 :237 – 258, 2000.
- [149] D Gall. Electron mean free path in elemental metals. *Journal of Applied Physics*, 119(8) :085101, 2016.
- [150] S. D. Brorson, A. Kazeroonian, J. S. Moodera, D. W. Face, T. K. Cheng, E. P. Ippen, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus. Femtosecond room-temperature measurement of the electron-phonon coupling constant γ in metallic superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 64 :2172–2175, Apr 1990.
- [151] J B Lee, K Kang, and S H Lee. Comparison of theoretical models of electron-phonon coupling in thin gold films irradiated by femtosecond pulse lasers. *Materials Transactions*, 52(3) :547 – 553, 2011.
- [152] K. Migdal, Y. V. Petrov, D. Ilnitsky, V. Zhakhovsky, N. Inogamov, K. Khishchenko, D. Knyazev, and P. Levashov. Heat conductivity of copper in two-temperature state. *Applied Physics A*, 122, 04 2016.
- [153] S. K. Sundaram and E. Mazur. Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses. *Nature Materials*, 1(4) :217–224, 2002.
- [154] J. Ding, M. Xu, P. F. Guan, S. W. Deng, Y. Q. Cheng, and E. Ma. Temperature effects on atomic pair distribution functions of melts. *The Journal of Chemical Physics*, 140(6) :064501, 2014.
- [155] Y Kita, J B Van Zytveld, Z Morita, and T Iida. Covalency in liquid si and liquid transition-metal-si alloys : X-ray diffraction studies. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 6(4) :811, 1994.
- [156] F. F. Abraham. An isothermal-isobaric computer simulation of the supercooled-liquid/glass transition region : Is the short-range order in the amorphous solid fcc? *The Journal of Chemical Physics*, 72(1) :359–365, 1980.
- [157] H. J. Raveche, R. D. Mountain, and W. B. Streett. Freezing and melting properties of the lennard-jones system. *The Journal of Chemical Physics*, 61(5) :1970–1984, 1974.
- [158] L. F. Zhu, B. Grabowski, and J. Neugebauer. Efficient approach to compute melting properties fully from ab initio with application to cu. *Phys. Rev. B*, 96 :224202, Dec 2017.
- [159] R L McGreevy and M A Howe. Rmc : Modeling disordered structures. *Annual Review of Materials Science*, 22(1) :217–242, 1992.

- [160] D. Minakov and P. Levashov. Melting curves of metals with excited electrons in the quasiharmonic approximation. *Physical Review B*, 92, 12 2015.
- [161] S. Japel, B. Schwager, R. Boehler, and M. Ross. Melting of copper and nickel at high pressure : The role of d electrons. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :167801, Oct 2005.
- [162] J Akella and G C Kennedy. Melting of gold, silver, and copper—proposal for a new high-pressure calibration scale. *Journal of Geophysical Research*, 76(20) :4969–4977.
- [163] H. K. Hieu. Systematic prediction of high-pressure melting curves of transition metals. *Journal of Applied Physics*, 116(16) :163505, 2014.
- [164] T. Tajima and J. M. Dawson. Laser electron accelerator. *Phys. Rev. Lett.*, 43 :267–270, Jul 1979.
- [165] S. Kiselev, A. Pukhov, and I. Kostyukov. X-ray generation in strongly nonlinear plasma waves. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :135004, Sep 2004.
- [166] A. Rouse, K. T. Phuoc, R. Shah, A. Pukhov, E. Lefebvre, V. Malka, S. Kiselev, F. Burgy, J. P. Rousseau, D. Umstadter, and D. Hulin. Production of a keV x-ray beam from synchrotron radiation in relativistic laser-plasma interaction. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :135005, Sep 2004.
- [167] S. Corde, K. Ta Phuoc, G. Lambert, R. Fitour, V. Malka, A. Rouse, A. Beck, and E. Lefebvre. Femtosecond x rays from laser-plasma accelerators. *Rev. Mod. Phys.*, 85 :1–48, Jan 2013.
- [168] M. Mo, S. Fourmaux, A. Ali, P. Lassonde, J. C. Kieffer, and R. Fedosejevs. Characterization of laser wakefield generated betatron x-ray radiation using grazing incidence mirror reflection. *The European Physical Journal D*, 68(10) :301, Oct 2014.
- [169] S. Kneip, C. McGuffey, J. L. Martins, S. F. Martins, C. Bellei, V. Chvykov, F. Dollar, R. Fonseca, C. Huntington, G. Kalintchenko, A. Maksimchuk, S. P. D. Mangles, T. Matsuoka, S. R. Nagel, C. A. J. Palmer, J. Schreiber, K. T. Phuoc, A. G. R. Thomas, V. Yanovsky, L. O. Silva, K. Krushelnick, and Z. Najmudin. Bright spatially coherent synchrotron X-rays from a table-top source. *Nature Physics*, 6 :980–983, December 2010.
- [170] A. Doepp, B. Mahieu, A. Lifschitz, C. Thaury, A. Doche, E. Guillaume, G. Grittani, O. Lundh, M. Hansson, J. Gautier, M. Kozlova, J. P. Goddet, P. Rousseau, A. Tafzi, V. Malka, A. Rouse, S. Corde, and K. Ta Phuoc. Stable femtosecond x-rays with tunable polarization from a laser-driven accelerator. *Light : Science Applications*, 6 :lsa201786, 11 2017.
- [171] K Ta Phuoc, R Fitour, A Tafzi, T Garl, N Artemiev, R Shah, F Albert, D Boschetto, A Rouse, D E Kim, A Pukhov, V Seredov, and I Kostyukov. Demonstration of the ultrafast nature of laser produced betatron radiation. *Physics Of Plasmas*, 14(080701), 2007.
- [172] A.F. Lifschitz, X. Davoine, E. Lefebvre, J. Faure, C. Rechatin, and V. Malka. Particle-in-cell modelling of laser–plasma interaction using fourier decomposition. *Journal of Computational Physics*, 228(5) :1803 – 1814, 2009.
- [173] L Young, E P Kanter, B Krässig, Y Li, A M March, S T Pratt, R Santra, S H Southworth, N Rohringer, L F DiMauro, G Doumy, C A Roedig, N Berrah, L Fang,

- M Hoener, P H Bucksbaum, J P Cryan, S Ghimire, J M Glownia, D A Reis, J D Bozek, C Bostedt, and M Messerschmidt. Femtosecond electronic response of atoms to ultra-intense x-rays. *Nature*, 466, 2010.
- [174] J. C. Fuggle and N. Mårtensson. Core-level binding energies in metals. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 21(3) :275 – 281, 1980.
- [175] J. Luitz, M. Maier, C. Hébert, P. Schattschneider, P. Blaha, K. Schwarz, and B. Jouffrey. Partial core hole screening in the Cu L3 edge. *European Physical Journal B*, 21(3) :363–367, 2001.
- [176] B. Mahieu, N. Jourdain, K. Ta Phuoc, F. Dorchies, J. P. Goddet, A. Lifschitz, P. Renaudin, and L. Lecherbourg. Probing warm dense matter using femtosecond x-ray absorption spectroscopy with a laser-produced betatron source. *Nature Communications*, 9(3276), 2018.
- [177] J. P. Itié, A. Polian, F. Baudelet, C. Mocuta, D. Thiaudière, E. Fonda, and T. Irifune. Combined x-ray absorption and x-ray diffraction under high pressure. *High Pressure Research*, 36 :1–14, 07 2016.
- [178] N. Jourdain, L. Lecherbourg, V. Recoules, P. Renaudin, and F. Dorchies. Electron-ion thermal equilibration dynamics in femtosecond heated warm dense copper. *Phys. Rev. B*, 97 :075148, 2018.