HAL
open science

Étude expérimentale et numérique des propriétés hors-équilibre de métaux dans le régime dense et tiède à l'échelle femtoseconde

Adrïan Grolleau

To cite this version:

Adrïan Grolleau. Étude expérimentale et numérique des propriétés hors-équilibre de métaux dans le régime dense et tiède à l'échelle femtoseconde. Physique [physics]. Université de Bordeaux, 2022. Français. NNT : 2022BORD0053 . tel-03651072

HAL Id: tel-03651072

https://theses.hal.science/tel-03651072

Submitted on 25 Apr 2022

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.

Thèse de Doctorat

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Bordeaux

École Doctorale des Sciences Physiques et de l'Ingénieur
Spécialité : « Lasers, Matière, et Nanosciences »

présentée par

Adrïan GROLLEAU

Sous la direction de **Fabien DORCHIES**
co-encadré par **Ludovic LECHERBOURG**

Étude expérimentale et numérique des propriétés hors-équilibre de métaux dans le régime dense et tiède à l'échelle femtoseconde

---

Présentée et soutenue publiquement le 02 mars 2022 à l'Université de Bordeaux
devant un jury composé de :

M. Franck Gobet	Professeur des Universités	Univ. Bordeaux	Président
M. Marco Cammarata	Chercheur HDR	ESRF	Rapporteur
M. Stéphane Sebban	Directeur de recherches	ENSTA	Rapporteur
Mme. Raffaella Torchio	Chargée de recherches	ESRF	Examinatrice
M. Fabien Dorchies	Directeur de recherches	Univ. Bordeaux	Directeur de thèse
M. Ludovic Lecherbourg	Chercheur	CEA	Invité

À mon père

Remerciements

Après trois années (et quasi-demie), il est temps de dire merci (ou non) aux personnes qui le méritent (ou pas). Beaucoup m'ont aidé dans ce périple unique que représente la thèse, et tous les citer devrait faire l'objet d'un autre manuscrit à part entière. Vous comprendrez donc que, vue l'extrême facilité d'en écrire un, je me garde d'en rédiger un nouveau ! Ne vous sentez pas lésé de ne pas voir votre nom ici-bas, je vais oublier des gens obligatoirement, ou vous inclure dans des mercis généraux, mais ceux qui ont contribué à faire de cette période de thèse et des années qui l'ont précédé se reconnaîtront, j'en suis sûr.

Dans un premier temps, je voudrais remercier les membres de mon jury de thèse pour avoir pris le temps de lire et d'évaluer mon travail. Merci particulièrement à Stéphane Sebban et Marco Cammarata d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse. Cela a mené à des discussions très intéressantes.

Les remerciements particuliers commencent évidemment par celui sans qui vous ne pourriez même pas lire ces lignes, j'ai nommé Fabien Dorchies, dompteur de sentiers battus, franchisseur de cols par monts et par vaux, grand champion de Scrabble et de mots croisés, et directeur de thèse hors-pair ! Un immense merci de m'avoir contacté de manière inattendue un après-midi de mai ou juin 2018, pour me laisser l'opportunité d'apprendre d'une personne que je n'avais fait qu'apercevoir dans les couloirs du CELIA au cours de mes stages. Malgré mes tendances à vouloir tout résoudre par moi-même, tu es resté disponible quand j'en avais besoin. Tes conseils, ton expérience et ta rigueur m'ont permis de beaucoup apprendre, plus que ce que j'aurai imaginé, tant du côté scientifique que du côté personnel. Je me rappellerai particulièrement de nos visio-corrections extrêmement instructives, parfois un peu longues, et de tous les *zigouzis* cherchés à la loupe sur nos résultats. En bref, une direction très efficace et rigoureuse, mais surtout très humaine. Un grand merci à toi !

La deuxième personne qui mérite tout autant mes remerciements que Fabien, c'est bien Ludovic Lecherbourg, *aka* le Prince de Linux et fervent défenseur du logiciel libre. Toujours disponible, toujours joyeux, jamais négatif, je ne pense pas que j'aurais pu tomber sur un meilleur encadrant. Même lorsque tu m'as lâchement abandonné pour déménager 500 m plus loin. De toutes manières, j'aurais tout le temps de me venger même après ma thèse, et Roger Pato pourra m'y aider ! De tes bonjours aux sonorités elfiques, aux débats primordiaux sur les palettes de couleurs de Python, en passant par les diapos en LaTeX, et d'autres conversations plus sérieuses de temps en temps, j'ai énormément apprécié mon séjour au CEA sous tes non-ordres. Heureusement, on va continuer de se croiser régulièrement (normalement !), donc ce n'est qu'un au revoir !

Un merci évident pour mes collègues du CEA en général et de mon labo en particulier, dont la compagnie et les discussions n'ont cessé d'être agréables et/ou très constructives. Merci également aux collègues de l'étage supérieur, pour une gestion des questions administratives remarquable. Quelques mentions spéciales néanmoins :

À Luke et nos discussions au travers de la fine cloison du bâtiment, à notre séjour à la montagne, au buffet tupperware de la journée des thésards, et nos excellentes discussions politiques, sociétales, diverses et variées. J'ai gagné plus qu'un collègue en te rencontrant ! Bonne route

camarade, et à bientôt ! (PS : la partie après les remerciements va te plaire, je pense.)

À Nono, qui m'a laissé un beau bébé en guise de thèse, et qui a réussi à mettre la barre assez haut ! Même si on ne s'est côtoyé que quelques jours, j'en garde un excellent souvenir et des rigolades à n'en plus finir ! J'ai l'honneur de t'annoncer que les éternelles pauses thé de 15 h ont de bons jours devant elles, et qu'elles ont même été agrémentées d'une foultitude de biscuits divers.

À Xavier J. (nous avons trop de Xavier parmi nous), à qui j'ai prêté une partie mal éclairée de mon bureau pendant un an ou presque. Bah oui, dernier arrivé, dernier servi ! Nos plaisanteries et discussions sérieuses m'ont beaucoup manqué après ton départ, mais au moins, j'ai eu le plaisir de te connaître ! Ne les laisse pas t'utiliser bon gré mal gré pour arriver sur la fin, et évite de t'endormir dans de le train couchette de jour, sinon tu vas finir en Allemagne.

Une pensée émue pour le petit Baptiste, qui a préféré le côté obscur des noyaux atomiques à la lumière des plasmas. Ça t'a coûté un séjour un Corse, c'est balo !

Un grand merci à Vanina Recoules, dont l'honnêteté, la gentillesse, et la rigueur m'ont beaucoup apporté à des moments assez compliqués, surtout à la fin de la thèse. Tu m'as fait mûrir dans ma manière de travailler, et je t'en remercie beaucoup. Également merci pour m'avoir aidé avec ce monument que représente le monde des simulations *ab initio*.

Merci également à Jean-Paul pour ses méticuleuses relectures des diverses productions scientifiques que j'ai pu réaliser au cours de ma thèse.

Merci aux collègues du CELIA, que j'ai peu côtoyé durant ma thèse, mais que je n'apprécie pas moins, particulièrement merci à Fred et Clément pour leur disponibilité avec le laser. Un grand merci aux gens du LOA, dont l'accueil est toujours très chaleureux. Mention spéciale pour Kim et Julien, dont la maîtrise de la source bétatron relève toujours, pour moi, de la magie !

Voici venu le moment de remercier les gens non-collègues, mais sans qui ce travail de thèse n'aurait pas été une sinécure, ou sans qui je ne serais pas où j'en suis aujourd'hui. Des gens bons en quelque sorte.

Une pensée toute particulière à Étienne, tu m'as littéralement transformé à partir de ce jour de deuxième semestre, où je t'ai rencontré à moitié K.O. dans le couloir d'anglais. Ce fut l'une des rencontres les plus importantes de ma vie, et qui m'a fait aimer mon séjour à l'université.

Un gros merci à mon Benjamin préféré, qui m'aura accompagné du premier cours de maths de L1 au dernier jour de thèse, et bien plus encore. Quand ça dure aussi longtemps, c'est un signe de quelque chose de fort.

Des gros bisous à Sandra, qui a soutenu de manière admirable un mois avant moi, et qui s'est envolée outre-atlantique pour gagner plus que ce que je ne gagnerai jamais.

Merci au G6 du master – Mathieu, Adrien, Hanna, Sandra, Benjamin, Paloma, Charlotte – pour ces soirées endiablées au rythme des karaokés, arrosées de mètres cube de bonne humeur, mais pas que, et indispensables au moral !

Merci à Alexandre, camarade d'outre-temps toujours présent depuis le lycée, et qui me doit encore les intérêts de mon prêt !

Merci à Angélique, Coco l'Asticot, Vincent, Seb, Élise, des personnes au cœur d'or que j'ai eu la chance de rencontrer durant ces années de thèse et qui ont rendu cette période plus agréable à vivre.

Un immense merci à ma mère, pour toujours afficher un sourire réconfortant et être toujours là quand il faut, en toutes circonstances. Une pensée très particulière pour mon père qui nous a quitté moins d'un mois avant le début de ma thèse, et qui n'aura pu que savoir que je partais faire une thèse à l'autre bout de la France sans en voir le dénouement. Merci à la famille de manière plus générale, c'est aussi indispensable de retourner aux sources de temps en temps.

Comme on doit toujours garder le meilleur pour la fin, un merci unique à Nicolas, qui a

partagé ma vie durant trois ans aujourd'hui. D'une rencontre improbable, est né quelque chose que jamais je n'aurais imaginé possible. Ton soutien et ta présence m'ont été indispensables pour réussir ce parcours, et même plus, et pour ça, je t'en serai à jamais reconnaissant. Je ne m'étale pas trop, tu mérites un livre entier à toi seul. Maintenant, c'est à mon tour de t'accompagner dans ce long périple qu'est la thèse !

Merci à toutes et tous !

Non-Remerciements

Vous pensiez que c'était fini, et bien non ! D'autant plus que je ne suis plus à une page près. Dans cette partie un peu spéciale, dont je dois l'inspiration à notre cher Luke, je récompense certaines choses, mais pas de la manière la plus élogieuse qui soit.

Cette partie ne saurait commencer autrement qu'en décernant le César du meilleur ennemi, et le prix Nobel de la déprime, au multiple variant, au déstabilisateur de Monde, *el famoso* COVID-19 (20, 21, 22, etc.). Un non-merci de proportion cosmique à ta capacité à ruiner des vies, que ce soit au sens propre ou en parlant des vacances. Puisses-tu disparaître, telle ta lointaine cousine virale la variole, écrasée par l'ingéniosité humaine.

Un non-merci à mon FAI[a], qui a su me donner plus d'une sueur froide en télétravail, notamment en me coupant la connexion 20 minutes avant mon exposé lors d'une conférence en ligne.

Un non-merci aux embouteillages franciliens, qui ont failli me faire rater plus d'un train. Pour rester sur le thème des transports de la région, je ne remercie pas non plus Île-de-France Mobilité, pour ses logiques absurdes qui feraient rougir Douglas Adams. On peut également caser dans cette catégorie les transports en communs Dublinois, pour lesquels avoir le juste prix est plus important qu'avoir une conscience.

Je finirai ces non-remerciements par présenter ma profonde déconsidération à ceux qui disent « pain au chocolat » plutôt que « chocolatine ». Je suis désolé, mais ce n'est pas une tablette de chocolat glissée négligemment dans un morceau de pain !

a. *Fournisseur d'Accès à Internet.* Le rouge, celui que tout le monde déteste.

Résumé

L'irradiation de matériaux par un faisceau laser infra-rouge de durée femtoseconde permet de porter la matière dans le régime dense et tiède, frontière entre la physique du solide et la physique des plasmas. Á une échelle de temps aussi courte, on provoque une situation hors-équilibre thermique, où une grande quantité d'énergie est déposée dans les électrons tandis que les ions restent froids. Ce fort déséquilibre peut alors provoquer de grandes modifications des propriétés de la matière. L'étude présentée ici se penche sur deux métaux différents dans le régime dense et tiède hors-équilibre, le cuivre et le molybdène. Ces métaux ont été étudiés expérimentalement en utilisant la spectroscopie d'absorption des rayons X près des seuils (XANES) résolue en temps, ainsi que des simulations numériques dites *ab initio* et hydrodynamiques. Ces dernières permettent respectivement d'étudier la matière à l'échelle atomique au travers des structures électronique et ionique, et à l'échelle macroscopique en décrivant le comportement des électrons et des ions suite à un dépôt d'énergie. En utilisant ces trois outils (parmi d'autres), le cuivre a beaucoup été étudié dans le régime dense et tiède hors-équilibre. Notamment, un diagnostic quantitatif de la température des électrons dans le cuivre a été développé dans le passé, basé sur la spectroscopie XANES au seuil L_3 et des simulations *ab initio*. Dans la continuité de ce résultat, nous avons étudié le transport de l'énergie électronique dans le cuivre chauffé par laser à l'échelle femtoseconde, et mis en évidence que, au-delà d'un certain flux laser, ce transport est dominé par la diffusion thermique plutôt que par le transport d'électrons balistiques. Ensuite, nous avons transposé la méthodologie d'étude de la matière dense et tiède sur le molybdène, choisi en tant que prototype de métal de transition pour les études dans ce régime. Des simulations hydrodynamiques nous ont permis d'estimer les conditions thermodynamiques caractéristiques du molybdène à la suite d'un chauffage par une impulsion laser femtoseconde. Ensuite, une batterie de simulations *ab initio* ont été conduites. Elles ont permis d'identifier des motifs spécifiques dans les spectres XANES au seuil L_3 du molybdène, ses liens avec les structures électronique et atomique, et comment ces éléments changent dans le régime dense et tiède en fonction de la température et de la densité. Enfin, une expérience préliminaire de spectroscopie XANES sur le molybdène dense et tiède nous a montré que le spectre froid du molybdène expérimental est en très bon accord avec les résultats des simulations *ab initio*. De plus, cette expérience a aussi montré qu'il était possible d'observer expérimentalement les changements du spectre XANES attendus par les simulations sur le molybdène.

Summary

The irradiation of materials using a femtosecond infrared laser brings matter in the so called warm dense matter regime, a frontier between solid state physics and plasma physics. At such a short timescale, an out-of-equilibrium situation occurs, where a great amount of energy is deposited on electrons, while the ions remains cold. This out-of-equilibrium regime may induce strong changes in the properties of the matter. This study focuses on two different metals in the warm dense matter regime, copper and molybdenum. These metals have been studied experimentally using time-resolved X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES), and numerically using *ab initio* simulations and hydrodynamics simulations. These simulations allow us to study matter respectively at the atomic scale through the electronic and ionic structures, and to the macroscopic scale by describing the behaviors of electrons and ions subsequent to an energy deposition. Amongst others, these three tools have been used to study copper extensively in the out-of-equilibrium warm dense matter regime. In particular, a diagnostic for the electronic temperature in copper have been developed, based on XANES spectroscopy near the L_3 edge and *ab initio* simulations. Using these results, we studied the dynamics of the electron temperature in laser-heated warm dense copper at the femtosecond timescale, and highlighted that, beyond a certain laser flux, the electron energy transport transport is dominated by thermal diffusion rather than ballistic electron transport. Then, we transposed the methodology to study warm dense matter on the molybdenum, chosen to be the prototype for the study of transition metals in this regime. Hydrodynamics simulations allow us to estimate the typical thermodynamical condtions of molybdenum after a femtosecond laser pulse interaction. *Ab initio* simulations have then be conducted on warm dense molybdenum. Specifics features in the XANES spectra near the L_3 edge of molybdenum have been identified, linked to the electronic and atomic structures, and their changes in the warm dense matter regime correlated to the temperature and density conditions. Finally, a preliminary XANES experiment conducted on warm dense molybdenum showed that the cold XANES spectra is in good agreement with the results of the *ab initio* simulations. Moreover, it also showed that it is possible to observe the changes in the spectra of molybdenum expected by the simulations in the warm dense regime.

Table des matières

Introduction **1**

1 Étude de la WDM : sources laser femtosecondes, spectroscopie XANES et simulations numériques **11**
1.1 Chauffage d'un solide par un rayonnement laser femtoseconde 12
1.1.1 Absorption du rayonnement par la matière 12
1.1.2 Transport balistique par les électrons 15
1.1.3 Diffusion thermique électronique et modèle à deux températures (TTM) 16
1.1.4 Détente hydrodynamique et transition de phase 20
1.2 Spectroscopie d'absorption X près des seuils (XANES) 21
1.2.1 Absorption des rayons X par la matière 22
1.2.2 Effet de l'environnement atomique : XANES et EXAFS 24
1.2.3 La spectroscopie XANES expérimentale 26
1.2.4 Sources de rayonnement X 28
1.3 Simulation *ab initio* de la WDM 35
1.3.1 Introduction 35
1.3.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité 36
1.3.3 Approximation du « cœur gelé » et pseudopotentiels 39
1.3.4 Dynamique Moléculaire : simulation des déplacements atomiques 41
1.3.5 Sections efficaces d'absorption et densités d'états dans le formalisme PAW 42
1.4 Le cuivre et le molybdène dans le régime WDM : études expérimentales et théoriques 43
1.4.1 Le cuivre 44
1.4.2 Le molybdène 46

2 Étude du transport de l'énergie électronique dans le cuivre dense et tiède chauffé par laser à l'échelle femtoseconde **49**
2.1 Contexte et principe de l'expérience 50
2.1.1 Objectif et contexte scientifique 50
2.1.2 Principe de l'étude 51
2.2 Dispositif expérimental 53
2.2.1 Faisceau de chauffage et échantillons de cuivre 53
2.2.2 Rayonnement X bétatron en tant que sonde femtoseconde 59
2.2.3 Superposition spatiale et synchronisation temporelle des impulsions . . . 66
2.3 Acquisition, traitement et analyse des données 67
2.3.1 Système d'acquisition automatisé 67
2.3.2 Traitements numériques systématiques 69
2.3.3 Analyse des données 70
2.4 Résultats 76
2.4.1 Mesure de la dynamique de la température électronique dans le cuivre dense et tiède 76
2.4.2 Comparaison avec des simulations hydrodynamiques et le modèle à deux températures 80
2.5 Discussions et ouvertures 85

2.6 Conclusions 89

3 Simulations *ab initio* des spectres XANES au flanc L_3 du molybdène 91
3.1 Approximations, modèles utilisés et calculs préliminaires 92
3.1.1 Boîte de simulation et critère de convergence 92
3.1.2 Choix du pseudopotentiel dans le formalisme PAW 93
3.1.3 Critères de convergence 95
3.1.4 Procédure des simulations *ab initio* pour la spectroscopie XANES 97
3.2 Le molybdène solide à 300 K 98
3.2.1 Structure atomique du cristal de molybdène 98
3.2.2 Densité d'états électroniques du molybdène autour du potentiel chimique 99
3.2.3 Spectre XANES au seuil L_3 du molybdène à 300 K 101
3.3 Effets de la densité et de la température sur les structures électronique et atomique du molybdène 104
3.3.1 Choix des conditions thermodynamiques de travail 104
3.3.2 Relaxation de l'orbitale 2p avec la densité et la température 104
3.3.3 Cas hors-équilibre thermique $T_e \geqslant T_i = 300$ K 107
3.3.4 Cas à l'équilibre thermique $T_e = T_i$ 109
3.3.5 Cas à faible densité $\rho < \rho_0$ 113
3.4 Bilan des modifications du spectre XANES du molybdène WDM 115
3.4.1 Amplitude de la *white line* 116
3.4.2 Décalage en énergie de la *white line* 116
3.4.3 Épaulement pré-*white line* 117
3.4.4 Structures et flanc post-*white line* 117
3.5 Cartographie des simulations réalisées 118
3.6 Conclusions et perspectives 118

4 Expérience de spectroscopie XANES sur du molybdène dense et tiède au CELIA 121
4.1 Contexte, objectifs et principes de l'expérience 122
4.1.1 Contexte scientifique et objectifs 122
4.1.2 Principe de l'expérience 122
4.2 Dimensionnement des échantillons de molybdène 123
4.2.1 Substrat de plastique 123
4.2.2 Estimation des incertitudes et optimisation des épaisseurs de travail . . . 124
4.2.3 Estimation des conditions thermodynamiques accessibles 126
4.2.4 Choix des épaisseurs de travail 130
4.3 Dispositif expérimental 133
4.3.1 Laser ECLIPSE et station XANES 133
4.3.2 Impulsions de chauffage et cibles de molybdène 133
4.3.3 Sonde de rayonnement X et spectromètre 135
4.3.4 Superposition spatiale et synchronisation temporelle des impulsions . . . 142
4.4 Mesures d'absorption laser du molybdène 145
4.4.1 Dispositif expérimental 145
4.4.2 Mesures des transmissions froides des échantillons 148
4.4.3 Réflectivité du molybdène en fonction de la fluence de chauffage 149
4.5 Spectroscopie XANES de résolution picoseconde sur le molybdène dense et tiède 151
4.5.1 Routine d'acquisition 151
4.5.2 Traitements numériques 153

4.5.3 Analyse des données 156
4.5.4 Résultats 161
4.6 Discussions, interprétations et perspectives 166
4.6.1 Effet du chauffage sur le spectre XANES du molybdène 166
4.6.2 Sensibilité au bruit 168
4.6.3 Perspectives de travail 169
4.7 Conclusion 169

Conclusions et perspectives **171**

A Fabrication des échantillons **179**
A.1 Mise en place du substrat de plastique 180
A.2 Dépôts métalliques par évaporation 182
A.2.1 Évaporation par effet Joule 182
A.2.2 Évaporation par bombardement électronique 183
A.2.3 Limitations techniques 184
A.3 Incertitudes sur les dépôts métalliques 185

B Effet du filtrage numérique sur les données expérimentales par analyse statistique d'images synthétiques **187**
B.1 Programme numérique de création d'image synthétiques « Genisix » 188
B.1.1 Principe de fonctionnement 188
B.1.2 Définition du signal utile 188
B.1.3 Génération du bruit 189
B.2 Application à l'étude des effets de filtres numériques sur un spectre XANES expérimental 194
B.2.1 Les filtres médian et gaussien 194
B.2.2 Effets des filtres numériques sur les spectres XANES 195
B.3 Évolutions envisagées 196

Bibliographie **199**

Introduction

« La physique, c'est comme faire l'amour. On ne peut pas simplement s'y plonger. Il faut démarrer en douceur et en commençant par le commencement. »

Abha Dawesar, Babyji.

La physique est un outil scientifique formidable, étudié et perfectionné depuis plusieurs centaines d'années par l'humanité afin d'observer, de comprendre, et de prédire les propriétés et les comportements de l'Univers. Élaborant des modèles de plus en plus poussés, dans un nombre de domaines grandissant, la recherche en physique est aujourd'hui une affaire de spécialistes et d'experts dans un ou quelques domaines spécifiques. Parmi ces domaines, la compréhension et la prédiction du comportement de la matière dans une gamme de conditions thermodynamiques toujours plus vaste est l'un des nombreux objectifs de la physique moderne. Une pléthore de conditions de densité et de température peut ainsi être explorée, allant de la physique du solide aux plasmas chauds, pour lesquels de nombreux modèles et de nombreuses théories viennent, telles des briques, construire un savoir de plus en plus fiable et éprouvé. Malheureusement, il n'existe pas de modèle universel répondant à toutes les questions que se posent les physiciens. Chaque modèle physique possède son domaine de validité selon les hypothèses qui le caractérisent. Par exemple, la physique des plasmas décrit la matière portée à haute température, désordonnée et peu dense. On parle de plasma « idéal » ou « cinétique » lorsque les températures sont suffisantes pour que les électrons soient caractérisés par une distribution d'énergie Maxwellienne. De plus, les ions y sont suffisamment décorrélés pour être indépendants les uns des autres et que le plasma puisse être considéré comme un fluide et décrit par la physique classique. Á l'opposé, la physique du solide est utilisable lorsque la matière est froide et relativement ordonnée et dense. Les atomes sont arrangés sur un réseau cristallin périodique, et les électrons sont décrits par la physique quantique avec des niveaux ou des bandes d'énergies. À la frontière de ces deux domaines existent les plasmas « non-idéaux », trop froids et/ou trop denses pour la physique des plasmas, mais trop chauds pour la physique du solide, qui ne satisfont correctement aucune hypothèse ou modèle existant.

La matière dense et tiède (WDM)

La famille des plasmas non-idéaux couvre en partie un domaine appelé le régime de la matière dense et tiède, ou *Warm Dense Matter* (WDM) en anglais (voir la référence générale [1]). D'un intérêt grandissant depuis le début des années 1980 [2], on retrouve ce régime particulier de la matière dans de nombreux domaines comme en astrophysique dans les intérieurs planétaires [3], dans l'étude des dommages provoqués par des lasers ultra-courts [4], durant les premiers instants de la fusion par confinement inertiel [5] ou encore pour certaines parties de la chambre de confinement dans la fusion par confinement magnétique comme le divertor (partie dissipative d'énergie) [6]. Situé à la frontière entre la physique de la matière condensée et la physique des plasmas, la définition du régime WDM est encore loin d'être établie clairement.

Ce régime peut être caractérisé par des températures de l'ordre de quelques 0,1 eV à quelques 10 eV et des densités de un ou deux ordres de grandeurs autour de la densité du solide (voir sur la figure 1 le diagramme compression / température pour l'aluminium en guise d'exemple). De manière générale, le régime WDM apparaît systématiquement, de manière plus ou moins importante, en tant que transition solide-plasma comme lors des interactions laser-matière par exemple. Toutes les applications impliquant de telles transitions sont alors potentiellement concernées par les problématiques liées à la matière dense et tiède. Malgré ses frontières floues, la WDM peut être décrite globalement en utilisant deux paramètres physiques adimensionnés :

Γ : le paramètre de couplage des ions $\Gamma = \mathrm{E_c}/\mathrm{E_{ki}}$ est défini par le rapport entre l'énergie coulombienne $\mathrm{E_c}$ et l'énergie cinétique $\mathrm{E_{ki}}$ des particules. Dans un solide, $\Gamma \gg 1$ de sorte que les ions sont fortement corrélés et gouvernés par les interactions coulombiennes. Dans les plasmas, $\Gamma \ll 1$ dénote le caractère fluide du plasma idéal. Pour la WDM, $\Gamma \approx 1$ correspond à des ions sensibles à la fois aux potentiels atomiques et aux effets thermiques ;

Θ : le paramètre de dégénérescence électronique $\Theta = \mathrm{E_{ke}}/\mathrm{E_F}$ définit quant à lui le rapport entre l'énergie cinétique $\mathrm{E_{ke}}$ et l'énergie de Fermi $\mathrm{E_F}$ des électrons. Pour les solides, $\Theta \ll 1$ est caractéristique d'électrons décris par la mécanique quantique et une distribution de Fermi-Dirac. Dans les plasmas, $\Theta \gg 1$ signifie que les électrons suivent une distribution thermique Maxwellienne. Pour la WDM, $\Theta \approx 1$ décrit un système électronique partiellement dégénéré.

Ces particularités pour la WDM ne satisfont à aucun modèle de physique existant, ce qui rend les études très complexes à mener et induit, en particulier, de mauvaises prédictions des simulations numériques utilisant des modèles qui n'ont pas été conçus pour ce régime. Il faut en effet considérer les aspects quantiques des électrons en même temps que traiter classiquement les comportements ioniques. Ce type de description est utilisé dans les simulations numériques de dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD), permettant de simuler la structure de la matière sous différentes conditions thermodynamiques en considérant le mouvement classique des ions découplé du comportement des électrons qui est calculé de manière quantique. Ces simulations, bien qu'efficaces, sont très coûteuses à réaliser car elles nécessitent une grande puissance de calcul, très souvent fournie uniquement par les super-calculateurs.

Étude numérique

Plusieurs outils et techniques existent malgré tout pour étudier la WDM. Par exemple, le développement de simulations *ab initio* a beaucoup aidé les physiciens dans la description des propriétés de la matière dense et tiède [8, 9]. Ces simulations, basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans notre cas, sont dites de premiers principes car elles sont capables de calculer toutes les propriétés physiques de la matière avec un minimum d'hypothèses et d'approximations. Des simulations de dynamique moléculaire permettent par exemple de simuler le comportement et les propriétés de la matière sous différentes configurations thermodynamiques de températures (électronique $\mathrm{T_e}$ et ionique $\mathrm{T_i}$) et de densité ρ. Dans ce type de simulations, structure électronique et structure atomique sont interdépendantes et peuvent être évaluées en suivant un schéma itératif où la structure électronique est calculée en fonction des positions atomiques à chaque pas de temps. En revanche, les échanges d'énergie entre les électrons et les ions ne sont pas modélisés dans la plupart des cas.

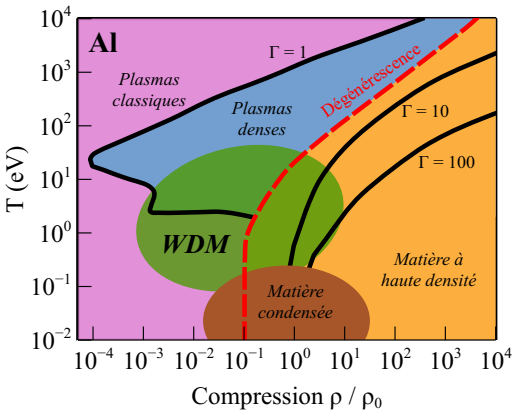

Fig. 1 – Diagramme compression-température pour l'aluminium. On représente les différents régimes plasmas (classique en rose et dense en bleu), les domaines approximatifs de la matière condensée (marron) et de la WDM (vert), ainsi que de la matière à haute densité (orange), définissant des solides sous haute pression pour l'étude de certaines transitions de phases par exemple. Les courbes noires représentent des iso-Γ, le paramètre de couplage des ions. La courbe pointillée rouge délimite les zones où le paramètre de dégénérescence des électrons Θ est inférieur (gauche) ou supérieur (droite) à 1. Figure adaptée de la réf. [7].

De ces simulations, il est possible de déterminer, via les densités d'états électroniques (ou DOS pour *Density Of States*) — c'est à dire la structure électronique — et la distribution spatiale des ions, diverses propriétés macroscopiques de la matière comme les coefficients de transport et d'échanges de la matière (électriques, thermiques), les équations d'état, les changements de phases, ou encore les sections efficaces d'absorption d'un rayonnement. Cela permet de mailler le diagramme densité / température dans le régime dense et tiède, afin d'apporter un support numérique aux expériences, tant de manière prédictive que pour interpréter les résultats d'un point de vue plus fondamental. Ces simulations sont en revanche très coûteuses en ressources de calcul, et n'ont connu leur essor que récemment avec l'avènement des super-calculateurs modernes. Finalement, comme toute simulation numérique, elles doivent être éprouvées par des résultats expérimentaux.

Production expérimentale

L'étude expérimentale de la WDM est un élément primordial pour comprendre ce régime et permettre de vérifier les résultats des différents modèles et des simulations numériques *ab initio*. Ces expériences sont en revanche complexes à mener, car elles doivent caractériser un régime de la matière qui, créé en laboratoire, est un phénomène transitoire. En effet, à cause du dépôt d'énergie important dans la matière, une augmentation de la pression interne induit une détente de la matière plus ou moins rapide. Un aspect expérimental délicat est donc la production de WDM dans un état relativement maîtrisé, c'est à dire de savoir où l'on porte la matière sur un diagramme (température, pression), mais aussi de connaître les gradients spatio-temporels en terme de dépôt d'énergie dans une cible solide.

Plusieurs techniques existent pour produire de la WDM en laboratoire, et permettent d'explorer diverses zones du diagramme densité / température comme représenté sur la figure 2 pour le domaine WDM. Les canons à gaz [10] vont permettre de comprimer la cible en créant une onde de choc dans la matière grâce à un projectile balistique. La technique de compression magnétique dite « Z-Pinch » [11] utilise quant à elle de forts champs magnétiques générés par

d'intenses courants électriques pour comprimer des plasmas chauds, générant des rayons X, ou accélérer des solides à de grandes vitesses pour des expériences de chocs. Les faisceaux de protons [12–14] peuvent être utilisés pour déposer de l'énergie en volume et de manière isochore dans la matière, la chauffant jusqu'à plusieurs électron-Volts en quelques picosecondes. Les cellules à enclume de diamants [15] permettent une compression statique et isotherme assez lente et très contrôlée des solides, et peuvent être couplées avec un chauffage par laser. Ce type de chauffage va permettre de déposer de l'énergie dans les électrons de conduction. Certains lasers très énergétiques de durée nanoseconde permettent aussi d'induire des chocs très importants dans la matière [16–18], afin d'étudier par exemple ses équations d'états. Les lasers plus courts, de durée femtoseconde ou picoseconde [19–22], vont chauffer la matière de manière relativement isochore et importante, mais dans une faible épaisseur à cause de l'absorption laser localisée dans une épaisseur de peau de quelques dizaines de nanomètres maximum.

Chacune de ces techniques va permettre de porter la matière dans une certaine zone du diagramme densité / température. Parmi ces techniques, les lasers sont des outils remarquables pour produire la WDM, car ils peuvent être de très courte durée (jusqu'à quelques dizaines de femtosecondes) et déposer une grande quantité d'énergie dans les électrons des couches de valence. Ce sont également des outils faciles d'accès de nos jours et relativement peu coûteux par rapport à d'autres techniques. Un point nouveau est cependant soulevé suite à un tel chauffage. En effet, puisque les lasers déposent leur énergie dans les électrons, la matière passe par un état transitoire très bref, de l'ordre de quelques picosecondes en fonction du matériau, caractérisé par un fort déséquilibre thermique électrons-ions. De nouvelles questions se posent alors quant aux potentielles nouvelles propriétés d'un tel système hors-équilibre.

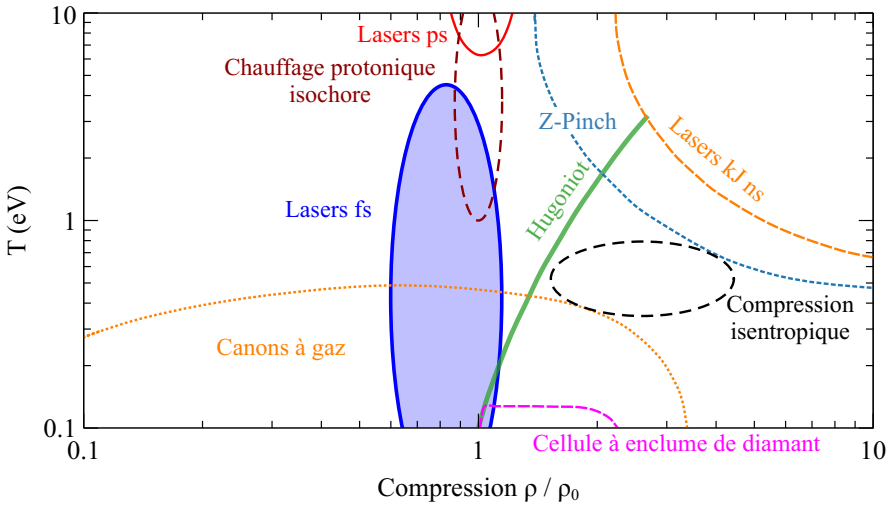

Fig. 2 – Diagramme compression-température illustratif représentant les régimes de la matière atteignables avec différentes techniques et installations expérimentales. Figure originale issue de la réf. [7], adaptée en utilisant notamment les références [12, 14, 22].

La WDM hors-équilibre

L'état hors-équilibre thermique de la WDM complexifie davantage sa compréhension. En chauffant la matière avec des lasers de durée de l'ordre de quelques dizaines de femtosecondes à quelques centaines de femtosecondes et pour des fluences laser de l'ordre du J/cm^2, les électrons de valence de la matière sont rapidement excités pour atteindre des températures de plusieurs électron-Volts dès la fin de l'impulsion laser. En revanche, le réseau atomique reste froid à ces échelles de temps, car les processus d'échange thermique entre les électrons et les ions ne se

sont pas encore produits. On parle de matière dense et tiède hors-équilibre thermique. Ce fort déséquilibre entre les électrons et les ions est susceptible d'induire de fortes modifications des propriétés physiques de la matière, notamment les propriétés de transport de l'énergie [23] ou les potentiels interatomiques [24]. La WDM était déjà problématique à étudier expérimentalement, mais son caractère hors-équilibre l'est davantage de par sa nature hautement transitoire, de l'ordre de quelques picosecondes, qui nécessite des diagnostics spécifiques aux électrons d'une part et aux ions d'autre part.

La description d'un tel système hors-équilibre est très compliquée car les structures électronique et ionique sont interdépendantes. C'est aussi ce qui le rend intéressant. En excitant spécifiquement les électrons durant un temps plus court que les échanges entre les électrons et les ions, et en étant capable de suivre chaque système de manière indépendante et dynamique en utilisant des diagnostics spécifiques, il serait alors possible de comprendre plus intimement les interactions entre ces espèces. En étudiant l'évolution temporelle de la structure électronique, il est par exemple possible de déterminer l'impact du régime hors-équilibre sur la stabilité du réseau cristallin (comme le *bond softening* [25, 26] ou le *bond hardening* [24]), sur les coefficients de transport comme la dépendance de la capacité thermique et du coefficient d'échange électrons-ions en fonction de la température des électrons [23], etc. Travailler dans ce régime est aussi intéressant pour étudier les différents processus de transport de l'énergie dans la matière de manière séparée, depuis son dépôt dans les électrons par un laser femtoseconde jusqu'à la thermalisation avec les ions [22, 27].

Le modèle à deux températures (TTM)

Dans les simulations de dynamique moléculaire *ab initio* utilisées dans cette étude, les températures électronique et ionique sont fixées dès le départ et ne sont pas modifiées au cours de la plupart des simulations. Elles ne permettent pas de décrire la réponse dynamique de la matière suite à une excitation de sa structure électronique par exemple. Or, en réalité, des échanges d'énergie ont lieu entre les électrons et les ions pour arriver à un équilibre entre ces espèces au bout d'un certain temps. Il est possible de modéliser la dynamique de ces températures et leur interdépendance en utilisant le modèle à deux température (TTM pour *Two Temperatures Model* en anglais). Apparu à la fin des années 1970, initialement pour des calculs relatifs à la physique des solides, il calcule tout simplement la dynamique spatio-temporelle des températures électronique et ionique. Le transport de l'énergie dans la matière y est modélisé en traitant les deux populations des électrons et des ions de manière séparée, caractérisées par une température unique par population. Il permet de calculer les échanges thermiques entre les électrons et les ions au cours du temps et dans l'espace au travers d'un couple d'équations différentielles. Il utilise pour cela des coefficients thermodynamiques macroscopiques que sont les capacités et les conductivités thermiques pour chaque population ainsi qu'un terme d'échange entre les électrons et les ions. Ces coefficients peuvent être issus de mesures expérimentales directes, d'autres simulations numériques plus fondamentales ou de différents modèles analytiques. Or, il faut alimenter le TTM avec des coefficients de transport qui ont du sens dans le domaine WDM, d'où l'importance de les déterminer par l'expérience ou d'autres simulations de type *ab initio*. Le TTM peut aussi être couplé à des codes hydrodynamiques pour simuler d'avantage de grandeurs physiques, comme l'évolution de la densité par exemple.

Ce modèle est assez limité car il ne calcule que les températures électronique et ionique en se basant sur des coefficients de transports qui ne sont pas toujours valables dans le régime WDM. De plus, il considère deux populations thermalisées, qui sont donc caractérisées par des températures bien définies à chaque instant. Or, cela n'est pas nécessairement le cas, notamment

aux premiers instants de la WDM hors-équilibre. Les résultats issus des simulations doivent *in fine* être validés expérimentalement, en particulier dans le domaine WDM hors-équilibre thermique. Or, dans ce régime déséquilibré, les études expérimentales sont très complexes à mener car il est nécessaire d'une part d'obtenir une résolution temporelle très faible avec un diagnostic pertinent pour suivre les dynamiques électroniques, et d'autre part de bien maîtriser les gradients de température dans la matière (selon que l'on souhaite travailler avec une cible homogène ou inhomogène de WDM).

Étude de la WDM : diagnostics expérimentaux

Une fois la matière portée dans l'état WDM en laboratoire, il faut utiliser des outils permettant de la caractériser. Plusieurs techniques permettent d'étudier expérimentalement la WDM et se focalisent sur des mesures très spécifiques, le choix de la technique va se faire principalement en fonction de la résolution temporelle et de l'information que l'on cherche à obtenir. Une revue intéressante des différentes méthodes d'étude de la WDM a été réalisée par Katerina Falk en 2018 [28].

Les sondes laser optiques sont très répandues car elles sont peu coûteuses et faciles d'accès en règle générale. On peut les utiliser pour mesurer par exemple la vitesse des chocs dans la matière et les équations d'états avec le VISAR (*Velocity Interferometry System for Any Reflector*) [29], la température de surface de la matière en utilisant des pyromètres optiques (SOP pour *Streaked Optical Pyrometer*) [30], et parfois une combinaison des deux avec d'autres diagnostics simultanément [31]. Les sondes laser femtosecondes permettent aussi de suivre la réponse dynamique des surfaces d'une cible fine de matière chauffée par laser, en mesurant des changements dans les réflectivités en surface [27, 32–34].

Les sondes optiques sont très faciles d'utilisation mais ne permettent que des mesures de surface, et ne rendent pas compte du comportement en profondeur dans la matière. En cela, une technique efficace pour sonder la structure cristalline de la matière est la diffraction. En utilisant la diffraction de paquets d'électrons relativistes [35] ou non [36, 37] de quelques centaines de femtosecondes de durée, ou la diffraction des rayons X résolue en temps lors d'expériences pompe-sonde [38, 39] il est possible d'étudier la dynamique des transitions de phase dans le régime WDM via la mesure directe de la structure atomique de la matière.

L'utilisation des rayonnements X ne se limite pas qu'à la diffraction, beaucoup de techniques les impliquant existent. La diffusion Thomson par exemple (XRTS pour *X-Ray Thomson Scattering*) repose sur la diffusion des rayons X peu énergétiques sur les électrons et permet de remonter à un grand nombre de propriétés et de grandeurs physiques comme la densité, la température, l'état d'ionisation, la structure électronique, etc. [40, 41]. La radiographie [42, 43] permet, quant à elle, de mesurer la densité de la matière résolue spatialement et temporellement, ainsi que les opacités de la matière au rayonnement X.

La spectroscopie d'absorption X est aussi utilisée pour étudier la WDM et nous intéresse plus particulièrement. On en distingue deux sortes : l'EXAFS (pour *Extended X-ray Absorption Fine Structure*) et le XANES (pour *X-ray Absorption Near Edge Structure*) suivant les gammes d'énergies étudiées autour des seuils électroniques. Cette dernière méthode a été utilisée dans ce travail de thèse. Elle permet de sonder en profondeur la structure électronique et dans certains cas l'ordre cristallin de la matière. Plusieurs expériences de spectroscopie XANES ont été réalisées dans le domaine WDM, notamment pour l'étude des transitions de phase [19, 44] ou des propriétés électroniques et/ou structurelles de la matière [9, 20, 22, 45, 46]. Plusieurs sources

de rayonnement X peuvent être utilisées pour ces différents diagnostics, comme le rayonnement des synchrotrons, des XFEL (*X-ray Free Electron Laser*), ou des sources laser-plasma qui ont été utilisées pour ce travail. Chacune de ces sources possède son lot d'avantages et d'inconvénients en terme de stabilité spectrale, de bande passante spectrale, de durée, d'émissivité et de facilité d'utilisation.

Pour ce qui est de l'étude de la WDM hors-équilibre thermique, puisqu'il s'agit d'un état transitoire de très courte durée de vie, il faut arriver à utiliser ces différents diagnostics avec une résolution temporelle suffisamment courte, typiquement inférieure à la picoseconde, ce qui en complexifie l'utilisation.

Cette étude

Le travail de recherche présenté dans cette thèse s'inscrit donc dans l'étude des propriétés physiques caractéristiques de la WDM hors-équilibre thermique, à la fois par des simulations numériques et des expériences. Un premier volet est basé sur des expériences pompe-sonde de spectroscopie XANES résolues en temps sur deux métaux différents, chauffés par des lasers optiques femtosecondes qui les portent dans le régime WDM. Un deuxième volet concerne des simulations numériques *ab initio* et des simulations hydrodynamiques utilisant le TTM, dont les résultats sont utilisés pour interpréter les résultats expérimentaux et discuter les modèles utilisés dans les calculs.

Le premier métal étudié est le cuivre, un métal noble de la même famille que l'or, dont la bande électronique 3d est entièrement occupée. Des expériences et travaux numériques récents ont montré que des changements dans la structure des spectres XANES du cuivre proche de son flanc L_3 peuvent être utilisés comme diagnostic de la température électronique [8, 9, 20] et de l'ordre cristallin [45]. De plus, une source de rayons X femtoseconde laser-plasma récente, dite bétatron, a pu être utilisée dans une expérience de spectroscopie XANES prototype [47]. Dans la continuité de ces résultats, une étude du transport de l'énergie électronique dans le cuivre à l'échelle femtoseconde est réalisée. Dans la matière, deux composantes du transport de l'énergie électronique à la suite d'une impulsion laser cohabitent : la diffusion thermique et le transport balistique d'électrons non thermalisés dans la matière. Le transport de l'énergie électronique est ici étudié dans le cuivre WDM pour un flux de chauffage laser saturant le transport balistique des électrons comme décrit dans la référence [27].

Le second métal d'intérêt est un métal de transition, le molybdène. Contrairement aux métaux nobles, il a la particularité d'avoir une bande de valence d partiellement remplie (exactement à moitié pour la bande 4d du molybdène). L'idée est alors de vérifier si la méthodologie numérique et expérimentale utilisée pour étudier le cuivre est transposable au molybdène, et d'évaluer ce que la spectroscopie XANES peut nous apprendre sur les propriétés de ce métal dans le régime WDM hors-équilibre.

Une méthodologie systématique a été mise en place afin d'étudier la matière dense et tiède via la spectroscopie d'absorption du rayonnement X près des seuils (XANES), comme le représente le synoptique de la figure 3 au travers de trois axes principaux. Des simulations numériques *ab initio* sont conduites en premier lieu. Elles permettent de calculer les structures électroniques et les distributions spatiales des ions pour différentes conditions thermodynamiques (T_i, T_e, ρ). À partir de ces résultats, les spectres XANES sont calculés et des motifs dans les structures de ces spectres sont reliées aux structures électroniques et atomiques (ordre cristallin),

ainsi que potentiellement à des grandeurs physiques comme les températures ou les densités. En parallèle, des simulations hydrodynamiques utilisant le modèle à deux températures sont conduites pour calculer la dynamique des températures électronique et ionique, et de la densité. Des expériences pompe-sonde de spectroscopie XANES résolues temporellement sont aussi réalisées, durant lesquelles la matière est chauffée au moyen d'un laser femtoseconde et sondée par du rayonnement X. Les spectres expérimentaux obtenus sont enfin comparés aux spectres produits par les simulations *ab initio* et aux résultats des simulations hydrodynamiques, pour les interpréter en terme de structures électronique et atomique, de températures et de densités atteintes au cours des expériences.

Ces axes ne sont pas obligatoirement indépendants et peuvent s'inter-alimenter (comme le représentent les flèches en pointillés sur la figure 3). Les simulations hydrodynamiques utilisant le TTM sont par exemple utilisées pour dimensionner les expériences, afin de prévoir quelles doivent être les conditions expérimentales, en termes de données laser et d'échantillons à étudier, pour atteindre un régime intéressant. Des mesures d'absorption laser sont aussi réalisées durant les expériences, afin de contraindre les simulations hydrodynamiques. De plus, les coefficients thermodynamiques macroscopiques de la matière utilisés dans le modèle à deux températures (capacités thermiques, conductivités thermiques, couplage électron-ion) peuvent être issus de simulations *ab initio*, comme ceux de la référence [23].

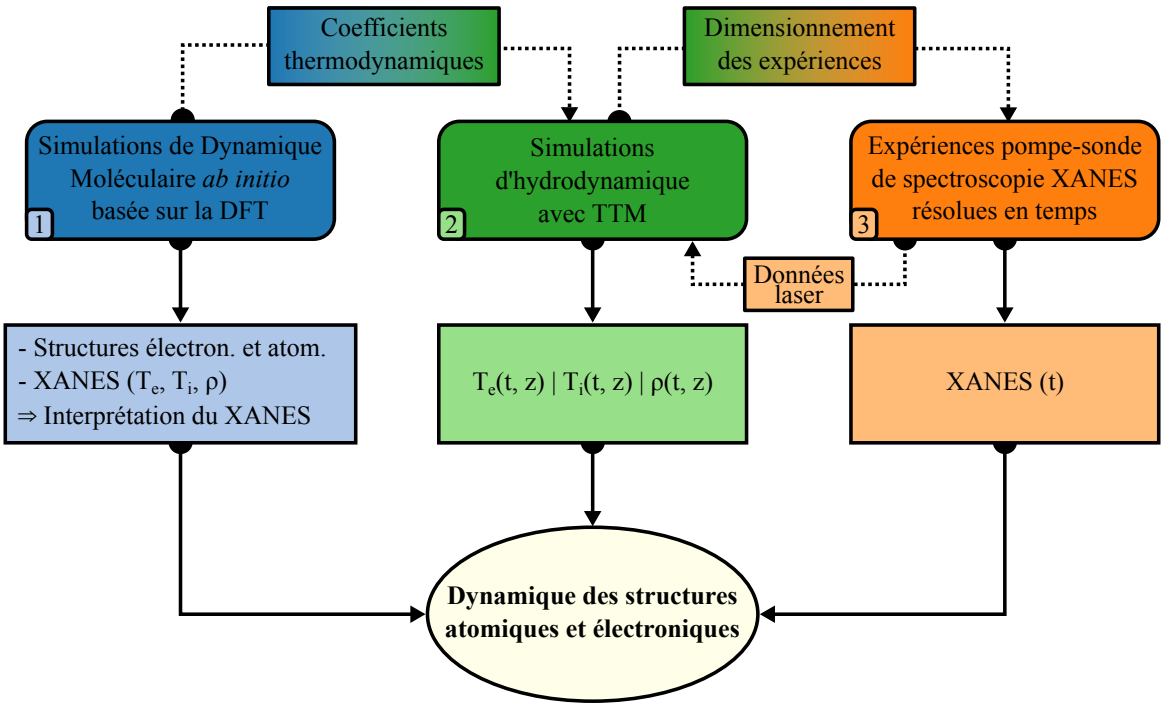

Fig. 3 – Méthodologie pour l'étude de la WDM par spectroscopie XANES expérimentale et simulations numériques. Elle s'articule autour de trois axes principaux. Des simulations *ab initio* permettent dans un premier axe de calculer les spectres XANES de la matière pour différentes conditions de températures et de densité. Dans un deuxième axe, des simulations hydrodynamiques sont utilisées pour estimer les conditions thermodynamiques atteintes par la matière au cours des expériences. Le dernier axe concerne les expériences pompe-sonde de spectroscopie XANES, durant lesquelles les spectres XANES sont mesurés pour différents délais après un chauffage par laser. Au regard de ces spectres expérimentaux et des simulations hydrodynamiques, on en déduit les conditions thermodynamiques associées aux spectres expérimentaux, que l'on compare enfin aux résultats des simulations *ab initio* pour interpréter les expériences en termes de structures électronique et atomique de la matière.

Plan du manuscrit

Dans un premier temps, les bases théoriques et les outils principaux utilisés dans ce travail de thèse sont décrits. Les fondamentaux de l'interaction laser-matière et du transport de l'énergie à l'échelle femtoseconde et picoseconde dans les métaux sont rappelés, ce dernier processus étant le point central du deuxième chapitre. La spectroscopie XANES, diagnostic principal de ce travail, est ensuite détaillée tant dans son principe de fonctionnement que dans les grandeurs qu'elle permet de mesurer. Des bases non exhaustives sont aussi données au sujet des simulations *ab initio*, utilisées pour interpréter les spectres XANES. Une revue des résultats notables, existant et restant à faire avant ce travail de thèse, pour le cuivre et le molybdène dans le domaine WDM hors-équilibre est aussi réalisée dans ce premier chapitre.

Dans le chapitre deux, une étude sur le transport de l'énergie électronique dans le cuivre dense et tiède est présentée [b]. L'idée est d'étudier ce transport lorsque le cuivre est excité par une impulsion laser de quelques J/cm^2 et à l'échelle de la femtoseconde. La température des électrons a été mesurée grâce à une expérience pompe-sonde de spectroscopie XANES en utilisant une sonde de rayons X de durée femtoseconde. En effet, il a été montré que la température des électrons pour le cuivre est directement liée à une modification de la structure des spectres XANES proche du flanc d'absorption électronique L_3 [8]. Nous avons également réalisé des simulations hydrodynamiques utilisant le TTM sur le cuivre en fonction des modèles de transport existants, afin de pouvoir interpréter la dynamique de la température électronique mesurée. Nous avons pu montrer que dans nos conditions, le transport diffusif était dominant.

Dans un troisième temps, l'idée est d'évaluer si la méthodologie utilisée pour étudier le cuivre est applicable au molybdène. L'objectif a donc été de réaliser des simulations numériques *ab initio* sur le molybdène pour différentes conditions de températures électronique et ionique, et de densités. Ces conditions ont été choisies sur la base de simulations hydrodynamiques utilisant le TTM, afin d'estimer les conditions de températures et de densités pouvant être atteintes dans les expériences. Les spectres XANES du molybdène ont été calculés pour ces différentes conditions thermodynamiques. Des changements dans leur structure ont été reliés à différentes propriétés et grandeurs physiques. Par exemple, le seuil d'absorption L_3 du molybdène est caractérisé par un intense pic appelé *white line* (WL), reflet des états 4d inoccupés, suivi de fines structures, qui sont caractéristiques de l'ordre cristallin du molybdène. L'apparition d'un épaulement avant cette WL donne directement accès à la température des électrons dans le cas hors-équilibre, mais son amplitude très faible le rendrait difficilement détectable. De manière plus générale, une forte chute de l'amplitude de la WL du molybdène chauffé est observée, mais dépend à la fois de la température des ions, de celle des électrons et de la densité. *In fine*, des diagnostics basés sur ces observations ont été envisagés pour étudier expérimentalement le molybdène WDM par la spectroscopie XANES.

Dans le quatrième et dernier chapitre, le molybdène a été étudié par une expérience pompe-sonde de spectroscopie XANES avec une source X laser-plasma de durée picoseconde au CELIA. Plusieurs spectres ont été enregistrés et ont permis de déterminer la résolution temporelle de ce type d'expérience. Un bon accord entre les spectres froids mesurés et ceux produits par les simulations est également observé, confortant la validité du calcul des spectres XANES par des simulations *ab initio*. La confrontation des résultats avec les simulations hydrodynamiques utilisant le TTM permet de définir ce que l'on est capable d'observer avec cette résolution. Ensuite, cette expérience a permis de définir la quantité de rayonnement X nécessaire pour distinguer les différents motifs des spectres XANES attendus avec les simulations.

b. Ce travail a fait l'objet d'une publication en 2021 dans les *Physical Review Letters* [48].

Chapitre 1

Étude de la WDM : sources laser femtosecondes, spectroscopie XANES et simulations numériques

« *Attention c'est très, très tiède !* »

Astérix et Obélix : mission Cléopâtre, Alain Chabat.

1.1 Chauffage d'un solide par un rayonnement laser femtoseconde . . 12
1.1.1 Absorption du rayonnement par la matière 12
1.1.2 Transport balistique par les électrons 15
1.1.3 Diffusion thermique électronique et modèle à deux températures (TTM) 16
1.1.4 Détente hydrodynamique et transition de phase 20
1.2 Spectroscopie d'absorption X près des seuils (XANES) 21
1.2.1 Absorption des rayons X par la matière 22
1.2.2 Effet de l'environnement atomique : XANES et EXAFS 24
1.2.3 La spectroscopie XANES expérimentale 26
1.2.4 Sources de rayonnement X 28
1.3 Simulation *ab initio* de la WDM 35
1.3.1 Introduction 35
1.3.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité 36
1.3.3 Approximation du « cœur gelé » et pseudopotentiels 39
1.3.4 Dynamique Moléculaire : simulation des déplacements atomiques . . . 41
1.3.5 Sections efficaces d'absorption et densités d'états dans le formalisme PAW 42
1.4 Le cuivre et le molybdène dans le régime WDM : études expérimentales et théoriques 43
1.4.1 Le cuivre 44
1.4.2 Le molybdène 46

Dans ce chapitre, l'objet du travail de cette thèse sera explicité, en apportant des bases théoriques et techniques, tant sur la production de WDM que sa caractérisation, du point de vue expérimental ou numérique. Une première partie expliquera comment la WDM peut être produite en laboratoire, en détaillant le processus de chauffage d'une cible solide par une impulsion laser femtoseconde, de l'absorption du rayonnement par les électrons jusqu'à l'expansion hydrodynamique de la matière, en passant par la dynamique du transport de l'énergie. Une deuxième partie évoquera la technique expérimentale de spectroscopie d'absorption des rayons X près des seuils, le XANES, qui a été utilisée comme outil principal dans ce travail de thèse pour la caractérisation de la WDM, et les différentes sources de rayons X utilisables. Ensuite dans un troisième temps, une description rapide de la théorie sur laquelle reposent les simulations *ab initio* de dynamique moléculaire sera abordée, notamment les approximations, les hypothèses et les outils qui ont été utilisés pour le travail présenté dans ce document. Enfin, des revues expérimentales et théoriques seront faites au sujet des deux métaux étudiés durant cette thèse, le cuivre et le molybdène, notamment dans le régime dense et tiède.

1.1 Chauffage d'un solide par un rayonnement laser femtoseconde

Les lasers impulsionnels de durée femtoseconde sont apparus pour la première fois au début des années 1970. Ils se sont très rapidement développés à partir de milieux amplificateurs liquides à colorants [50–52] jusqu'à l'apparition de milieux solides, plus stables, en 1986 avec le premier laser Titane-Saphir [53]. Ils sont très utilisés dans le domaine médical dans la chirurgie réfractive, dans le micro-usinage [54] ou encore dans la génération d'impulsions encore plus courtes dans le régime attoseconde par génération d'harmoniques dans des gaz [55]. Le travail présenté dans cette section est en partie basée sur le travail de Hohlfeld *et al.* [49]. Ils découpent le processus de chauffage de la matière par laser femtoseconde en plusieurs étapes comme présentées sur la figure 1.1 : l'absorption du rayonnement par les électrons, suivie par le transport de l'énergie par les électrons de manière balistique, la thermalisation des électrons puis la diffusion thermique électronique, et enfin le transfert d'énergie électron-ion. Ces processus sont ici décrits de manière séparée dans un but pédagogique, mais dans la réalité ils ont lieu en même temps, avec des contributions plus ou moins importantes selon leur échelle de temps caractéristique.

1.1.1 Absorption du rayonnement par la matière

Lorsqu'une impulsion laser femtoseconde interagit avec de la matière, plusieurs phénomènes sont à l'œuvre qui vont conduire à l'absorption, la réflexion et la transmission partielles du rayonnement. La proportion de rayonnement absorbé par rapport au rayonnement incident dépend de nombreux paramètres comme l'angle d'incidence du rayonnement sur la surface du matériau, la polarisation du laser, l'intensité des impulsions et la nature du matériau, dont la description ne sera pas abordée ici. Des détails sont apportés par la référence [56], ch. 14. On s'intéresse aux divers processus conduisant au transfert de l'énergie, totalement ou partiellement, entre un photon et un électron dans un métal.

Lorsqu'un flux Q_0 de photons (supposé monochromatique pour cette discussion) interagit avec un milieu, il s'en retrouve atténué à cause de nombreuses interactions des photons avec la matière. Le flux Q ayant traversé une épaisseur x décroît suivant une loi exponentielle (ou loi de Beer-Lambert) donnée en éq. (1.1). Cette décroissance est caractérisée macroscopiquement par un coefficient d'atténuation par unité de distance μ, qui est relié à la section efficace d'interaction

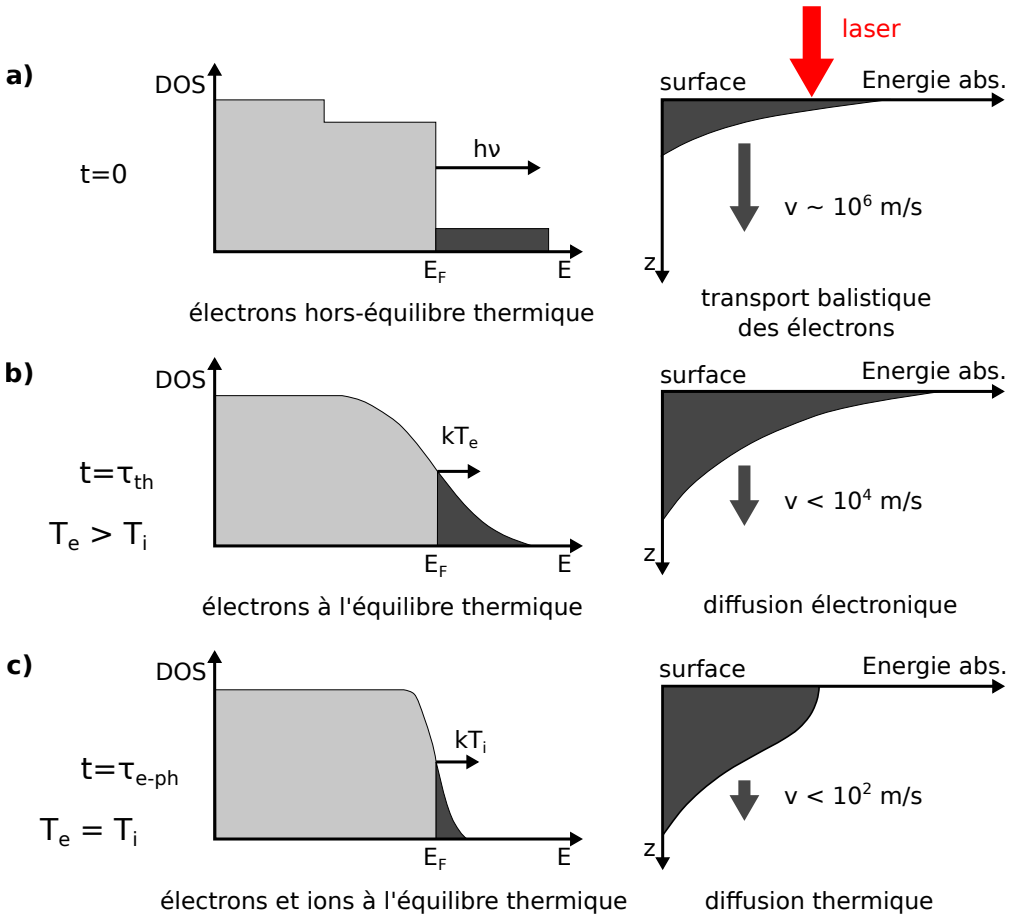

FIG. 1.1 – Figure adaptée de la référence [49]. Schémas illustratifs du processus de chauffage d'un métal par un laser optique femtoseconde de longueur d'onde λ en trois étapes. **a)** Á $t = 0$, le laser est absorbé par les électrons de conduction, proches de l'énergie de Fermi. Ces électrons sont alors éjectés dans le continuum avec une énergie maximale de $h\nu$, où $\nu = c/\lambda$ est la fréquence du rayonnement absorbé et c la célérité de la lumière. Les électrons non thermalisés se déplacent en profondeur (z) avec des vitesses balistiques de l'ordre de la vitesse de Fermi ($\sim 10^6$ m/s). **b)** Les électrons balistiques thermalisent avec les autres électrons via des collisions sur un temps caractéristique τ_{th}. Á $t = \tau_{th}$, les électrons sont à l'équilibre thermique et possèdent une distribution de Fermi avec une température électronique T_e bien définie. Le transport diffusif de l'énergie électronique, plus lent, devient dominant au sein du « gaz » d'électrons. **c)** Les électrons transfèrent leur énergie au réseau atomique via des collisions électron-phonon sur un temps caractéristique τ_{e-ph}, conduisant à un équilibre thermique entre les électrons et les ions. Le transport diffusif est toujours porté par les électrons, mais $T_e = T_i$.

d'un photon avec la matière au niveau microscopique, regroupant l'ensemble des interactions possibles des photons avec les électrons.

$$Q = Q_0 e^{-\mu x} = Q_0 e^{-x/l_p} \tag{1.1}$$

Ici, l_p est ce qu'on nomme la profondeur de pénétration laser, ou épaisseur de peau. C'est la distance caractéristique d'atténuation du rayonnement laser dans un matériau. Pour la matière solide et relativement froide, l_p est inversement proportionnelle à la partie imaginaire de l'indice optique $N(\lambda) = n(\lambda) + ik(\lambda)$ avec λ la longueur d'onde du rayonnement. Le terme $k(\lambda)$ est ici caractéristique de l'absorption du rayonnement en physique du solide : plus il sera élevée, plus la matière sera absorbante à la longueur d'onde λ. Pour un même matériau, cette épaisseur de peau dépend donc de la longueur d'onde du rayonnement absorbé, et vaut en général entre

quelques nanomètres et quelques dizaines de nanomètres. Par exemple, dans le cas des solides froids, pour un rayonnement de longueur d'onde 800 nm, l'épaisseur de peau pour le cuivre est de 12,7 nm [57] ($k \approx 5{,}0$) et pour le molybdène de 17,7 nm [58] ($k \approx 3{,}6$). Dans un plasma en revanche, la définition de cette pénétration laser change. Elle est liée à la pulsation plasma ω_p, analogue de la partie imaginaire de l'indice optique en physique des solides, par la relation (1.2b) pour un rayonnement de pulsation $\omega = 2\pi c/\lambda$ [59]. Toutes ces grandeurs sont macroscopiques, et rendent en fait compte de plusieurs processus d'absorption microscopiques, dont les contributions respectives dépendent de l'énergie des photons, de l'intensité du rayonnement, du type de matériau impliqué, etc.

$$l_p = \frac{\lambda}{4\pi k(\lambda)} \tag{1.2a}$$

$$l_{p,plasma} = \left(\frac{\omega}{c}\sqrt{\frac{\omega_p^2}{\omega^2} - 1} \right)^{-1} \quad , \quad \omega_p = \sqrt{\frac{2n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}} \tag{1.2b}$$

Plusieurs processus d'absorption de l'énergie d'un photon par un électron existent, comme l'effet photoélectrique, l'effet Compton ou l'effet bremsstrahlung inverse. Le premier est simplement l'absorption complète d'un photon par un électron permettant d'arracher ce dernier à son atome. Le deuxième est un phénomène de diffusion, dans lequel un photon interagit avec un électron et ne lui transmet qu'une portion de son énergie. Il en résulte un électron d'énergie supérieure et un photon d'énergie inférieure. Le dernier processus, le bremsstrahlung inverse, est celui qui va être dominant dans le domaine d'énergie des photons qui nous concerne (visible - proche infrarouge).

Dans un métal, les photons optiques interagissent avec les électrons de conduction, partagés entre les ions du réseau cristallin dans lequel ces électrons sont plus ou moins mobiles. Pour des impulsions lasers courtes (femtoseconde et picosecondes) et des fluences relativement modérées ($\lesssim$ 5 J/cm^2), le processus principal de transfert de l'énergie entre un photon et un électron libre dans un métal est l'effet bremsstrahlung inverse (ou absorption collisionnelle) [60, 61]. Dans ce processus, du point de vue classique, l'électron libre oscille dans le champ électrique du laser. Lorsqu'il passe à proximité d'un ion et interagit avec son potentiel (d'où le terme de collision électron-ion), son mouvement oscillatoire se déphase par rapport au champ électrique du laser, ce qui lui apporte de l'énergie cinétique. Du point de vue quantique, on s'intéresse au système fermé {électron ; photon ; ion}. L'interaction de l'électron avec le potentiel ionique va modifier son moment cinétique, de $\vec{p_i}$ vers $\vec{p_f}$. Cette modification n'est possible que dans le cas où une autre particule compense cette modification de moment cinétique, il s'agit dans notre cas d'un photon d'énergie $\hbar\omega$. L'énergie de ce photon est reliée à la modification du moment cinétique de l'électron par la relation $\hbar\omega = (\vec{p_f}^2 - \vec{p_i}^2)/2m_e$. Le photon peut soit être émis par l'électron si $\vec{p_f}^2 < \vec{p_i}^2$ (effet bremsstrahlung) soit absorbé si $\vec{p_f}^2 > \vec{p_i}^2$ (effet bremsstrahlung inverse) avec une certaine probabilité (voir plus de détails dans la réf. [62]).

Dans le cas où l'intensité des impulsions laser devient suffisamment élevée, plusieurs photons peuvent interagir avec un même électron avant que celui-ci n'ait le temps de se désexciter. On parle de processus multiphotoniques. Ces processus étant très rares statistiquement, ils nécessitent pour être non négligeables un flux de photon suffisant, correspondant à une intensité laser $\gtrsim 10^{13}$ W/cm^2 [63], soit un flux $\gtrsim 10^{31}$ photons/s/cm^2. Parmi ces processus multiphotoniques, on retrouve l'effet photoélectrique, l'effet bremsstrahlung inverse ou la diffusion Compton. Les détails concernant ces effets dans le cas de processus à plusieurs photons sont donnés en réf. [64]. Les mécanismes d'absorption relativiste impliquant des intensités laser $\gtrsim 10^{17}$ W/cm^2 ne seront pas traités ici.

La modélisation de l'absorption du rayonnement par la matière n'est finalement pas chose aisée. En effet, les indices de la matière évoluent au fur et à mesure que celle-ci absorbe de l'énergie et change d'état, et dépendent du régime d'intensité laser dans lequel on se trouve. Le traitement de l'absorption du rayonnement par la matière doit alors se faire dynamiquement et pour un milieu inhomogène. Pour être soluble, ce problème doit alors être simplifié. Une méthode communément utilisée dans les simulations numériques consiste à découper la matière inhomogène en petites cellules dans lesquelles elle sera considérée homogène, et dans lesquelles l'absorption du rayonnement peut être exprimée de manière analytique sous forme d'ondes planes [65].

Une fois l'énergie du laser déposée dans les électrons, celle-ci est transportée dans le reste de la matière via différents processus. Dans le cas où la matière n'est pas chauffée de manière trop importante et où l'énergie est absorbée par relativement peu d'électrons (typiquement une fraction des électrons de conduction dans les solides), le transport de l'énergie est assuré de manière balistique par des électrons libres.

1.1.2 Transport balistique par les électrons

Dans les tous premiers instants du dépôt d'énergie laser femtoseconde, les électrons absorbant le rayonnement ultra-court sont dans un état de fort déséquilibre thermique dans l'épaisseur de peau du laser (fig. 1.1a). Ces électrons vont alors échanger leur énergie avec le reste de la population électronique et entre eux sur un temps caractérisé par le taux de collision $1/\tau_{\mathrm{th}}$, mais aussi en se déplaçant de manière balistique en profondeur dans la matière à environ la vitesse de Fermi ($\sim\ 10^6$ m/s) sur une certaine distance caractéristique Λ nommée libre parcours moyen inélastique (IMFP pour *Inelastic Mean Free Path* en anglais) [32,33,66]. Différent selon les métaux et l'énergie de ces électrons (pour des électrons d'énergie de 1 eV, $\Lambda(\mathrm{Au}) = 117$ nm, $\Lambda(\mathrm{Cu}) = 70$ nm, $\Lambda(\mathrm{Mo}) = 20$ nm selon Hohlfeld *et al.* [49], et Nguyen-Truong [67]), ce transport balistique peut chauffer de manière homogène une cible de matière dont l'épaisseur est de l'ordre du libre parcours moyen des électrons, sur des temps caractéristiques de quelques dizaines de femtosecondes. Par exemple pour l'or, un temps caractéristique de chauffage homogène d'une cible de 100 nm d'épaisseur serait d'environ 70 fs. Ce processus a beaucoup été invoqué dans des expériences pour chauffer de fines cibles de matière de manière homogène, mais pour des fluences laser relativement faibles jusqu'à 1 J/cm^2 (voir les références [9,20,35–37,45,68–73]). En revanche pour les flux laser plus élevés, aucun travail expérimental n'a étudié le transport balistique des électrons jusqu'en 2012.

En 2012, Chen *et al.* [27] ont étudié le changement de réflectivité en surface entre les faces avant et arrière d'une cible d'or de 30 nm en fonction de l'intensité du laser de chauffage sur la base de deux travaux précurseurs [34,74]. Ils ont mis expérimentalement en évidence un flux seuil, en dessous duquel aucune différence de réflectivité n'est mesurée entre les faces avant et arrière, et au delà duquel la réflectivité en face avant augmente avec le flux laser absorbé. Ce résultat a été interprété comme un flux limite transportable par les électrons balistiques dans la cible, provoquant un gradient dans le chauffage des cibles pour des flux supérieurs à cette limite. Dans ce travail, le flux que les électrons peuvent transporter balistiquement est supposé limité par trois paramètres : la quantité d'énergie maximale transportable par électrons, approximée par l'énergie de Fermi $\mathrm{E_F}$, la vitesse à laquelle les électrons balistiques se déplacent (la vitesse de Fermi $\mathrm{v_F}$) et la densité d'électrons disponibles pour ce transport. Pour un métal, on suppose que tous les électrons participant à la conduction électrique sont impliqués, soit une densité d'électrons balistiques égale à la densité d'électrons libres $\mathrm{n_e}$. Le flux limite transportable par

les électrons balistiques Q_{NT} est exprimé par la relation (1.3).

$$Q_{NT} = E_F v_F n_e \tag{1.3}$$

Pour l'or, on obtient $Q_{NT} = 7{,}3 \times 10^{12}$ W/cm^2 ($E_F = 5{,}53$ eV, $v_F = 1{,}4 \times 10^8$ cm/s et $n_e = 5{,}9 \times 10^{22}$ cm^{-3} d'après Ashcroft [75]). Expérimentalement, Chen *et al.* ont déterminé une transition entre les faces avant et arrière observé à 7×10^{12} W/cm^2, ce qui est très proche de la valeur issue de leur modèle. L'interprétation de ce résultat par les auteurs est que lorsque le flux laser absorbé est supérieur au flux limite Q_{NT}, le régime de transport balistique est dit « saturé », le surplus d'énergie absorbé étant concentré en face avant et propagé plus lentement par diffusion, donnant lieu à des gradients de température. Malheureusement, ce travail était limité par trois facteurs. Premièrement, la mesure de réflectivité optique en surface n'est pas une mesure directe de la dynamique de la température des électrons. De plus, comme il s'agit de mesures en surface, elles ne permettent pas d'observer le comportement en profondeur de la cible qui peut présenter des inhomogénéités dans la dynamique du chauffage. Enfin, la résolution temporelle de cette expérience de 500 fs ne permet pas de résoudre finement la dynamique du chauffage des électrons. Depuis, à notre connaissance, aucune autre expérience ne s'est penchée sur le transport de l'énergie électronique pour des flux laser dépassant ce flux limite.

1.1.3 Diffusion thermique électronique et modèle à deux températures (TTM)

Après un chauffage laser femtoseconde, lorsque les électrons se sont finalement thermalisés par collisions et suivent une distribution de Fermi-Dirac, leur température est initialement beaucoup plus élevée que la température du réseau. Un autre processus de transport de l'énergie électronique devient important, le transport diffusif gouverné par la conduction thermique (fig. 1.1b), plus lent que le transport balistique. Dans un gaz d'électrons de température T_e inhomogène, ce processus a lieu depuis les zones chaudes vers les zones plus froides. La dynamique de la température des électrons T_e est régie par une équation de diffusion classique qui, en monodimensionnel, s'écrit :

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\kappa_e \frac{\partial T_e}{\partial z}\right)$$

avec C_e la capacité calorifique, et κ_e la conductivité thermique des électrons. Le temps caractéristique de transport de l'énergie électronique est alors conditionné par les deux coefficients C_e et κ_e, dépendant chacun de la température (voir en figures 1.3a et 1.3c), mais il dépend aussi de l'épaisseur du matériau chauffé.

Sur des échelles de temps plus longues, les électrons échangent de l'énergie avec le réseau cristallin via des collisions électron-phonon. Au bout d'un temps τ_{e-ph} caractérisé par le taux de collision électron-phonon (voir figure 1.1), les températures électronique et ionique sont équilibrées ($T_e = T_i$), et le transport thermique diffusif par les électrons est ralenti.

Ces échanges simultanés et interdépendants entre les électrons et le réseau complexifient la description de la dynamique des températures des électrons et du réseau. Elles ne peuvent pas être simplement décrites par de simples équations de diffusion. Suite à l'avènement du chauffage des solides par des lasers ultrarapides, un modèle décrivant les températures des électrons T_e et des ions T_i de manière séparée mais tenant comptes de tous les échanges a été établi dans les années 1970 [76] et perfectionné dans les années 1990 [77] : le modèle à deux températures (TTM pour *Two-Temperature Model* en anglais). Ce modèle consiste en un couple d'équations

différentielles (1.4) calculant respectivement la dynamique spatio-temporelle des températures électronique T_e (éq. (1.4a)) et ionique T_i (éq. (1.4b)). Dans ce modèle, le terme source S est appliqué aux électrons car l'énergie de l'impulsion laser est absorbée par les électrons. Les échanges thermiques sont régis par des coefficients thermodynamiques :

C : la capacité calorifique en $J/m^3/K$. Représente la quantité d'énergie qu'il faut fournir pour augmenter la température du système de 1 K ;

$\boldsymbol{\kappa}$: la conductivité thermique en W/m/K ;

$\mathbf{G_{ei}}$: le coefficient de couplage électron-phonon en $W/m^3/K$.

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = -G_{ei}(T_e - T_i) + \vec{\nabla} \cdot (\kappa_e \vec{\nabla} T_e) + S \tag{1.4a}$$

$$C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = G_{ei}(T_e - T_i) + \vec{\nabla} \cdot (\kappa_i \vec{\nabla} T_i) \tag{1.4b}$$

Avec le modèle à deux températures, il est ainsi possible de prédire les dynamiques de T_e et T_i suite à un apport d'énergie initial par une impulsion laser comme illustré sur la figure 1.2. Le TTM peut également être implémenté dans un code numérique de calcul hydrodynamique (comme le code Esther par exemple [78]), afin de calculer les réponses thermodynamiques d'un matériau à un dépôt d'énergie donné. La capacité du TTM à calculer T_e et T_i séparément ainsi que les échanges d'énergies électron-ion en fait un outil très utilisé dans le domaine WDM hors équilibre. En revanche, les coefficients thermodynamiques utilisés doivent être pertinents dans ce régime (hors-équilibre ou non). Pour cela, ils peuvent être issus d'autres simulations numériques type *ab initio*, de modèles analytiques, ou de résultats expérimentaux.

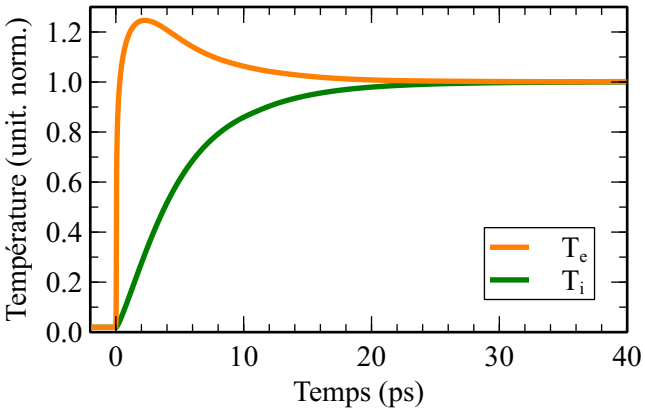

Fig. 1.2 – Dynamique temporelle des températures moyennes électroniques T_e et des ions T_i dans 100 nm de cuivre suite à un dépôt d'énergie laser (λ=800 nm) gaussien de 300 fs à mi-hauteur. Ces données ont été obtenues en utilisant le code Esther [78].

Plusieurs travaux ont été réalisés pour évaluer ces coefficients thermodynamiques utiles au TTM dans le domaine de la WDM. De plus, il est aussi envisageable, lorsque ces travaux font défaut, d'interpoler entre des modèles existant qui ne couvrent pas l'intégralité du domaine WDM, comme les modèles de Fokker-Planck ou de Spitzer pour les plasmas, et la théorie de Sommerfeld ou le modèle de Drude pour les solides (voir les références [65, 77]).

Capacité thermique C_i

La capacité calorifique de la matière C_i est calculée par la relation thermodynamique classique (1.5) évaluant l'évolution de l'énergie E du système en fonction de sa température T_i, en utilisant des équations d'états, qui peuvent être par exemple les équations de BLF [79, 80] ou SESAME [81].

$$C_i = \left.\frac{\partial E}{\partial T_i}\right|_{\rho} \tag{1.5}$$

Conductivité thermique κ_i

La conductivité thermique de la matière est très étudiée pour les métaux depuis plusieurs décennies [75, 82], et dans le domaine des plasmas denses et de la WDM depuis l'exploration de ce régime par des études expérimentales [83], analytiques ou numériques [84–87]. De ces travaux se dégage une tendance générale de la conductivité thermique ionique à augmenter avec la température du milieu : plus il chauffe, plus le transport de l'énergie s'accélère. Dans le régime WDM hors équilibre, ces coefficients ioniques vont être peu modifiés par rapport au solide, car ils sont peu influencés par l'état des électrons. Des différences sont toutefois observées entre les résultats expérimentaux dans le régime WDM hors équilibre et les modèles de κ_i existant, comme par McKelvey *et al.* [83] pour l'aluminium par rapport aux modèles de conduction existants (Purgatorio [86] et SESAME), montrant une fois de plus que le régime WDM bouscule nos préjugés.

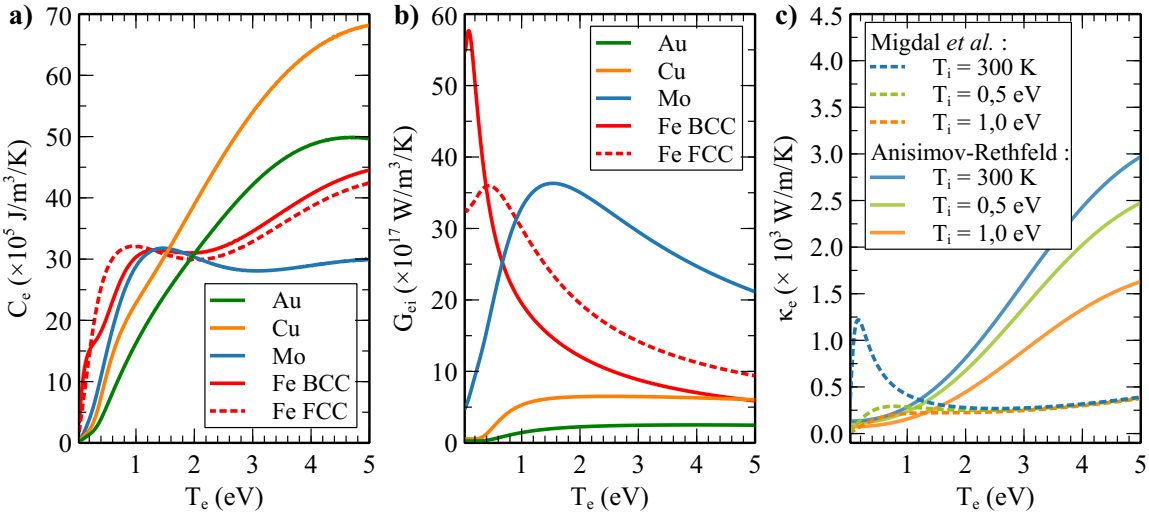

FIG. 1.3 – **a)** Capacité calorifique des électrons pour divers éléments, issues de calculs réalisés par Lin *et al.* [23]. **b)** Coefficient de couplage électron-phonon pour divers éléments, issus des travaux de Lin *et al.*. **c)** Conductivité thermique des électrons dans le cuivre, utilisant les modèles d'Anisimov-Rethfeld [77] (traits pointillés) et de Migdal *et al.* [88] (traits pleins), pour des températures du réseau de 300 K (traits bleus), 0,5 eV (traits verts) et 1 eV (traits oranges).

Capacité thermique des électrons C_e

La capacité thermique des électrons C_e est un paramètre délicat à évaluer dans le régime dense et tiède. Elle peut être directement reliée à la densité d'états électroniques (DOS) en utilisant l'équation (1.6). Lin *et al.* [23] ont pu calculer C_e de cette manière, en utilisant la DOS

calculée par simulations *ab initio*. Elle peut aussi être déterminée expérimentalement, bien que difficilement, via la température électronique comme l'ont proposé Cho *et al.* [20].

$$\mathrm{C_e(T_e)} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \mathrm{f}(\varepsilon,\mu,\mathrm{T_e})}{\partial \mathrm{T_e}} \mathrm{g}(\varepsilon, \mathrm{T_e})\varepsilon \mathrm{d}\varepsilon \tag{1.6}$$

avec $\mathrm{g}(\varepsilon)$ la densité d'états électronique (DOS) à l'énergie ε, μ est le potentiel chimique à la température $\mathrm{T_e}$, $\mathrm{f}(\varepsilon,\mu,\mathrm{T_e}) = \{1+\exp[(\varepsilon-\mu)/\mathrm{k_B T_e}]\}^{-1}$ est la fonction de distribution de Fermi. Cette relation souligne le fait que $\mathrm{C_e}$ ne dépend que de la DOS des électrons. La forme de celle-ci par rapport à la DOS d'un solide est en général peu modifiée par la température électronique, qui provoque plutôt un décalage global en énergie [24] et modifie le taux d'occupation via la distribution de Fermi-Dirac. La forme générale de la DOS dépend surtout de la phase de la matière, ce qui implique une dépendance de $\mathrm{C_e}$ à la température des ions.

Des exemples de capacités $\mathrm{C_e}$ calculées par Lin *et al.* [23] sont représentés sur la figure 1.3a. Ces calculs considèrent un réseau cristallin froid sur lequel la DOS est calculée une seule fois. Ensuite, la température électronique jusqu'à 50 kK a été prise en multipliant cette DOS par le taux d'occupation via la distribution de Fermi-Dirac. Comme la DOS dépend de la phase, la validité du coefficient $\mathrm{C_e}$ issu de ces calculs pour des cas où $\mathrm{T_i}$ devient importante est discutable, mais est utilisé à défaut de mieux. De plus, il a été montré que l'augmentation de la température électronique décalait la DOS vers les basses énergies pour l'or, conduisant à des valeurs proches mais légèrement différentes pour $\mathrm{C_e}$ [89].

Conductivité thermique des électrons κ_e

La conductivité thermique électronique, en physique du solide, est proportionnelle à la capacité thermique des électrons $\mathrm{C_e}$, leur vitesse quadratique moyenne v^2 et leur taux de collision total τ_e par la relation (1.7) issue du modèle de Drude :

$$\kappa_\mathrm{e}(\mathrm{T_e}, \mathrm{T_i}) = \frac{1}{3}\mathrm{v}^2 \tau_\mathrm{e}(\mathrm{T_e},\mathrm{T_i})\mathrm{C_e}(\mathrm{T_e},\mathrm{T_i}) \tag{1.7}$$

Pour des faibles températures, la vitesse quadratique moyenne peut être approximée à la vitesse de Fermi des électrons $\mathrm{v_F^2}$. Le taux de collision τ_e regroupe à la fois le taux de collision électrons-électrons, inversement proportionnel au carré de leur température, et au taux de collision électron-phonon qui est inversement proportionnel à la température des ions :

$$1/\tau_\mathrm{e} = 1/\tau_\mathrm{e\text{–}e} + 1/\tau_\mathrm{e\text{–}ph} = \mathrm{AT_e^2} + \mathrm{BT_i}$$

La conductivité thermique des électrons dans le régime dense et tiède est très complexe à déterminer, et fait toujours l'objet de travaux de recherches. En effet, κ_e dépend des taux de collisions qui ne sont pas toujours connus clairement dans le régime WDM. De plus, la validité du modèle de Drude pour des hautes températures électroniques et/ou ioniques est à discuter. Il existe plusieurs modèles soit semi-empiriques comme le modèle d'Anisimov-Rethfeld [77] ou issus de calculs *ab initio* comme le modèle de Migdal *et al.* pour le cuivre [88]. Pour cet élément, les deux modèles pris en exemple ici présentent d'importantes différences comme on peut le constater sur la figure 1.3c, et aucun consensus n'existe pour le moment dans le régime WDM.

Coefficient de couplage $\mathrm{G_{ei}}$

Introduit à la fin des années 1950 par Kaganov *et al.* dans le modèle du gaz d'électrons libres [90], le coefficient de couplage électron-phonon $\mathrm{G_{ei}}$ a longtemps été considéré comme

constant par rapport à T_e dans le cas où $T_e = T_i$. Or, des travaux expérimentaux ont mis en évidence le fait que cette constance devait être limité aux faibles températures électroniques, et qu'il fallait avoir recours à des modèles empiriques ou semi-empiriques pour décrire les observations [91–93].

Une dépendance de G_{ei} à la DOS des électrons g a été proposée par Allen en 1987 [94] pour aller au-delà du modèle du gaz d'électrons libres, en donnant une dépendance de G_{ei} avec T_e par la relation (1.8) [23] :

$$G_{ei}(T_e) = \frac{\pi \hbar k_B \lambda \left\langle \omega^2 \right\rangle}{g(\varepsilon_F)} \int_{-\infty}^{\infty} g^2(\varepsilon, T_e) \left(-\frac{\partial f(T_e)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \tag{1.8}$$

avec $\left\langle \omega^2 \right\rangle$ le second moment du spectre de phonons, λ un paramètre correctif de la masse dans l'interaction électron-phonon et f la distribution de Fermi-Dirac. Le coefficients G_{ei} dépend alors de la DOS des électrons et de la DOS des phonons dans la matière, donc de T_e, T_i et de la phase cristalline [24]. Cela pose une nouvelle question sur l'application d'une telle définition lorsqu'on ne se trouve plus en présence d'une structure ionique désordonnée, comme dans les liquides ou certains cas de WDM.

Plusieurs travaux analytiques et numériques ont permis de calculer G_{ei} pour différents matériaux [23, 95–98]. Toutefois, peu de données expérimentales où G_{ei} a été mesuré sont disponibles [20] du fait de la complexité de sa détermination. Les valeurs de ce coefficient issues des calculs de Lin *et al.*, qui fait référence dans le domaine, sont présentées à titre d'exemple en figure 1.3b pour plusieurs éléments.

Détermination expérimentale des coefficients thermodynamiques

Expérimentalement, la détermination de ces différents coefficients de transport dans le régime WDM est à la fois primordiale pour discuter des modèles analytiques et numériques, et compliquée à réaliser. En effet, ces coefficients doivent être estimés via des processus d'échanges et de transport de l'énergie dans la matière, qui sont délicats à mesurer directement dans le régime WDM hors-équilibre. Découpler les contributions des différents termes impliqués dans le TTM nécessite d'une part de travailler sur des échelles de temps permettant de séparer les contributions aux temps courts de celles aux temps longs (contributions électroniques et contributions ioniques), et d'autre part d'utiliser des diagnostics permettant de quantifier ces processus de transport. Idéalement, il faudrait mesurer directement et simultanément les dynamiques des températures T_e et T_i dans le régime WDM hors-équilibre, ce qui est complexe à mettre en œuvre.

1.1.4 Détente hydrodynamique et transition de phase

Jusque là, seule la conduction thermique a été décrite sans discuter de l'aspect hydrodynamique du chauffage. Lorsque la température augmente, la pression à l'intérieur du matériau augmente également. Cette augmentation de pression provoque une expansion hydrodynamique de la matière sur une échelle de temps qui dépend de la pression atteinte. Plus elle est importante, plus la détente sera rapide. Par exemple, pour une température électronique T_e atteignant environ 1 eV, la détente hydrodynamique a lieu sur une échelle de temps un peu plus longue que 10 ps [22], ces conditions correspondant au cas où l'énergie du laser n'est pas très élevée. Une détente beaucoup plus rapide est possible pour des chauffage plus importants, pouvant avoir lieu avant même l'équilibration des températures T_e et T_i.

La détente hydrodynamique peut-être décrite à partir d'équations d'état de la matière, le plus souvent grâce à des codes numériques. Dans ce travail de thèse, le code ESTHER a été utilisé [78,99] dans lequel le modèle à deux températures est implémenté, qui permet également de traiter beaucoup d'aspects comme l'absorption du rayonnement par la matière, les transitions de phase, la physique des chocs, etc.

Le fait d'utiliser des impulsions lasers de durée ultra-courtes pour produire de la WDM hors-équilibre peut induire de profonde modifications de comportement de la matière dans le domaine des transitions de phase. Du point de vue purement thermique, lorsque la matière est chauffée de sorte qu'elle reste à l'équilibre thermique, la transition de phase du solide au liquide a lieu lorsque les vibrations des atomes du réseau cristallin deviennent en moyenne suffisantes pour briser les liaisons interatomiques. Ce critère est atteint lorsque le déplacement atomique moyen atteint une certaine fraction c_L du paramètre de maille a du cristal [100], où c_L sont les coefficients de Lindemann (dépendent de la structure cristalline). La fusion a donc lieu à une température unique T_{fus} pour un cristal donné définie par la relation (1.9) :

$$T_{fus} = \frac{4\pi^2 m_{at} c_L a^2}{k_B} \tag{1.9}$$

Dans le cas de la fusion en présence d'un fort déséquilibre thermique électrons-ions, il a été observé des déviations par rapport à la définition précédente. On parle de fusion non thermique [101].

Un affaiblissement des liaisons interatomiques, ou *bond-softening*, a par exemple été observé sur plusieurs matériaux. Cela provoque des transitions de phases non thermiques ultra-rapides observées pour la première fois en 1983 sur le silicium avec des mesures de réflectivité [25], et plus tard en 1993 sur du GaAs, montrant une accélération de la fusion d'un ordre de grandeur par microscopie ultrarapide [26]. La forte température électronique brise les liaisons atomiques, ce qui provoque la fusion du matériau alors que le réseau cristallin est encore à basse température.

L'effet inverse, ou *bond-hardening*, a été prédit pour l'or grâce à des simulations numériques dans les années 2000 [24] et observé expérimentalement en 2009 [36]. Ce renforcement des liaisons interatomiques pour l'or s'expliquerait, grâce aux simulations *ab initio*, par un décalage de la bande électronique 5d vers les basses énergies à mesure que la température des électrons augmente, diminuant l'écrantage ressenti par ceux-ci et augmentant ainsi le potentiel effectif électron-ion.

1.2 Spectroscopie d'absorption X près des seuils (XANES)

Afin d'être capable d'étudier les dynamiques décrites plus haut, il faut utiliser des outils permettant de caractériser la WDM à une échelle de temps suffisamment courte, et sensible à des grandeurs physiques pertinentes comme les températures électronique et ionique, la densité, la phase, etc. Plusieurs techniques existent pour sonder la matière dense et tiède, dont une liste non-exhaustive a été donnée dans l'introduction. Ici il sera question de la spectroscopie d'absorption des rayons X près des seuils (XANES pour *X-Ray Absorption Near Edge Structure*) [a], qui constitue le diagnostic principal utilisé dans ce travail de thèse.

a. Le contenu de cette section a été rédigé en partie à partir de la bibliothèque en ligne LibreTexts https://www.libretexts.org via les références [102–104] et à partir de la référence de Mottana et Marcelli [105]

1.2.1 Absorption des rayons X par la matière

La spectroscopie d'absorption X (XAS pour *X-ray Absorption Spectroscopy* en anglais) repose sur l'effet photoélectrique, découvert expérimentalement par Hertz en 1887, et expliqué en 1905 par Albert Einstein. Les rayons X sont une catégorie de photons suffisamment énergétiques ($\gtrsim$ 50 eV) pour exciter les électrons des couches internes dans les atomes. Les expériences de XAS ont connu un grand succès dans la deuxième moitié du siècle dernier, avec l'apparition de la physique quantique stipulant que les électrons d'un atome étaient caractérisés par des niveaux d'énergie bien définis et quantifiés.

Approximation dans le cas d'un atome isolé

Dans le cas d'un atome isolé, et défini en première approximation par des niveaux électroniques d'énergie quantifiée, un photon X d'énergie $h\nu$ va pouvoir être absorbé par un électron d'une couche interne d'énergie E_i si l'une des conditions ci-dessous est respectée :

- il existe un état lié lacunaire de plus haute énergie $E_j > E_i$, et la relation $E_i + h\nu = E_j$ est respectée (figures 1.4a et 1.4b) ;

- l'une des règles de sélection dipolaire électrique ou quadripolaire électrique (autorisée en cas d'hybridation (recouvrement) des orbitales) doit être respectée : la différence entre les nombres quantiques l des états initial et final doit être $\Delta l = \pm 1$ pour les transitions dipolaires (exemple : d'une sous-couche p vers une sous-couche s ou d), et $\Delta l = \pm 2$ pour les transitions quadripolaires ;

- l'énergie du photon est suffisante pour arracher l'électron à l'atome : $h\nu \geq E_u - E_i$ avec E_u l'énergie du bas du continuum (figure 1.4c). Si $h\nu = E_u - E_i$, l'électron est éjecté de l'atome sans énergie cinétique. Si $h\nu > E_i$, l'électron sera éjecté de l'atome avec une énergie cinétique $E_c = h\nu - (E_u - E_i)$, on parle d'électron cinétique, ou photoélectron.

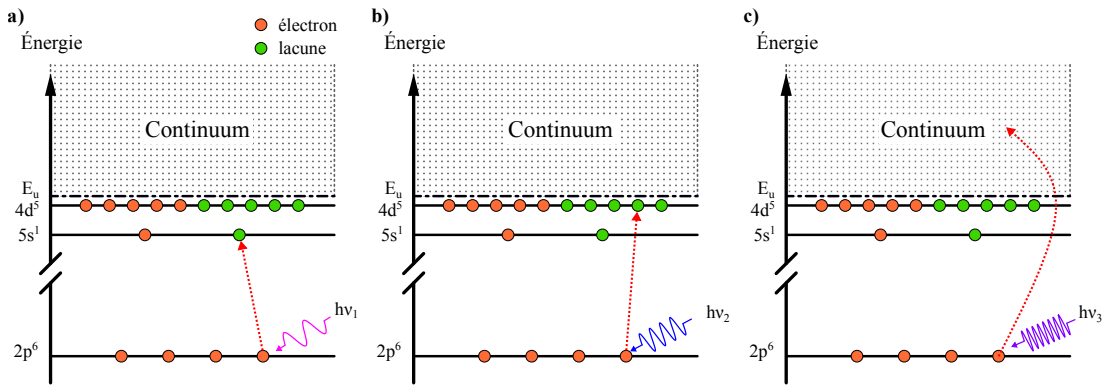

FIG. 1.4 – Illustration simplifiée du principe de l'effet photoélectrique dans le cas d'un atome de molybdène modélisé par des niveaux d'énergies fixes, pour un électron initialement dans la couche 2p. **a)** Cas où l'énergie du photon incident $h\nu_1$ permet à l'électron d'occuper la lacune de la couche 5s : $h\nu_1 = E(5s) - E(2p)$. **b)** Cas où l'énergie du photon incident $h\nu_2$ permet à l'électron d'occuper une des lacunes de la couche 4d : $h\nu_2 = E(4d) - E(2p)$. **c)** Cas où le photon incident à une énergie $h\nu_3$ suffisante pour éjecter l'électron dans le continuum d'énergie : $h\nu_3 \geq E_u - E(2p)$.

Cas d'un solide

Dans un solide, les atomes interagissent les uns avec les autres en se partageant leurs électrons de valence. Les niveaux d'énergie près du continuum forment alors des bandes plutôt que des niveaux discrets. On nomme énergie de Fermi l'énergie délimitant la frontière entre les états occupés et vides dans un solide. Dans un métal, elle se trouve au sein de la bande de conduction. L'effet photoélectrique aura lieu dès que $h\nu > E_F - E_i$. En se basant sur cette représentation, le spectre d'absorption X d'un métal est une succession de seuils caractéristiques des niveaux électroniques E_i, comme l'illustre la figure 1.5 pour le cuivre et le molybdène. La plupart des niveaux atomiques et leur énergie associée ont été déterminés pour beaucoup d'éléments par Bearden et Burr en réf. [106]. On observe sur la figure 1.5 la succession de seuils d'absorption caractéristiques des différentes transitions électroniques, nommées respectivement K, L, M, N, etc. pour des électrons de nombre quantique principal $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$, $n = 4$, etc. Les transitions à partir de la couche $n = 2$ sont en plus caractérisées par d'autres seuils d'absorption, représentatifs des niveaux d'énergies des électrons de nombre quantique $j = |l + s|$ avec $l \in [-n + 1\ ;\ n - 1]$ et $s = \pm 1/2$, comme par exemple le seuil L_1 caractéristique des transitions depuis la sous-couche 2s ou le seuil L_3 depuis la sous-couche $2p_{3/2}$.

Dans tous les cas, le photon de rayonnement X est entièrement absorbé via l'effet photoélectrique par un unique électron, avec une certaine probabilité caractérisée par la section efficace d'absorption de la matière (homogène à une surface). Cette probabilité décroît lorsque l'énergie des photons X augmente quel que soit le matériau, car plus un électron est issu des couches internes d'un atome, plus il est difficile de l'en extraire.

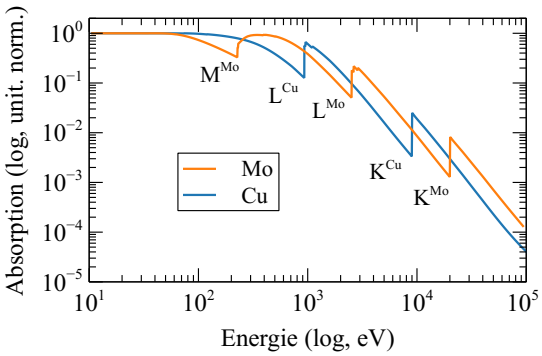

FIG. 1.5 – Coefficients d'absorption des rayons X pour le cuivre et le molybdène, issu des bases de données du NIST (https://www.nist.gov/pml/x-ray-form-factor-attenuation-and-scattering-tables), représentés sur une échelle log-log (gauche). Les seuils d'absorption de rayons X sont identifiés par leur nom.

La spectroscopie d'absorption X : sonde de la DOS électronique

La vision des niveaux d'énergies bien définis est utile pour comprendre globalement les mécanismes mis en jeu dans la XAS, mais la réalité est plus riche que cela. La structure électronique est représentée par des densités d'états (DOS) complexes et des bandes d'énergies plus ou moins larges, à cause de l'environnement atomique, des interactions entre particules, de la température, etc. Un exemple de DOS pour le molybdène est représenté en figure 1.6 autour de l'énergie de Fermi avec la sous-couche $2p_{3/2}$. La sous-couche 4d est caractérisée par une large bande autour de l'énergie de Fermi. Les deux pics de part et d'autre de l'énergie de Fermi sont caractéristiques des métaux de transitions, pour lesquels les états de la bande de valence d sont occupés en dessous de E_F et inoccupés au delà. Une transition L_3 est ici caractéristique d'un électron de la sous-couche $2p_{3/2}$ absorbant un photon X, le portant vers

un état inoccupé de la bande 4d. Dans une gamme d'énergie proche du seuil L_3, la forme du spectre d'absorption est alors plus complexe que de simples seuils abrupts, et reflète bien la structure des états électroniques inoccupés comme représentée par la zone grisée sur la figure 1.6.

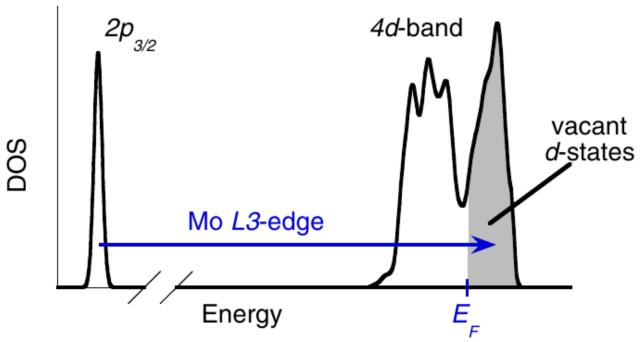

FIG. 1.6 – DOS froide du molybdène proche de l'énergie de Fermi et de la sous-couche $2p_{3/2}$, issue de la référence [107]. La transition L_3 correspond à l'excitation d'un électron de la bande $2p_{3/2}$ vers un état inoccupé de la bande 4d.

La section efficace d'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ est donnée de manière générale par l'équation (1.10) :

$$\sigma_{i\to f}(h\nu,T_e) = 4\pi^2\alpha_0 h\nu \int [1 - f(\varepsilon, \mu(T_e),T_e)] \times |\langle\psi_f|\,\hat{\mathcal{D}}\,|\psi_i\rangle|^2 \times \mathcal{L}(\omega,\varepsilon,T_e)d\varepsilon \tag{1.10}$$

Cette équation représente la probabilité de transition d'un électron d'un état initial $|\psi_i\rangle$ vers un état final $|\psi_f\rangle$. T_e est la température des électrons (on suppose un thermostat), et $f(\varepsilon, \mu(T_e),T_e)$ la distribution de Fermi-Dirac centrée en $\mu(T_e)$, le potentiel chimique de la matière à la température T_e. La transition $i \to f$ est régie par un opérateur dipolaire électrique $\hat{\mathcal{D}}$ (parfois quadripolaire électrique en cas d'hybridation des orbitales) comme décrit plus haut. $\mathcal{L}$ est une fonction lorentzienne pour tenir compte de l'élargissement naturel de l'état excité $|\psi_i\rangle$.

1.2.2 Effet de l'environnement atomique : XANES et EXAFS

La XAS s'intéressant finement à la structure des spectres proches des seuils d'absorption se décline en deux diagnostics en fonction de la gamme d'énergie d'intérêt autour du seuil. Le XANES (pour *X-ray Absorption Near Edge Structure*) rend compte des oscillations dans une gamme relativement restreinte autour des seuils d'absorption, de l'ordre de $\lesssim$ 100 eV de large. L'EXAFS (pour *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) s'intéresse à une fenêtre en énergie bien plus large au delà du seuil, jusqu'à plusieurs centaines d'eV en fonction des matériaux. Sur la figure 1.7, on représente le spectre d'absorption X proche du seuil K du fer, de structure électronique $[Ar]3d^6 4s^2$, sondé depuis les états 1s vers des états inoccupés de plus haute énergie. On remarque un seuil d'absorption principal dans l'encart vers 7 125 eV, caractéristique du passage d'un électron de la couche 1s vers un état inoccupé au delà du niveau de Fermi. Un faible pic avant le flanc principal (pré-seuil dans l'encart) correspond au cas où l'électron 1s est porté dans un état inoccupé de la bande 3d du fer qui est partiellement remplie. Cette transition quadripolaire, normalement interdite, est autorisée dans ce cas grâce à l'hybridation des orbitales p et d du métal qui se recouvrent partiellement, mais reste d'amplitude faible (faible probabilité de transition). Au delà du seuil d'absorption principal, on constate une série d'oscillations de moins en moins importantes à mesure que l'énergie augmente.

Le XANES explore ce spectre dès le pré-seuil jusqu'à 7 150 eV (région de diffusions multiples). Au delà, les oscillations sont de faible amplitude et font partie du domaine de l'EXAFS.

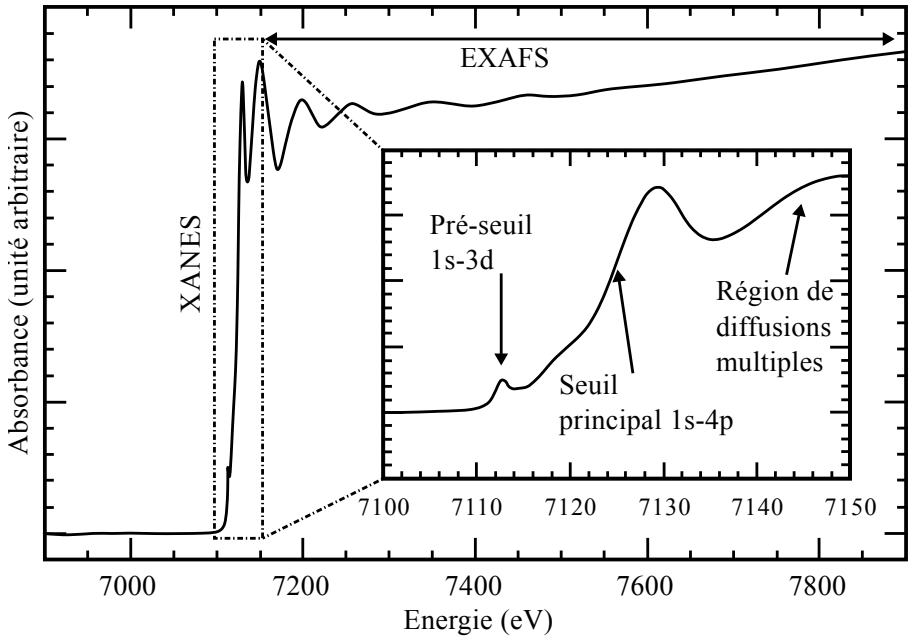

Fig. 1.7 – Figure adaptée de la réf. [108], représentant le spectre XAS au niveau du seuil K du Fer avec les domaines attribués au XANES et à l'EXAFS.

Le photoélectron qui résulte de l'absorption du photon X dispose d'une certaine énergie cinétique. Il va pouvoir subir de multiples diffusions sur les atomes voisins de son atome « parent », et générer des ondes électroniques qui vont interférer entre elles et influer sur la section efficace d'absorption (voir le schéma illustratif en figure 1.8). Cela provoque des pics (interférences constructives) ou des creux (interférences destructives) sur le spectre d'absorption, que l'on va pouvoir relier aux distances et aux angles entre les atomes. De plus, un photoélectron arraché par du rayonnement X laisse derrière lui une lacune électronique, provoquant une modification de l'écrantage ressenti par les autres électrons de l'atome, et influe donc sur la section efficace d'absorption globale.

Pour les photoélectrons de faible énergie cinétique, leur libre parcours moyen est relativement faible et ils vont pouvoir diffuser de multiples fois sur les atomes voisins. Cela provoque de nombreuses ondes électroniques et de multiples et complexes interférences, responsables des motifs du spectre d'absorption pour des énergies peu supérieures au seuil (XANES). Le XANES s'intéressant à une gamme d'énergie proche du seuil d'absorption, elle est sensible à la DOS inoccupée des électrons, rendant directement compte de la structure électronique de la matière sondée, et donne des informations sur la géométrie locale de la matière.

Plus le photoélectron sera énergétique, et moins son libre parcours moyen sera important. Cela va induire une simple diffusion avec les atomes voisins car on montre que les ondes électroniques sont rétro-diffusées (vers l'arrière de la trajectoire de l'électron). Dans le domaine de l'EXAFS, la DOS des électrons est relativement plate car loin du seuil, seule la diffusion du photoélectrons sur les atomes voisin va influer sur le spectre. La transformée de Fourier des oscillations sur le spectre donne accès à la fonction de distribution radiale, ou ordre atomique local, du matériau sondé. On parle alors d'EXAFS, dont la formule analytique des oscillations est connue et reliée à la fonction de distribution radiale. Voir les réfs. [105, 109] pour plus de détails.

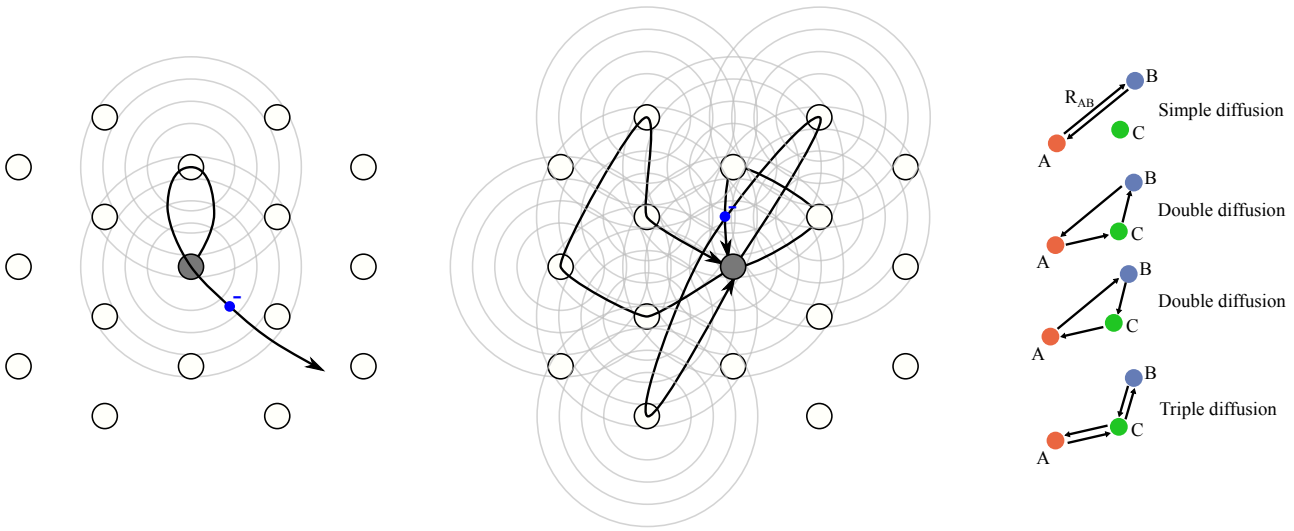

Fig. 1.8 – Schéma de principe des processus de diffusion d'un photoélectron dans la matière, adapté de la référence [105]. Droite : illustration de quelques diffusions possibles, simples et multiples, d'un photoélectron sur plusieurs atomes (nommés ici, A, B et C) à différents angles et distances de l'atome photo-absorbeur (atome A). Gauche : le photoélectron, de haute énergie, est diffusé sur un unique atome voisin (cas de simple diffusion) relativement proche de l'atome photo-absorbeur (au centre en gris sur le dessin). Cela donne les motifs oscillatoires caractéristiques de l'EXAFS aux hautes énergies. Centre : cas où le photoélectron est de plus faible énergie, et subit de multiples diffusions sur les atomes voisins de l'atome ionisé (XANES). Les évènements de diffusion du photoélectron sur les atomes génèrent des ondes de diffusion qui contribuent à la section efficace d'absorption.

1.2.3 La spectroscopie XANES expérimentale

La spectroscopie XANES, apparue au début des années 1980 [110,111], est très utilisée expérimentalement pour étudier par exemple les niveaux d'oxydation en chimie ou l'environnement chimique d'un atome [112–114]. En physique du solide, elle permet d'accéder à la structure électronique de l'élément sondé (DOS). Elle est également un outil de choix pour étudier la WDM lors d'expériences pompe-sonde, car les rayons X permettent de sonder la matière en profondeur. Dans ce type d'expériences, un laser (ou autre source d'énergie), dit de pompe, vient chauffer la matière, et une sonde de rayons X vient mesurer le spectre XANES de la matière à différents délais après le chauffage [9, 22, 47, 70].

Dans une expérience de spectroscopie d'absorption, on compare un spectre I mesuré après le passage au travers d'un milieu par rapport à un spectre incident I_0. En supposant que la réflexion et la diffraction des rayons X dans le milieu sont négligeables, l'intensité du rayonnement I ayant traversé un milieu d'épaisseur e est donné par la relation de Beer-Lambert $I(E) = I_0(E)\exp(-\mu(E) \times e)$, où $\mu(E)$ est le coefficient d'absorption linéique en cm^{-1} du milieu considéré à l'énergie E. L'absorbance A du milieu est alors définie par la relation (1.11a). Dans un cas général où le rayonnement incident traverse un échantillon multicouches, constitué d'un certain nombre de matériaux caractérisés par leur épaisseur d_i et leur coefficient d'atténuation μ_i, l'absorbance de l'échantillon global A est défini par la relation (1.11b). L'incertitude commise sur la mesure de l'absorbance est très importante à évaluer, car les motifs fins caractéristiques du XANES que l'on doit résoudre sont de faible amplitude. Si on considère que la seule source d'erreur sur les mesures de I_0 et I — variables supposées indépendantes si elles sont mesurées séparément — est liée à la statistique de comptage des photons X, l'incertitude ΔA sur l'absorbance de l'échantillon par canal d'énergie est donnée par la relation (1.11c). En effet,

pour une source de photons classiquement définie par une distribution de Poisson, l'incertitude caractéristique associée à une probabilité de mesurer un nombre N de photons est donnée par la largeur à mi-hauteur de la distribution de Poisson centrée en N, à savoir $\sqrt{N}$.

$$A = -\ln(I_0/I) = \mu d \tag{1.11a}$$

$$A = \sum_{i}^{n} \mu_i d_i \tag{1.11b}$$

$$\Delta A = \sqrt{\frac{1}{I_0} + \frac{1}{I}} \tag{1.11c}$$

Trois contraintes principales caractérisent les mesures de XANES. La première est la nécessité de connaître précisément le spectre incident I_0 de la source de rayonnement X pour chaque mesure de spectre d'absorption. Il faut donc le mesurer plus ou moins régulièrement selon la stabilité spectrale de la source, l'idéal étant de mesurer simultanément les spectres incident et transmis. En pratique, cette méthode est relativement facile avec une source isotrope puisqu'on peut venir mesurer le spectre en dehors de l'angle solide sous lequel la cible est éclairée. Pour des sources collimatées, cela reste compliqué. Si la stabilité spectrale de la source tir après tir est satisfaisante, il est possible de mesurer de manière indépendante et régulière le spectre incident. Si la source n'est en revanche pas stable spectralement à chaque tir, il faut prélever une portion du rayonnement en utilisant des réseaux de diffraction par exemple pour le mesurer de manière simultanée au spectre transmis. Cela est indispensable lorsque la source du rayonnement X dispose d'un spectre très fluctuant comme c'est le cas sur X-FEL (pour *X-Ray Free Electron Laser*).

La deuxième est que le spectre d'émission de la source X doit couvrir une gamme suffisamment large pour mesurer toutes les structures d'intérêt autour du seuil d'absorption visé en un tir (XAS dispersif). Dans le cas où la bande spectrale est trop étroite, la source doit alors être accordable en énergie, comme c'est la cas avec les X-FEL.

La troisième contrainte est le rapport signal sur bruit. En effet, les structures auxquelles le XANES s'intéresse sont très souvent de faible ampleur devant l'amplitude du seuil d'absorption (cf. fig. 1.7). Il faut pour cela que la statistique de comptage des photons soit suffisamment bonne pour résoudre les structures d'intérêt, de sorte que $\Delta A/A$ soit de l'ordre de quelques pourcents au niveau du seuil d'absorption. Cela nécessite soit d'accumuler beaucoup de tirs pour obtenir un spectre moyen exploitable, soit d'avoir une source de rayons X très émissive. Des expériences peuvent par exemple enregistrer un spectre exploitable en un seul tir (on parle de *single-shot*) [19, 44, 115, 116]. De plus, afin que l'amplitude du flanc d'absorption soit suffisamment marquée, une grande épaisseur de matériau est nécessaire. Or, plus le matériau est épais, moins de photons seront détectés, et plus la statistique de comptage de photons sera détériorée. Il faut donc choisir une épaisseur de matière optimale (typiquement de l'ordre de $1/\mu$) pour minimiser l'incertitude commise au niveau du seuil d'absorption visé (voir l'analyse détaillée dans le chapitre 2).

Une contrainte supplémentaire apparaît lors des expériences de spectroscopie XANES dans le régime WDM. Lors du chauffage d'un échantillon par un laser au delà du seuil de dommage, la zone chauffée est ablatée par les impulsions lasers. Il faut donc que chaque mesure de spectre de la matière chauffée se fasse sur une zone intacte de l'échantillon, impliquant un dispositif expérimental adéquat pour être en mesure de remplacer l'échantillon tir après tir.

Du point de vue pratique, la spectroscopie XANES nécessite de mesurer un spectre d'absorption sur une certaine gamme d'énergie. Dans le cas où la largeur spectrale de la source

utilisée ne couvre pas l'intégralité du domaine du XANES, il faut qu'elle soit réglable afin de balayer le spectre en énergie en comptant le nombre de photons absorbés pour chaque énergie. Ce procédé est souvent utilisé sur synchrotron grâce à leur haut taux de répétition, en utilisant des cristaux monochromateurs en entrée de station expérimentale (voir plus loin le section sur les synchrotrons). Une autre méthode consiste à utiliser une source assez large spectralement pour couvrir toute la gamme d'énergie d'intérêt autour du seuil visé. Dans ce cas, on fait ce qu'on appelle de la XAS dispersive, où un spectre d'absorption est mesuré en un seul tir par un spectromètre. Ce dernier est constitué d'un élément dispersif pour décomposer le spectre rayonnement et d'un élément photosensible qui vient récolter le rayonnement dispersé spectralement.

L'élément dispersif dans le domaine des rayons X peut être un réseau de diffraction [117] ou un ou plusieurs cristaux [118]. Les réseaux de diffraction en transmission ont l'avantage de ne pas atténuer fortement le flux du rayonnement, mais ils sont limités dans les hautes énergies car le pas minimal accessible (environ 50 nm) reste trop important pour que la diffraction soit significative sur des distances raisonnables. De récents travaux sur des réseaux en graphène pourraient cependant permettre l'accès à des réseaux en transmission de pas sub-nanométrique dans le futur [119]. C'est sur ce point que les cristaux ont l'avantage. Leur paramètre cristallin 2d étant de l'ordre de l'angström et permet la dispersion de rayons X de haute énergie selon la relation de Bragg $\mathrm{n}\lambda = 2\mathrm{d}\sin\theta$.

Les éléments photosensibles utilisés pour mesurer le rayonnement X dépendent des exigences expérimentales. Il est possible d'utiliser des films sensibles aux rayons X composés d'un halogénure d'argent à usage unique (très bonne résolution spatiale mais doit être remplacé après chaque exposition), des IP (*Image Plate*) composés d'un élément scintillateur réutilisable comme l'iodure de césium (réponse très dynamique, faible résolution spatiale, nécessite un développement), ou sur des caméras CCD permettant une mesure directe du rayonnement (élément actif, bonne réponse dynamique, accumulation facilitée par la lecture en direct et à distance, mais sujettes au bruit électronique).

1.2.4 Sources de rayonnement X

Plusieurs sources de rayonnement X sont pertinentes pour la spectroscopie XANES, et ont chacune leur lot d'avantages et d'inconvénients. Les principales caractéristiques visées pour une source de spectroscopie XANES sont l'émissivité, pour la statistique de comptage des photons, la stabilité du spectre tir à tir pour la fréquence de mesure du spectre de référence I_0, ainsi que la durée des impulsions de rayons X générées pour optimiser la résolution temporelle. Les grandes installations type synchrotrons offrent de gros avantages pour les expériences de XANES, mais ne sont pas faciles d'accès pour les expériences de WDM (elles doivent être couplées avec des lasers), mais surtout procurent des impulsions de durée trop longues pour étudier la WDM hors-équilibre ($\sim$100 ps). Pour cela, des sources utilisables pour des expériences dites « de table » et de courte durée ont été privilégiées. Deux types de sources laser-plasma ont été utilisées pour ce travail de thèse : le rayonnement thermique d'un plasma et le rayonnement bétatron.

Source X de plasma thermique

Le premier type de source que cette section va aborder est le plasma thermique, émetteur de rayonnement X suite à une interaction laser-plasma. Ce sont des sources à peu près isotropes adaptées pour le XANES. Elles vont permettre d'obtenir un rayonnement X sur une large bande spectrale de manière reproductible, et sont relativement compactes pour tenir sur un dispositif dit « de table ». Le rayonnement X issu de l'interaction d'un laser intense avec une cible solide est dû au plasma de haute température formé à sa surface. Ce plasma chaud

(T $\gtrsim$ 100 eV) va émettre du rayonnement via différentes transitions d'énergie des électrons et des ions composant le plasma [120,121]. Au sein d'un plasma, on rappelle que les électrons sont soit dans un état lié à un ion, soit dans un état libre appartenant à un continuum d'énergie. On distingue les transitions donnant une composante continue au spectre d'émission total (transitions libre-libre et libre-lié) des transitions donnant un spectre de raies d'émission (transitions lié-lié). Un exemple de spectre d'émission calculé pour un plasma d'aluminium ($\rho = 10^{-5}$g/cm^3 et T = 300 eV) avec les contributions des différentes composantes est représenté sur la figure 1.9 (produit par Vincent Dervieux [122]).

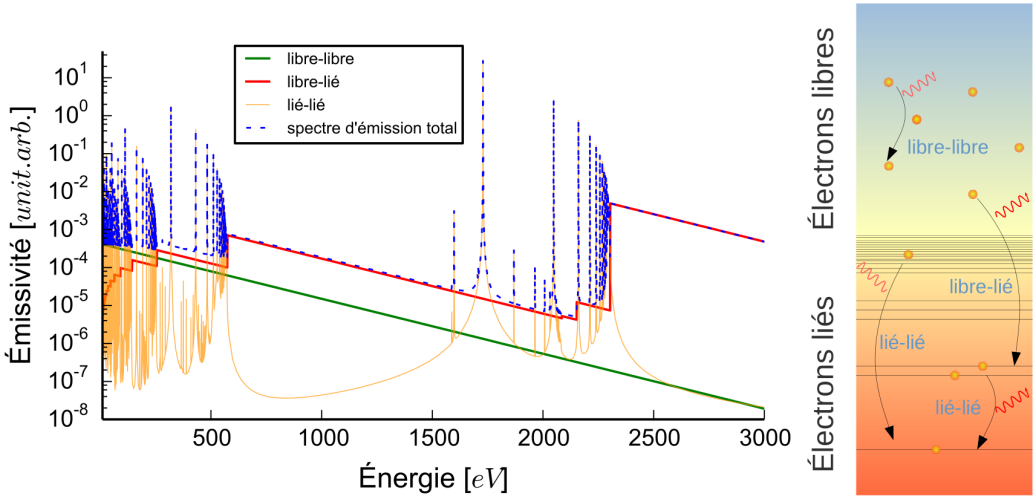

FIG. 1.9 – Spectre d'émission pour un plasma d'aluminium ($\rho = 10^{-5}$g/cm^3 et T = 300 eV) et ses différentes composantes, calculé avec le code FLYCHK par Vincent Dervieux [122].

• ***Transitions lié-lié : spectre de raies***

La première composante qui est la plus intense est liée aux raies d'émission du plasma. Au sein d'un plasma chaud, les ions peuvent se trouver dans un état excité d'énergie E_n. En se désexcitant vers un niveau de plus basse énergie E_m, il vont alors émettre un photon d'énergie $h\nu_{bb} = E_n - E_m$ (bb pour *bound-bound*, transition d'un état lié vers un autre état lié). Ces raies d'émission, très intenses et très étroites sur le spectre d'émission du plasma, sont caractéristiques de chacun des ions et de son degré d'ionisation. Ces raies d'émission, qui peuvent atteindre plusieurs dizaines de keV en énergie, permettent d'identifier par spectroscopie la nature et le degré d'ionisation des ions composant un plasma. Les raies caractéristiques des ions hydrogénoïdes ne possédant plus qu'un électron sont connues et données par la formule de Bohr (1.12) pour une transition d'un état initial i vers un état inférieur f de nombres quantiques respectifs n_i et n_f [120]. Les raies les plus importantes sont celles de la série Lyman (Ly), et correspondent à une transition vers l'état final n = 1. Par exemple la Ly_α correspond à la transition depuis l'état n = 2, la Ly_β depuis n = 3, etc.

$$h\nu = \frac{Z^2 e^3}{2a_0}\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \tag{1.12}$$

Les ions héliumoïdes sont plus délicats à étudier puisque les interactions entre les deux électrons de l'ion vont induire une démultiplication des niveaux d'énergies selon les nombres quantiques l. Certains peuvent se trouver dans des tables comme celles par exemple du *X-ray Data Booklet* [123]. Il existe également ce qu'on appelle des raies satellites, pour lesquelles les transitions s'effectuent en présence d'un ou plusieurs électrons spectateurs. Ces derniers vont

légèrement modifier le potentiel ionique, donc la différence d'énergie entre les états initial et final d'une transition. Cela provoque l'apparition de nouvelles raies d'énergie inférieure et proche de la raies principale. Chaque raie est également caractérisée par une certaine largeur combinant plusieurs effets : la durée de vie de l'état excité (largeur naturelle), l'effet Doppler (vitesse thermique des ions), les collisions électroniques (élargissement collisionnel) et sous l'effet des champs électriques du plasma (effet Stark).

Au delà de deux électrons, la description des raies d'émission d'un plasma est bien plus difficile. Pour des éléments de numéro atomique élevé, il existe de nombreuses transitions possibles en couche M (n = 3) en fonction des différents états d'ionisation, des états quantiques possibles pour chaque niveau d'ionisation, des multiples raies satellites, etc., pouvant produire plusieurs centaines de milliers ou plus de transitions possibles. Toutes ces raies très rapprochées, et élargies par les effets mentionnés dans le paragraphe précédent, se chevauchent pour former de large bandes d'énergie (de l'ordre de 100 eV de large) de forte intensité et de relativement haute énergie dans le domaine des rayons X. C'est cette contribution qui va être utilisée principalement pour la spectroscopie XANES.

• ***Transitions libre-libre : bremsstrahlung***

La deuxième composante du rayonnement du plasma est liée aux interactions des électrons libres avec les champs électriques (potentiels ioniques) régnant dans le plasma, provoquant un rayonnement de freinage, ou bremsstrahlung. Ce rayonnement a lieu lorsqu'une particule chargée électriquement subit une accélération, modifiant sa trajectoire. En réponse, un photon est émis pour conserver la quantité de mouvement du système {particule chargée ; photon émis ; ion}, ce qui a pour conséquence de freiner l'électron (d'où le nom de bremsstrahlung signifiant rayonnement de freinage en allemand). Un électron d'énergie cinétique E_c peut émettre des photons d'énergie $h\nu_{ff} \leqslant E_c$ par ce biais. En considérant un plasma à l'équilibre thermique et de température T homogène, l'énergie cinétique (non relativiste) des électrons suit la statistique de Maxwell-Boltzmann de sorte que la probabilité f de rencontrer un électron à la vitesse v est donnée par la relation (1.13). La densité spectrale de puissance rayonnée (en eV/s/cm^3/eV) pour une telle distribution est donnée par la relation (1.14) [120]. Dans les plasmas chauds classiques ($T \gtrsim 100$ eV), le bremsstrahlung génère une spectre continu de rayons X jusqu'à des énergies de quelques dizaines ou centaines d'eV de manière non négligeable, et au maximum jusqu'à l'énergie cinétique des électrons.

$$f(v,T) = \frac{8}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{v_0^3} e^{-(v/v_0)^2} \quad , \quad v_0 = \sqrt{2k_B T/m_e} \tag{1.13}$$

$$P_{ff}(h\nu) = \frac{32}{3} \left(\frac{\pi}{3}\right)^2 r_0^2 c \sqrt{\frac{Ry}{T_e}}\ \overline{Z}^2 n_i n_e e^{-h\nu/T_e} \tag{1.14}$$

Lors de l'interaction d'un laser femtoseconde ou picoseconde avec une cible solide, il existe également une population d'électrons supra-thermiques, produits par d'autre processus que le bremsstrahlung inverse, générant un rayonnement d'énergie supérieure (de 10 keV à 100 keV). L'avantage de cette contribution est qu'elle produit un rayonnement très plat spectralement, mais de relativement faible amplitude pour des plasma de température valant quelques centaines d'eV maximum.

• ***Transitions libre-lié : recombinaisons électroniques***

La dernière composante va également générer un continuum d'énergie relativement intense parsemé de seuils d'émissions. Lorsqu'un électron libre d'énergie cinétique E_c du plasma est capturé par un ion vers un niveau d'énergie E_b, un photon d'énergie $h\nu_{fb} \leq E_c + E_b$ est émis (fb pour *free-bound*, transition d'un état libre vers un état lié). Proportionnelle au carré du numéro

atomique Z par l'énergie du niveau d'arrivée, l'énergie des photons issus de ces recombinaisons peut aller jusqu'à plusieurs keV pour les éléments les plus lourds. L'inégalité présente dans la relation donnant l'énergie des photons émis par recombinaison libre-lié est due au fait qu'une partie de l'énergie est transmise aux ions sous forme d'impulsion de manière stochastique. C'est ce qui donne un continuum d'énergie jusqu'à $E_c + E_b$, on parle alors du continuum de recombinaisons.

Rayonnement bétatron

Une autre source issue de l'interaction laser-plasma prometteuse pour des expériences de XAS « de table » a vu le jour récemment : le rayonnement bétatron [124]. Issu de l'interaction d'un laser ultra-intense ($I_{laser} \gtrsim 10^{19}$ W/cm^2) avec un gaz léger comme l'hélium, il est une conséquence de l'accélération des électrons par laser [125] jusqu'à des énergies de plusieurs centaines de MeV. La production de rayonnement X via ces électrons a été prédite par des simulations PIC 3D (pour *Particles In Cell*) et observée au début des années 2000 [126], puis adaptée pour la spectroscopie XANES de résolution femtoseconde en 2018 par Mahieu *et al.* [47].

Le principe sous-jacent à la production du rayonnement bétatron est relativement simple. Une impulsion laser femtoseconde d'intensité $\gtrsim 10^{19}$ W/cm^2 est focalisée dans un jet de gaz sur quelques micromètres. Composé d'un élément léger comme l'hélium, ce gaz est complètement ionisé par le laser. L'intensité est telle que la force pondéromotrice du laser éjecte les électrons hors de la trajectoire de l'impulsion tandis que les ions, bien plus massifs, restent immobiles. Cela a pour effet de créer une « bulle » fortement appauvrie en électrons dans le sillage du laser, dans laquelle des champs électriques transverse $E_\perp$ et longitudinal $E_{//}$ colossaux de plusieurs TV/m règnent. On parle du « régime de la bulle » (voir le schéma sur la figure 1.10). Une partie des électrons est ensuite réinjectée dans cette bulle. Ils sont alors accélérés à des vitesses relativistes sous l'effet de $E_{//}$ et oscillent transversalement sur leur parcours grâce à $E_\perp$ (on parle d'oscillations bétatron). Ces oscillations sont analogues à celles rencontrées au sein des ondulateurs des X-FEL et des synchrotrons, mais dans ces derniers elles ont lieu à des échelles de plusieurs centimètres tandis que les oscillations bétatron ont lieu à des échelles micrométriques, rendant cet accélérateur laser-plasma très compact. Comme les électrons sont des particules chargées qui possèdent des vitesses relativistes et oscillent transversalement par rapport à la propagation du laser, cela va conduire à l'émission d'un rayonnement de type synchrotron dans le domaine des rayons X, collimaté dans la même direction que la propagation du laser.

Ce rayonnement bétatron a plusieurs avantages intéressants pour la spectroscopie XANES. Il a une durée très courte inférieure à la durée du laser (estimée à 10 fs à mi-hauteur par simulations PIC [124], mais jamais mesurée), ce qui permet d'obtenir une excellente résolution temporelle dans les expériences de spectroscopie. De plus, le spectre d'émission est très régulier et étendu de jusqu'à ~10 keV, ce qui permet de pouvoir explorer en un seul tir toutes les structures d'intérêt pour le XANES. Enfin, sa divergence angulaire est très faible (quelques mrad), ce qui augmente beaucoup l'efficacité des lignes expérimentales en comparaison d'une cible de conversion solide qui émet de manière isotrope, et où une grande partie du rayonnement produit n'est pas collecté.

En revanche, la manipulation du faisceau bétatron est délicate. Premièrement, le laser et le rayonnement bétatron étant colinéaires, il faut filtrer le rayonnement optique résiduel à l'aide d'un filtre pour ne pas endommager le matériel en aval du jet de gaz. De plus, elle nécessite des optiques en réflexion (pour éviter de perdre en résolution temporelle) adaptées

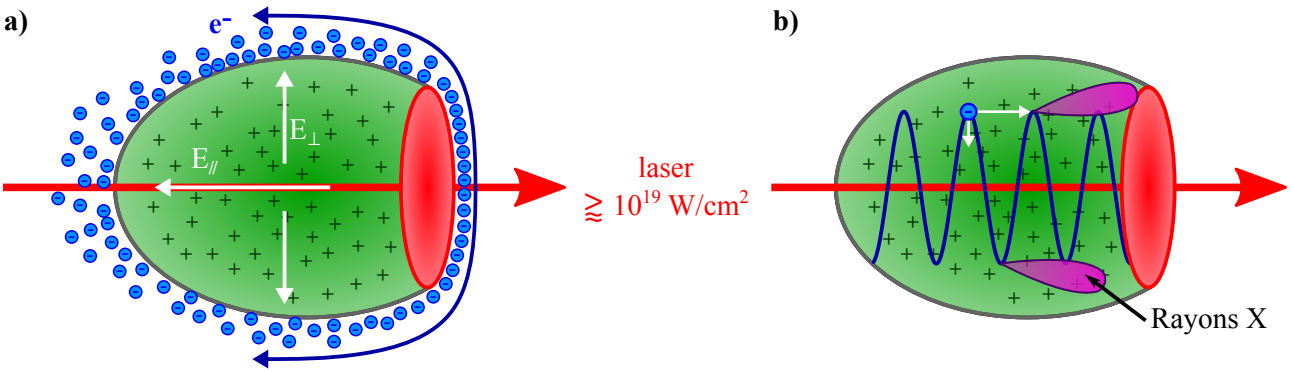

FIG. 1.10 – Schéma de principe du rayonnement bétatron dans le régime de « la bulle ». Inspiré de la réf. [73] fig. 9.1. **a)** Les électrons du gaz sont arrachés aux atomes et éjectés par la force pondéromotrice du laser ultra-intense, créant une bulle de déplétion d'électrons dans le sillage de l'impulsion laser. **b)** Une partie des électrons est réinjectée dans cette bulle à des vitesses relativistes sous l'effet des forts champs électriques transverse $E_{\perp}$ et longitudinal $E_{//}$ régnant dans la zone de déplétion en oscillant transversalement. De ces oscillations résulte un rayonnement X synchrotron collimaté avec une faible divergence dans la direction de propagation du laser.

aux rayons X, donc des miroirs courbes en incidence rasante si l'on souhaite focaliser le faisceau sur un échantillon. La stabilité tir à tir de la source, pour accumuler les tirs afin d'augmenter la statistique de photons, est également un point délicat qui n'a été résolu que tout récemment [47]. Enfin, puisqu'on manipule des électrons relativistes, des photons de très hautes énergies (X durs ou rayons gamma) sont créés et peuvent parasiter le signal enregistré sur le détecteur. Il faut donc dévier les électrons produits hors de la trajectoire du rayonnement X avec des aimants, et mettre en place un blindage physique pour protéger les détecteurs du rayonnement parasite résiduel.

Synchrotrons

Parmi les autres sources de rayons X utilisées pour la spectroscopie XANES, on trouve les synchrotrons, ces grandes installations circulaires de plusieurs kilomètres de circonférence, comme l'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility* en France ou PETRA III au DESY à Hambourg.

De nombreuses expériences de spectroscopie XANES ont été réalisées sur synchrotrons [127, 128], dont les premières historiquement [110, 111]. Des paquets d'électrons sont accélérés à des vitesses relativistes sous l'effet de champs électriques et/ou de rayonnement micro-onde sur certaines portions linéaires, et déviés sur une trajectoire circulaire par de puissant aimants (voir un schéma de synchrotron en figure 1.11). Ils vont alors émettre ce que l'on nomme du rayonnement synchrotron, utilisant le principe qu'une particule chargée et accélérée émet un rayonnement. Les vitesses des électrons étant relativistes sur les synchrotrons, le rayonnement est émis dans le domaine des rayons X et selon une faible ouverture angulaire dans la direction de propagation des électrons. Ce rayonnement est spectralement très large, très stable, et il est très intense en terme de flux de photons. Le taux de répétition dans ce type d'installations peut aller jusqu'à plusieurs MHz, ce qui les rend très prisées pour les expériences de spectroscopie d'absorption X. Ils sont de plus en plus répandus et disposent chacun de nombreuses lignes de lumière (*beamline* en anglais) ce qui en facilite l'accès.

L'inconvénient principal des sources synchrotron, pour la spectroscopie XANES résolue en temps, est leur résolution temporelle qui est $\gtrsim$ 100 ps, même si des travaux récents réduisent cette durée de plus en plus jusqu'à des durées subpicoseconde par des méthodes de *beam slicing* [129] qui vont isoler une fraction du paquet d'électrons initial grâce à un laser. Cette méthode

possède plusieurs inconvénients, comme rendre le spectre moins stable, diminuer la cadence des tirs (limitée par le laser) et réduire fortement le nombre de photons émis (plus petit paquet d'électrons).

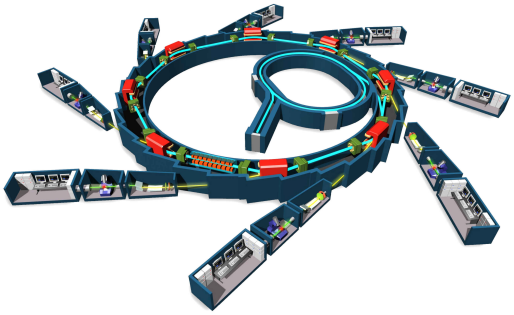

Fig. 1.11 – Schéma d'un synchrotron. Les paquets d'électrons dans l'anneau de stockage sont accélérés linéairement par portions (gain en énergie) et déviés périodiquement par de puissants électroaimants (en rouge), ce qui a pour effet de produire du rayonnement X dans la direction de propagation des électrons. Des stations expérimentales sont installées en face de chaque ligne de lumière pour utiliser le rayonnement X produit.

X-FEL

Une autre façon de produire des rayons X en utilisant des paquets d'électrons relativistes sont les X-FEL, associés à d'immenses accélérateurs linéaires. L'accélération de paquets d'électrons s'y fait sur une ligne droite de quelques centaines de mètres à plus d'un kilomètre (SACLA au Japon, SLAC à Stanford, *European* X-FEL à Hambourg).

Produits initialement par un canon à électron ou via l'interaction d'un laser avec un métal, les électrons sont accélérés dans des modules supraconducteurs nommés résonateurs, dans lesquels un rayonnement micro-onde transfère son énergie aux électrons avec une très grande efficacité tout en optimisant le profil spatial des paquets d'électrons accélérés par le champ électrique généré dans le résonateur. Ils peuvent ainsi atteindre des énergies finales de plusieurs GeV, voire plus de 10 GeV pour les plus imposants (SLAC et EuroX-FEL).

Les paquets d'électrons passent ensuite dans des ondulateurs, de grands systèmes d'aimants alternés comme représenté sur la figure 1.12. Ils provoquent l'oscillation transverse des particules qui vont alors émettre du rayonnement X collimaté dans leur direction de propagation. L'interaction du rayonnement issu des électrons à l'arrière du paquet avec les électrons plus en aval provoque un ralentissement de certains électrons et l'accélération d'autres. Cela provoque l'apparition progressive de fins disques d'électrons au sein du paquet initial, qui vont émettre du rayonnement X de manière « synchronisée », donnant des impulsions de quelques femtosecondes de durée. Ce processus est connu sous le nom de *Self-Amplified Spontaneous Emission* ou SASE (voir la référence [130] pour plus de détails).

Comme beaucoup de ces ondulateurs sont présent sur un X-FEL, le flux de photons en sortie est colossal. En revanche, le spectre du rayonnement issu d'un processus SASE est hautement stochastique, ce qui en complexifie l'utilisation pour de la spectroscopie XANES [46,117]. Les X-FEL sont à ce jour les installations produisant les plus hauts flux de photons X au monde.

Les installations X-FEL sont très attractives pour la spectroscopie XANES de par le flux de photons colossal disponible, mais elles restent néanmoins difficiles d'accès et difficilement utilisables à cause de l'instabilité du spectre. De plus, elles sont peu nombreuses dans le monde à cause de leur coût de fabrication et d'exploitation, et les utilisateurs potentiels sont nombreux.

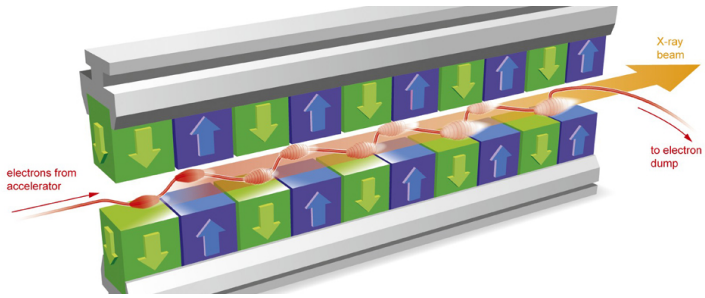

FIG. 1.12 – Principe de l'émission stimulée auto-amplifiée (SASE) utilisée pour générer le rayonnement X sur X-FEL. Une succession d'aimants (ondulateur) fait osciller les électrons relativistes. Initialement concentrés dans un paquet plus ou moins uniforme, les oscillations successives et les interactions entre ces électrons et les rayons X qu'ils émettent vont les faire se regrouper en paquets bien plus courts, pour générer des rayons X encore plus brefs (jusqu'à quelques femtosecondes de durée). Image issue du site web `www.xfel.eu`.

Génération d'harmoniques d'ordres élevés (HHG)

Une technique prometteuse pour l'avenir, mais toujours en cours de développement pour la spectroscopie X, est ce qu'on appelle la génération d'harmoniques d'ordres élevés, ou HHG pour *High Harmonic Generation*. Elle est basée sur la génération d'harmoniques de la fréquence du laser utilisé, en focalisant ce dernier dans des jets de gaz [131, 132]. Elle peut permettre la production d'impulsions attosecondes dans la gamme des rayons X jusqu'à quelques centaines d'eV [133, 134], voire au delà du keV grâce à de récents progrès en la matière [135], à de hauts taux de répétition ($\lesssim$ MHz). Cela permet leur utilisation prospective pour de la spectroscopie XANES de résolution sub-femtoseconde depuis très peu de temps [136], avec beaucoup de difficultés cependant, car les énergies au delà du keV sont difficilement atteintes et avec de trop faibles flux de photons.

Résumé des sources X utilisables et leurs caractéristiques pour la spectroscopie XANES

Source	Durée	Stabilité spectrale	Flux de photons	Cadence
Plasma thermique	$\gtrsim$ ps	★★☆	★★☆	$\sim$ 10 Hz
Bétatron	$\sim$ 10 fs	★★☆	★☆☆	$\sim$ 0,1 Hz
Synchrotron	$\geqslant$ 10 ps	★★★	★★☆	$\lesssim$ MHz
(*beam-slice*)	$\lesssim$ ps	★☆☆	★★☆	$\sim$ kHz
X-FEL	$\gtrsim$ fs	☆☆☆	★★★★	$\sim$ 10 Hz

TAB. 1.1 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des sources de rayonnement X principales pour la spectroscopie XANES. Pour chaque type de source de rayonnement X, on donne les ordres de grandeurs pour la durée des impulsions délivrées, ainsi qu'une appréciation qualitative en terme de stabilité spectrale (impulsion après impulsion) et de flux de photons vis à vis de la spectroscopie XANES. Le taux de répétition des différentes sources est aussi donné. Pour les sources laser-plasma (bétatron et plasma thermique) celui-ci est limité principalement par le traitement du pompage ou du mouvement des cibles. La stabilité tir à tir du bétatron est un problème délicat à résoudre, mais des travaux récents ont réussi à grandement stabiliser cette source grâce à l'utilisation d'un gaz lourd comme l'azote stabilisant l'injection des électrons dans la bulle, ouvrant son utilisation à la spectroscopie XANES femtoseconde [47].

1.3 Simulation *ab initio* de la WDM

1.3.1 Introduction

Il est possible de simuler le régime WDM par des calculs de dynamique moléculaire (DM) *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode de calcul, dont Car et Parinello sont les précurseurs [137], est développée depuis le milieu des années 1980. Elle permet de traiter des problèmes physiques divers comme l'étude des réactions chimiques, les transitions de phase thermiques, les structures et comportements des liquides et des solides en fonction de leur température, la physique des intérieurs planétaires, etc., et permet de prédire des propriétés physiques générales de la matière. L'application principale des simulations *ab initio* pour le travail présenté dans ce manuscrit est le calcul de la structure électronique de la WDM dans les conditions de densité et de températures (T_e et T_i) rencontrées expérimentalement, ainsi que la génération numérique des spectres XANES associés. En effet, ces simulations vont nous permettre d'obtenir les positions des ions au sein d'une boîte de simulation (en réalité plusieurs configurations atomiques possibles) pour une densité ρ et des températures T_e et T_i, potentiellement différentes. On réalise ensuite des calculs de section efficace d'absorption de photons X sur plusieurs de ces configurations atomiques pour définir le spectre d'absorption moyen correspondant au jeu de paramètre (ρ, T_e, T_i). On obtient ainsi toute une base de données de spectres XANES pour différentes conditions thermodynamiques. Il est alors possible d'étudier l'évolution des structures électronique et atomique en fonction des conditions thermodynamiques. On a vu que le spectre XANES est intimement lié à la structure électronique sondée. Identifier des motifs particuliers dans ces spectres permet de remonter à des informations physiques spécifiques, comme la structure électronique, voire des grandeurs plus macroscopiques comme l'ordre cristallin, les températures, la densité, etc.

La DM *ab initio* se base sur deux théories distinctes : d'une part la mécanique quantique pour les calculs de structure électronique, et d'autre part la dynamique moléculaire développée pour l'étude des fluides. Pour cela, on stipule que les dynamiques ioniques et électroniques ont lieu sur des échelles de temps très différentes. Cela se justifie par le grand rapport de masse entre un nucléon et un électron $m_n/m_e \approx 1836$: l'inertie des ions les rend insensibles aux excitations de courte durée contrairement aux électrons beaucoup moins massifs. Il est alors justifié de découpler le comportement des électrons du mouvement des ions, et de les traiter numériquement de manière séparée. Au cours des simulations, pour une structure atomique donnée, la structure électronique est calculée quantiquement, en utilisant notamment la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT pour *Density Functionnal Theory*). Les ions sont ensuite traités de manière classique avec de la dynamique moléculaire en fonction des forces appliquées aux atomes, de la température et de la structure électronique calculée précédemment, et déplacés par une simple équation du mouvement à N corps. La structure électronique associée à ces nouvelles positions est alors calculée, et le processus itératif suit son chemin jusqu'à une convergence du système vers un état équilibré. Cette méthodologie permet de tenir compte à la fois des corrélations ioniques et des effets quantiques appliqués aux électrons, aspect très important pour les calculs dans le régime WDM qui nous intéressent.

Ce type de simulations a été utilisé avec un certain succès par le passé dans des conditions atteintes expérimentalement [20, 70, 73], comme support d'interprétation. Elles permettent de calculer diverses propriétés de la matière et grandeurs physiques au travers des structures électronique et atomique, comme les coefficients de transport macroscopiques [23], les changements de phase [24], ou les spectres d'absorption des rayons X. Il est par exemple possible de relier certains motifs sur les spectres XANES à l'ordre cristallin [19, 45] ou à la température des

électrons [8, 20].

1.3.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Les détails calculatoires et de formalisme seront volontairement omis dans cette partie. Plus de détails peuvent être trouvés dans les ouvrages de Marx et Hutter [138] et de Martin [139]. Différentes approches de présentation de la DFT peuvent aussi être trouvées dans les thèses de doctorat de Noémie Jourdain [73], Adrien Denœud [140] et Nicolas Onoforio [141].

De prime abord, afin de caractériser les propriétés d'un système composé de N électrons, il faut résoudre le problème à N corps appliqué aux électrons à chaque instant. Cela revient à déterminer l'hamiltonien électronique $\hat{H}_e$ du système tenant compte de toutes les contributions pour chaque électron (énergie cinétique, interactions coulombiennes, couplage électron-ion, interactions électron-électron, interaction avec un potentiel extérieur, etc.). Une fois cet hamiltonien établi, il faut alors résoudre l'équation de Schrödinger électronique avec la fonction d'onde du système à N électrons $\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,...,\vec{r}_N)$:

$$\hat{H}_e\Psi = \left[\hat{T} \ + \ \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \ + \ \hat{U}(\vec{r})\right]\Psi = E_e\Psi \tag{1.15}$$

avec $\hat{T}$ l'opérateur associé à l'énergie cinétique du système de N électrons, $\hat{V}_{ext}$ l'opérateur associé au potentiel extérieur représentant les différentes interactions électron-ion (coulombiennes) et les autres potentiels extérieurs, et $\hat{U}$ l'opérateur correspondant aux différentes interactions électron-électron (plus de détails sont donnés dans la référence [142]).

La limite principale de cette formulation est numérique, et apparaît lorsque l'on s'intéresse à des systèmes comprenant beaucoup de particules, comme un nombre d'atomes important, ou des éléments de numéro atomique élevé avec beaucoup d'électrons. À la vue du nombre conséquent d'électrons que cela représente et du nombre d'interactions entre ces derniers (écrantages, couplages, etc.), c'est principalement l'opérateur $\hat{U}$ qui complexifie le problème, et qui est en partie responsable de l'introduction de la DFT pour la résolution de l'équation (1.15).

Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Afin de faciliter la détermination des propriétés d'un système donné, Hohenberg et Kohn [142] ont formulé une théorie dans les années 1960, dans laquelle toutes les grandeurs d'un système de particules à température nulle peuvent être exprimées de manière exacte en fonction de la densité des électrons. Cette théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur deux grands théorèmes fondamentaux. Appliqués à un système de N électrons, cela donne :

1 - *La densité électronique de l'état fondamental* $n_0(\vec{r})$ *d'un système détermine de manière unique et à une constante près le potentiel externe* $v_{ext}(\vec{r})$ (et *a fortiori* tous les autres paramètres du système) *auquel sont soumis les particules.*

Cela signifie que l'on travaille désormais avec la densité électronique plutôt que les fonctions d'onde, l'hamiltonien devenant complètement déterminé. Il existe alors une fonctionnelle « universelle » de la densité électronique, F[n], qui ne dépend pas explicitement de $v_{ext}(\vec{r})$ et qui est définie par l'énergie cinétique T et l'énergie d'interaction U :

$$F[n] \equiv T[n] + U[n] \qquad \text{avec} \qquad \int n(\vec{r})d\vec{r} = N \tag{1.16}$$

2 - *On peut alors définir pour un potentiel donné* $v_{ext}(\vec{r})$ *la fonctionnelle de l'énergie* $E[n]$ *telle que* $E[n] \equiv F[n] + \int v_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}$. *La valeur minimale de cette fonctionnelle est égale à l'énergie de l'état fondamental du système, et la densité électronique minimisant cette fonctionnelle correspond à la densité électronique de l'état fondamental.*

$$E_0 = \min_{n(\vec{r})} \left[F[n] + \int v_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \right] = F[n_0] + \int v_{ext}(\vec{r})n_0(\vec{r})d\vec{r} \tag{1.17}$$

La minimisation de la fonctionnelle $E[n]$ pour trouver l'état fondamental d'énergie E_0 est en pratique réalisée par un principe variationnel sur la densité électronique. La complexité des interactions rend cette résolution impossible analytiquement pour les systèmes de plus de quelques électrons. Cependant, certaines interactions sont exprimables analytiquement comme l'interaction coulombienne. En revanche, les nombreuses autres interactions mutuelles entre les électrons (couplages, écrantages, etc.) sont impossibles à exprimer de manière exacte, rendant les calculs *ab initio* toujours complexes en pratique.

Les échanges et corrélations pour Kohn et Sham

Pour pouvoir utiliser les théorèmes de Hohenberg-Kohn sans avoir besoin de décrire de manière explicite toutes les interactions entre les électrons, Kohn et Sham [143] ont choisi de considérer un système simplifié de N électrons indépendants représentés par N orbitales mono-électroniques orthonormées. Cela conduit à pouvoir exprimer la densité électronique totale du système des N électrons indépendants. Cette représentation est celle de Hartree-Fock, et représente l'approximation principale de la DFT. Ces électrons sont considérés comme soumis non plus au potentiel extérieur $v_{ext}(\vec{r})$ et à leurs interactions mutuelles, mais à un potentiel effectif local dit de Kohn-Sham fictif rendant compte de ces deux termes, au même titre qu'une approximation du champ moyen.

Puisque tous les électrons sont désormais considérés comme indépendants, l'énergie cinétique des électrons peut également être décomposée en deux termes : un correspondant à l'énergie cinétique des N électrons indépendants, et un autre lié à l'interaction entre électrons, que l'on groupe aux autres termes d'interactions dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation générale $E_{xc}[n]$:

$$E_{xc}[n] = \int \epsilon_{xc}[n]n(\vec{r})d\vec{r} \tag{1.18}$$

où $\epsilon_{xc}[n]$ est la fonctionnelle d'échange et de corrélation par particule pour un gaz d'électron uniforme et de densité n. L'avantage d'une représentation par particule pour un gaz uniforme est que les calculs ultérieurs sont simplifiés par rapport à un système de N électrons, mais elle représente une approximation supplémentaire dans le modèle. Des discussions à ce sujet sont abordées dans la référence [144].

La DFT à température non nulle

Les modèles présentés jusqu'à présent présupposaient d'un système de N électrons à température nulle (0 K). Cependant les températures rencontrées dans beaucoup d'applications (WDM, liquides, plasmas, etc.) sont trop élevées ($k_B T_e \gtrsim E_F$) pour pouvoir en négliger les effets thermiques. Une question naturelle vient donc à l'esprit : « *Quel est l'effet de la température ?* » [b]. Pour répondre à cette question, Mermin introduisit alors dès 1965 l'aspect dépendant

b. Question favorite de Pierre L., mon professeur de physique du solide et d'optique de l'université de Bordeaux. Selon lui, il s'agit de la question la plus commune et qui a son importance quel que soit le sujet abordé.

de la température aux résultats initiaux de Kohn et Sham [145]. Il travailla pour cela avec un gaz de N électrons toujours supposés indépendants, mais de température homogène T_e (thermostat). Dans l'ensemble statistique grand canonique (échanges d'énergie et de particules possible avec un réservoir), Mermin a alors montré qu'il pouvait utiliser le grand potentiel $\Omega[n]$ représentant l'énergie libre du système en lieu et place de l'énergie $E[n]$ pour décrire les électrons (cf. réf. [146–148]). De cette nouvelle formulation apparaît le taux d'occupation électronique f_i de l'état ϕ_i, définit par la statistique de Fermi-Dirac selon l'équation (1.19).

$$f_i = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu(T_e)}{k_B T_e}\right)} \tag{1.19}$$

avec ε_i l'énergie propre de l'état i et μ le potentiel chimique à la température T_e. Chaque état électronique est maintenant pondéré par ce taux d'occupation f_i.

Approximations du terme d'échanges et de corrélations E_{xc}

Arrivé à ce point, le seul terme inconnu reste le terme d'échanges et de corrélations $\epsilon_{xc}[n]$ introduit dans l'équation (1.18), puisqu'il n'a pas de forme analytique. Pour tout de même estimer ce terme, diverses méthodes et approximations existent. Dans la pratique, il n'y a pas d'information *a priori* sur la méthode la plus adéquate à utiliser pour un problème donné.

La première méthode utilisée historiquement pour rendre compte des échanges et des corrélations est l'approximation locale de la densité (LDA). Celle ci suppose que, localement, la densité électronique est constante ou peu variable. L'énergie d'échange et de corrélation par particule y est calculée pour un gaz d'électrons uniforme et infini de densité n. On peut alors la séparer en termes de deux potentiels. Le premier terme d'échanges $v_x(\vec{r})$ possède une solution analytique calculée par Kohn et Sham en fonction de la densité électronique (voir la réf. [143]). Le second terme décrivant les corrélations entre électrons $v_c(\vec{r})$ est déterminé grâce à des simulations statistiques de type Monte-Carlo quantiques [149], dont la description sort du cadre de ce travail.

La deuxième méthode historique est l'approximation du gradient généralisé (GGA), qui va tenir compte au premier ordre du gradient de la densité pour calculer le terme d'échange et de corrélation. Cette méthode est appréciée des chimistes quanticiens pour son aptitude à rendre compte de systèmes complexes comme des molécules, avec plusieurs atomes différents [141]. L'une des difficultés principales dans l'utilisation de la GGA, est que les gradients sont des grandeurs délicates à manipuler numériquement. À la différence de la LDA où seule la partie sur les corrélations doit faire l'objet de calculs numériques pour être déterminée, la partie sur les échanges entre électrons étant définie analytiquement, les deux termes d'échange et de corrélation n'ont cette fois pas de forme analytique exacte. Il existe en conséquence beaucoup de fonctionnelles différentes, certaines utilisant des valeurs empiriques (fonctionnelles B86 [150] et B88 [151] de Becke), d'autres non (fonctionnelles PW86 [152] de Perdew-Wang et PBE [153] de Perdew-Burke-Ernzerhof).

Un certain nombre de fonctionnelles, parmi les plus utilisées, sont notamment présentées par Grimme *et al.* en référence [154]. Des méthodes sont développées pour rendre les fonctionnelles GGA moins dépendantes de données empiriques (DFT-D tenant compte du phénomène de dispersion de London [154]), de nouvelles fonctionnelles dites « hybrides » [155] voient le jour pour s'adapter au mieux à chaque nouveau problème et pour améliorer les prédictions des modèles numériques. Il n'y a pas de critère *a priori* sur le choix de la méthode et de la fonctionnelle à

utiliser pour un cas donné, et des essais numériques sont nécessaires pour choisir celle qui rend le mieux compte des résultats expérimentaux connus.

1.3.3 Approximation du « cœur gelé » et pseudopotentiels

Le lecteur peut se reporter aux références [156, 157] pour plus de détails à propos de cette partie. Dans les calculs de DFT, les équations de Kohn-Sham sont résolues pour chaque fonction d'onde mono-électronique composant le système. Or pour les éléments de numéro atomique élevé, cela peut représenter plusieurs dizaines d'électrons par atome. Cela conduirait à des temps de calculs considérables si tous les niveaux électroniques devaient être traités lors de la résolution des équations de Kohn-Sham, c'est pourquoi ont été introduits les concepts de l'approximation du cœur gelé et de pseudopotentiels pour réduire le nombre et la complexité des fonctions d'onde à résoudre, au prix d'approximations et d'hypothèses de calcul supplémentaires.

Gel des électrons internes : approximation du « cœur gelé »

Le principe ici est de considérer que les électrons des couches les plus internes des atomes, les électrons de cœur, ne jouent pas de rôle significatif dans les processus d'intérêt et les propriétés physico-chimiques de la matière comme les liaisons dans les molécules où les cristaux. Ces électrons vont alors être « gelés » numériquement, dans le sens où ils ne seront pas traités explicitement dans la résolution des équations de Kohn-Sham. La région du « cœur gelé » correspond à un certain nombre d'électrons des couches internes, caractérisés par des fonctions d'onde qui restent figées tout le long des simulations. En pratique, elles sont calculées par les équations habituelles de physique atomique en utilisant les harmoniques sphériques sur l'état fondamental ($T_e = 0$) d'un atome unique. Il est donc important de savoir combien d'électrons de valence sont à considérer suivant le problème physique étudié, pour ne pas perdre des informations en gelant des électrons qui auraient participé de manière non négligeable à un processus atomique d'intérêt. Par exemple, bien que les électrons de valence soient les seuls qui participent aux propriétés physico-chimiques de manière significative, pour réaliser des calculs de section efficace d'absorption de photons pour la spectroscopie XANES, il faut idéalement que les électrons mis en jeu dans les transitions d'intérêt ne soient pas gelés. Dans le cas où l'on s'intéresse aux seuils L_2 et L_3 dans le molybdène, cela signifie ne geler que les électrons 1s et 2s, donc calculer explicitement à chaque pas de temps un grand nombre de fonctions d'onde. Cela restant trop long à calculer en pratique, et les états de cœur étant peu modifiés par l'environnement atomique, tous les électrons sont gelés jusqu'aux niveaux de valence (par exemple pour le molybdène, jusqu'à la couche 4p incluse). De plus, pour les gammes de températures et de densité explorées dans le domaine WDM, les électrons des couches inférieures aux couches de valences ne sont pas ou peu affectés par l'environnement atomique et par la température, justifiant le gel de tous les électrons hormis ceux de la bande de valence.

Pseudopotentiels et formalisme de la transformation *Projected Augmented Wave* (PAW)

Au sein d'un atome, le potentiel coulombien augmente rapidement en se rapprochant du noyau et va induire des oscillations de forte amplitude pour les fonctions d'onde monoélectroniques de valence. Numériquement, on choisit de décrire les fonctions d'onde quelles qu'elles soient comme une combinaison linéaire d'ondes planes pour des raisons de simplicité (utilisation de transformations de Fourier). La décomposition précise de telles fonctions d'onde oscillant rapidement proche du noyau atomique nécessite un grand nombre d'ondes planes, et donc un

temps de calcul conséquent. L'idée principale est donc d'adoucir le potentiel ionique artificiellement dans une région centrée sur le noyau et définie par un certain rayon, dit rayon de coupure. On appelle ce nouveau potentiel un « pseudopotentiel », ou potentiel pseudisé, qui est décomposable plus facilement en ondes planes. Une telle modification influant *de facto* les résultats obtenus, le choix du rayon au sein duquel la pseudisation est effectuée est très important, et dépend du problème considéré.

Afin de travailler avec les vraies fonctions d'onde, le formalisme *Projected Augmented Wave* (PAW) a par exemple été élaboré par Blöchl au début des années 1990 [156], permettant de reconstruire la fonction d'onde monoélectronique de Kohn-Sham malgré l'utilisation des pseudopotentiels. La principe du formalisme est illustré par le synoptique de la figure 1.13. La pseudo-fonction d'onde est calculée sur une base d'ondes planes, avec un potentiel adouci dans la région de cœur. Dans cette zone uniquement, la fonction d'onde tous-électrons est décomposée sur une combinaisons linéaire d'orbitales atomiques et non plus en ondes planes. Cela rend plus fidèlement compte de la forme réelle de la fonction d'onde proche du noyau, où elle est très peu affectée par l'environnement atomique et la température. L'utilisation du formalisme PAW est indispensable pour réaliser des calculs de spectre XANES *ab initio*, car cela permet de travailler avec la vraie forme des fonctions d'onde de valence dans tout l'espace.

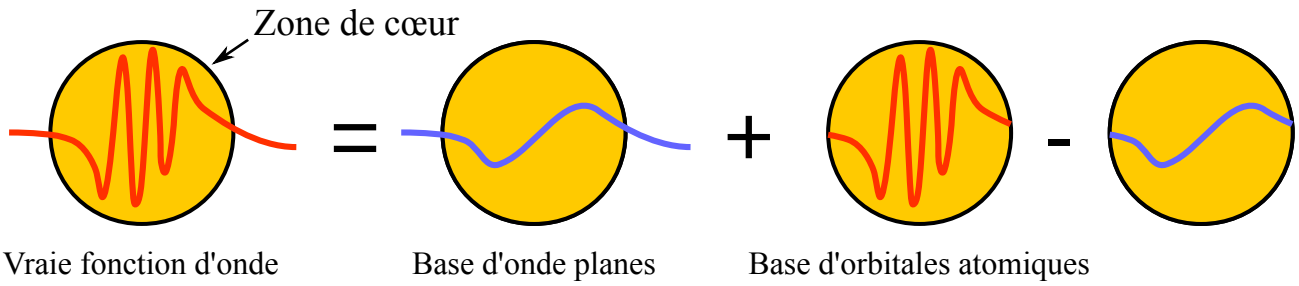

FIG. 1.13 – Synoptique illustrant le principe de fonctionnement de la transformation PAW. La vraie fonction d'onde est calculée à partir de la fonction d'onde pseudisée sur une base d'onde planes dans tout l'espace. La fonction d'onde dans la zone de cœur uniquement est reconstruite sur une base d'orbitales atomiques, plus naturelle à utiliser dans cette région.

Un soupçon de physique du solide avec le théorème de Bloch [c]

Dans la DFT au sens de Kohn et Sham, chaque électron du système, représenté par une fonction d'onde mono-électronique, est considéré indépendant des autres. Du point de vue de la physique du solide, il est alors pertinent de travailler avec le théorème de Bloch, qui ne considère pour son modèle qu'un seul électron indépendant des autres dans un cristal parfait représenté par une fonction d'onde mono-électronique. Dans le cas d'un seul électron dans le potentiel ionique d'un réseau cristallin parfait périodique, la période de ce potentiel est la même que celle du réseau de Bravais (ensemble de points définissant la périodicité du cristal). Puisque ce potentiel est périodique, on peut ainsi appliquer l'équation de Schrödinger à un électron dans un potentiel périodique (démonstration dans la réf. [75]).

Les fonctions d'onde mono-électroniques solutions de l'équation de Bloch sont caractéristiques de ce qu'on appelle les « électrons de Bloch ». Étant donnée la symétrie intrinsèque des réseaux cristallins, il est plus pertinent en physique du solide de travailler dans l'espace réciproque que dans l'espace réel. De plus, puisqu'on travaille ici avec des fonctions périodiques

c. Voir les références [75, 158] pour plus de détails.

(qui plus est de même période que le réseau de Bravais), il est possible de décomposer simplement la fonction d'onde mono-électronique en ondes planes (démonstration dans la réf. [75]).

La décomposition en ondes planes des fonctions d'onde étant indispensable numériquement, le théorème de Bloch est utilisé lors des simulations numériques impliquant la DFT. Cependant, la décomposition exacte d'une fonction d'onde se fait en théorie sur un nombre infini d'ondes planes. Dans la pratique, on implémente une énergie de coupure E_{cut} déterminant le nombre maximal d'ondes planes qui vont être utilisées pour décrire le système. En pratique, des tests préliminaires sont réalisés en amont des calculs pour tester la convergence des résultats, et faire un compromis entre une bonne précision des résultats (grande E_{cut} donc beaucoup d'ondes planes par fonction d'onde) et un faible temps de calcul (faible E_{cut} donc moins d'ondes planes par fonction d'onde).

1.3.4 Dynamique Moléculaire : simulation des déplacements atomiques

Pour plus de détails sur les différentes méthodes de dynamique moléculaires, les références [138, 159] peuvent être consultées.

Grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer, nous avons vu que les mouvements des ions et des électrons pouvaient être découplés et traités indépendamment. Pour un système de N atomes en interactions, la détermination des positions de chacun de ces atomes à chaque instant est rendue possible numériquement soit par des méthodes Monte-Carlo, soit grâce à la Dynamique Moléculaire (DM) qui nous concerne.

La dynamique moléculaire, utilisée dans ce travail de thèse, va résoudre classiquement par intégrations successives sur un certain pas de temps les équations du mouvement de la mécanique classique associées à l'ensemble des N particules, selon les conditions de températures T_i et T_e et de densité ρ. Les forces sont supposées, à cette échelle, toutes découler de potentiels propres à chacune, que l'on exprime sous la forme d'un potentiel global d'interaction dépendant de l'ensemble des positions de chaque particule (calculé par DFT). La force extérieure globale peut alors s'exprimer comme dérivant de ce potentiel, rendant le système conservatif.

Le système est considéré à l'équilibre lorsque sa pression et/ou sa températures oscillent autour d'une valeur fixe, les atomes continuant de vibrer de manière stochastique autour de leur position d'équilibre à cause de leur température non nulle. En pratique, il faut laisser les simulations de DM se poursuivre un certain temps une fois cet équilibre atteint. Cela permet d'obtenir une série de configurations atomiques représentatives d'un état thermodynamique (T_i, T_e, ρ) donné. Davantage de configurations doivent être considérées à mesure que le système sera désordonné. Dans le cas des liquides, cela est d'autant plus important que l'agitation thermique surpasse les interactions des potentiels atomiques et provoque d'importants déplacements des atomes.

Les simulations de dynamique moléculaire *ab initio* travaillent sur ce qu'on appelle une « boîte de simulation », contenant un certain nombre d'atomes, et sujette à des conditions aux limites périodiques (CLP). Les atomes vont pouvoir se déplacer au sein de cette boîte sous l'effet des conditions de température et de pression pour rendre compte d'un système désordonné. En revanche, les CLP intrinsèques à ce type de simulations vont introduire numériquement une périodicité au système. Afin que les CLP n'induisent pas de manière significative une périodicité non-physique aux résultats, pour simuler efficacement un état désordonné comme un liquide, il

faut travailler avec une grande boîte de simulation, au prix d'une augmentation du temps de calcul nécessaire par simulation.

1.3.5 Sections efficaces d'absorption et densités d'états dans le formalisme PAW

Calcul de la section efficace d'absorption des photons X

Davantage de détails calculatoires et de formalisme pour cette partie peuvent être trouvés dans les références [156, 160–162]. Une fois que les positions d'équilibre probables pour des conditions thermodynamiques $(\rho, \mathrm{T_e}, \mathrm{T_i})$ données sont obtenues via les calculs décrits plus haut, des calculs de section efficace d'absorption σ sur plusieurs de ces configurations sont réalisés. Le principe est d'utiliser les règles d'or de Fermi, soit la probabilité pour un électron de réaliser une transition entre un état initial occupé $|\psi_\mathrm{i}\rangle$ vers un état final inoccupé $|\psi_\mathrm{f}\rangle$. Dans le cas du molybdène par exemple (de configuration électronique [Mo] = [Kr]$5\mathrm{s}^1 4\mathrm{d}^5$), l'état final est soit un état vacant de la bande de valence (contenant les électrons 5s et 4d) soit des états d'énergie supérieure. Les deux transitions nous concernant dans ce travail de thèse sont $\mathrm{L_2}$ et $\mathrm{L_3}$, correspondant respectivement aux transitions à partir des niveaux internes $2\mathrm{p}_{1/2}$ d'énergie $\varepsilon(2\mathrm{p}_{1/2}) = -2625{,}1$ eV et $2\mathrm{p}_{3/2}$ d'énergie $\varepsilon(2\mathrm{p}_{3/2}) = -2520{,}2$ eV [114]. Partant d'une sous-couche p vers un état s ou d selon la règle de sélection dipolaire électrique, le couplage se fait donc via l'opérateur $\hat{\mathcal{D}}$ comme rappelé au 1.2.1.

Dans le formalisme de la DFT, σ est calculée pour chaque point k du réseau réciproque. L'état final devient $|\psi_\mathrm{f}\rangle \equiv |\psi_\mathrm{n,k}\rangle$ où n est l'indice de bande considéré, d'énergie propre ε_n. Il n'est évidemment pas possible de réaliser les calculs sur un nombre infini d'énergies discrètes, ils sont alors faits sur un nombre fini de d'énergies (défini par un certain nombre de bandes). L'énergie maximale du rayonnement $\hbar\omega$ calculée dans les simulations est limitée par l'énergie associée à la bande électronique de plus haute énergie disponible dans les calculs, donc au nombre de bandes considérées. Pour calculer des transitions via des photons de hautes énergies, il faut donc utiliser un grand nombre de bandes pour pouvoir encadrer toutes les énergies de photon d'intérêt. Il faut également considérer l'élargissement spectral des transitions électroniques par une fonction Lorentzienne $\mathcal{L}(\omega,\mathrm{T_e})$ (1.21) tenant compte de leur largeur naturelle $\Gamma(\mathrm{T_e})$, et prendre en compte le taux d'inoccupation $[1-\mathrm{f}(\varepsilon_\mathrm{n},\mathrm{k})]$ de l'état final. La section efficace d'absorption d'un rayonnement de pulsation ω pour une température électronique $\mathrm{T_e}$ est au final donnée en équation (1.20).

$$\sigma_{\vec{\mathrm{k}},\mathrm{i}}(\omega,\mathrm{T_e}) = 4\pi^2\alpha_0\hbar\omega\sum_\mathrm{n}[1-\mathrm{f}(\varepsilon_\mathrm{n},\mathrm{k},\mathrm{T_e})] \times |\langle\psi_{\mathrm{n},\vec{\mathrm{k}}}|\,\hat{\mathcal{D}}(\vec{\mathrm{k}})\,|\psi_\mathrm{i}\rangle|^2 \times \mathcal{L}(\omega,\varepsilon_\mathrm{n},\mathrm{T_e}) \tag{1.20}$$

$$\mathcal{L}(\omega,\varepsilon_\mathrm{n},\mathrm{T_e}) = \frac{\Gamma(\mathrm{T_e})}{2\pi[(\hbar\omega-\Delta\varepsilon_\mathrm{n})^2+(\Gamma(\mathrm{T_e})/2)^2]} \quad , \quad \Delta\varepsilon_\mathrm{n} = \varepsilon_\mathrm{n}-\varepsilon_\mathrm{i} \tag{1.21}$$

Les spectres XANES sont alors directement obtenus en utilisant ces sections efficaces d'absorption pour toute une gamme de pulsation ω dans le domaine électromagnétique d'intérêt. Il est à noter que, puisqu'on utilise des pseudo-fonctions d'onde lors des calculs de QMD en lieu et place des fonctions d'onde réelles, la justesse des résultats des calculs de sections efficaces d'absorption dépend de la manière dont les données PAW ont été générées.

Spectres XANES et densité d'états électroniques (DOS)

La densité d'états électroniques $\varrho(\varepsilon)$ d'un système est une quantité primordiale pour calculer les propriétés de la matière. Elle représente le nombre d'états électroniques occupés par unité

d'énergie. Sa définition est liée à la densité de probabilité de rencontrer un électron à une énergie ε. Pour un système de N électrons d'états propres $|\Psi_n\rangle$ d'énergie propre ε_n, la DOS électronique s'exprime selon l'équation (1.22) :

$$\varrho(\varepsilon) = \sum_n \langle\Psi_n|\Psi_n\rangle\, \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) \tag{1.22}$$

Ayant utilisé les orbitales atomiques $|\varphi\rangle$ (1s, 2s, 2p, etc.) comme base pour décomposer les fonctions d'onde dans le formalisme PAW, on peut décomposer la DOS sur ces mêmes orbitales. On parle alors de densité d'état projetée, ou PDOS, donnée par la relation (1.23) et reliée à la DOS par la relation (1.24) :

$$\varrho_\varphi(\varepsilon) = \sum_n \langle\Psi_n|\varphi\rangle\, \langle\varphi|\Psi_n\rangle\, \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) \tag{1.23}$$

$$\varrho(\varepsilon) = \sum_\varphi \varrho_\varphi(\varepsilon) \tag{1.24}$$

Cette représentation est très importante car elle permet de décomposer les contributions de chaque état de valence (par exemple 4d et 5s pour le molybdène) à la DOS proche de l'énergie de Fermi, et d'identifier leur éventuelle signature dans les spectres XANES

1.4 Le cuivre et le molybdène dans le régime WDM : études expérimentales et théoriques

Le cuivre et le molybdène sont les deux métaux sur lesquels porte ce travail de thèse. Appartenant à deux sous-familles différentes, leur structure électronique leur confère des propriétés physico-chimiques tout aussi différentes, qui dépendent beaucoup des conditions thermodynamiques dans lesquelles la matière est rencontrée. On représente les densités d'états électroniques pour ces deux métaux à 300 K sur la figure 1.14. On constate une grande différence de DOS au niveau de l'énergie de Fermi pour ces métaux : la DOS du cuivre est caractérisée par une bande 3d complètement occupée en dessous de l'énergie de fermi E_F, tandis que la DOS du molybdène est caractérisée par deux pics de part et d'autre de E_F, représentant sa bande 4d remplie à moitié. Les propriétés connues de ces deux métaux dans le régime WDM sont présentées, au travers d'une analyse des différents travaux théoriques et expérimentaux récents et/ou pertinents pour cette étude.

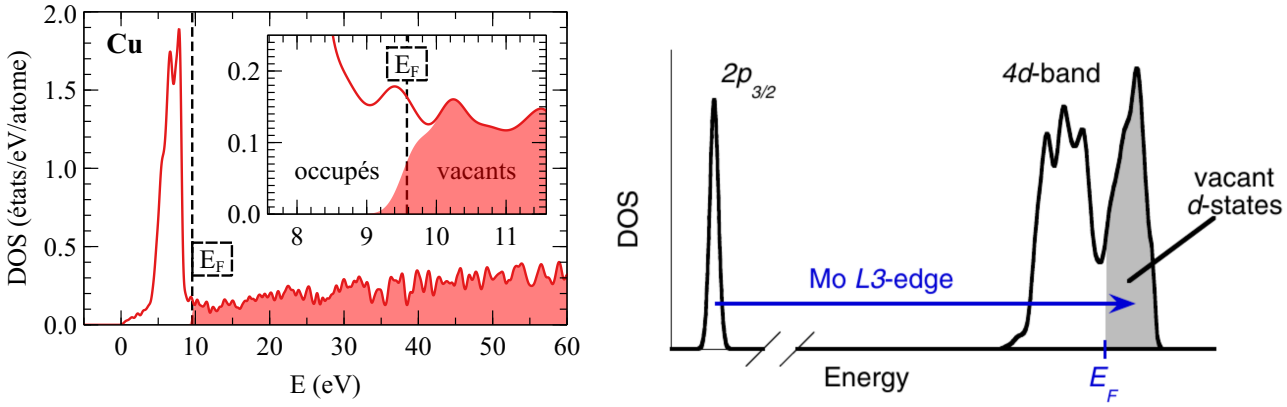

FIG. 1.14 – Densité d'états électroniques du cuivre proches de l'énergie de Fermi (gauche, données issues de la réf. [8]) et du molybdène pour les bandes $2p_{3/2}$ et 4d (droite, figure issue de la réf. [107]) à 300 K. Les états vacants sont représentés par les zones colorées.

1.4.1 Le cuivre

Le cuivre (Z(Cu)=29, [Cu] = [Ar]$3d^{10}4s^1$, cristal cubique à faces centrées (FCC) aux conditions normales de température et de pression (CNTP)) est un métal noble comme l'or et l'argent. Il est caractérisé par une bande de valence d pleine juste en dessous de l'énergie de Fermi (voir figure 1.14).

Dans le régime WDM hors équilibre, une augmentation d'environ 50% de l'indice optique du cuivre a été observée juste après des impulsions laser $\geqslant$1,4 J cm^2 de $\sim$500 fs FWHM [163], diminuant fortement la profondeur de pénétration du laser dans les premiers instants du chauffage. Ce changement brusque serait dû au fait que les électrons de conduction de la bande 3d sont très sensibles à une augmentation de température et leurs états se chevauchent avec ceux de la bande 4s, ce qui augmente la densité de charge dans cette dernière [164]. Cela provoque une augmentation du nombre d'électrons libres, donc de la fréquence plasma qui est directement liée à l'indice optique [165].

Dans ce même régime hors-équilibre, un renforcement des liaisons atomiques de l'or WDM, ou *bond hardening*, a été prédit [24] et potentiellement observé [36], mais le sujet fait toujours l'objet de débats dans la communauté [166]. Sous l'effet d'une haute température électronique ($\gtrsim$ 3 eV), la bande d de conduction se décale globalement vers les basses énergies en même temps qu'elle devient plus étroite. Les orbitales se rapprochant du noyau, cela diminue l'écrantage des potentiels interatomiques, et renforce les liaisons du cristal. Puisque la structure électronique est très similaire pour tous les métaux nobles, le même phénomène est supposé pour le cuivre, augmentant l'attrait pour l'étude de ce métal dans le régime WDM. Un décalage de la bande 3d du cuivre vers les basses énergies, de manière analogue aux résultats pour l'or et sa bande 4d, a par exemple été prédit numériquement [165], confortant la similarité de comportements de ces deux métaux. La fusion thermique ultrarapide dans le cuivre WDM, jusqu'à des températures électroniques de $\sim$ 2 eV a récemment été observée grâce à de la spectroscopie XANES. De légers pics sur les spectres XANES du cuivre juste après le seuil L_3 (voir figure de gauche 1.15, le spectre du cuivre froid en noir) ont été identifiés comme caractéristiques de l'ordre cristallin, leur disparition étant significative d'un état liquide désordonné. Ils sont directement liés à la structure de bande électronique, liée à la structure du réseau atomique, pour laquelle les extrema (nommés singularités de Van-Hove) donnent lieu à des flancs dans la DOS et donc à des pics dans le spectres XANES (voir la réf. [45] pour plus de détails). Ce diagnostic encourage d'autres expériences de ce type à plus haut flux de chauffage pour essayer de répondre au problème du *bond hardening* des métaux nobles dans le régime WDM.

Le cuivre se présente également comme un élément de premier choix pour l'étude du transport de l'énergie électronique ultrarapide dans la matière chauffée par un laser femtoseconde. Comme il a été vu dans la section 1.1.2, un flux maximal transportable par les électrons balistiques a été établi dans l'or, le surplus absorbé est alors supposé sujet à un transport diffusif plus lent [27]. Ce seuil permettrait de délimiter le cadre de la production d'échantillons homogènes de WDM par lasers, puisque le transport par conduction thermique est beaucoup plus lent que par électrons balistiques. La température électronique est l'observable directe pour l'étude du transport de l'énergie électronique. Cho *et al.* ayant constaté que l'absorption X augmente juste avant le seuil L_3 lorsque la température des électrons augmente dans la matière [9], un diagnostic reliant directement la température moyenne des électrons dans le cuivre à l'intégrale du spectre XANES avant le seuil d'absorption L_3 a été développé par simulations *ab initio* [8,20,22] (voir le pré-seuil sur la figure de gauche 1.15 et le paragraphe suivant). Ces résultats ont été utilisés avec succès pour mesurer la température électronique du cuivre WDM par spectroscopie

XANES, supportés par des simulations hydrodynamiques utilisant le TTM [22]. La résolution temporelle atteinte lors des expériences (1,2 ps) n'était pas suffisante pour suivre la dynamique de la montée en température des électrons. Cependant, en 2018, une première expérience de faisabilité de spectroscopie XANES en utilisant une sonde X issue d'une source à rayonnement bétatron a été réalisée avec succès [47], ouvrant la porte à l'étude de la dynamique du transport de l'énergie électronique dans le cuivre à l'échelle femtoseconde, réalisée durant ce travail de thèse (chapitre 2).

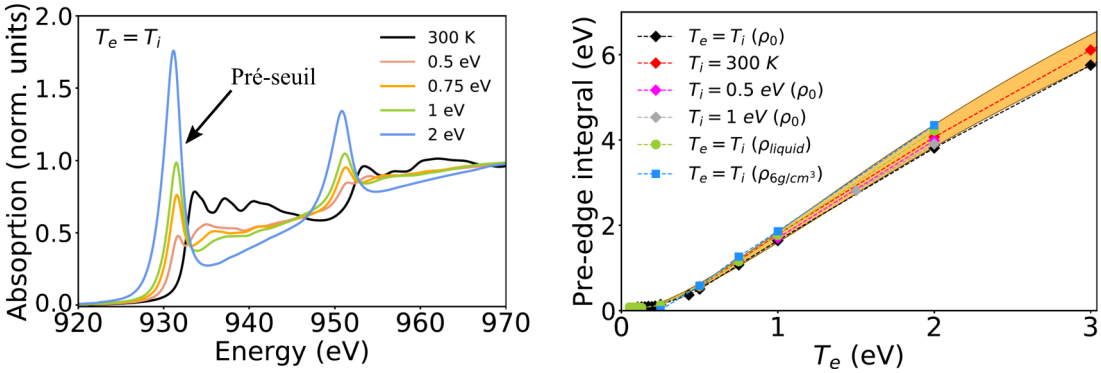

FIG. 1.15 – Figures issues de la réf. [8]. GAUCHE : spectres XANES du cuivre WDM à l'équilibre thermique proche du flanc L_3 pour différentes températures $T_e = T_i$, issus de simulations *ab initio*. L'indication du pré-seuil a été ajouté. DROITE : valeur de l'intégrale du pré-seuil en fonction de T_e pour différentes conditions de densité et de températures à l'équilibre et hors-équilibre.

Le diagnostic liant la température des électrons au spectre XANES est important car il a directement été utilisé dans ce travail de thèse (chapitre 2). Lorsque la température électronique augmente, on a vu que l'occupation des états au niveau de l'énergie de Fermi dans la DOS commence à être modifiée par la distribution de Fermi-Dirac. Les états initialement occupés de la bande 3d se dépeuplent au profit d'états de plus haute énergie. Dans le cas du cuivre, la bande 3d est suivie d'un plateau de faible amplitude. Lorsque les états 3d se dépeuplent avec la température, cela donne accès à beaucoup d'états pouvant être sondés juste avant l'énergie de Fermi par la spectroscopie XANES. Cela donne lieu à l'apparition d'une structure pré-seuil importante, pouvant même dépasser l'amplitude du flanc L_3 dès 1 eV comme on le remarque sur le graphe de gauche en figure 1.15. Il a été vérifié que l'intégrale de ce pré-seuil par rapport à l'intégrale du spectre froid donnait directement accès à la quantité d'états devenus accessibles par l'augmentation de la température, donc une information directe sur la température électronique. Un diagnostic a ainsi pu être mis en place, reliant l'intégrale de ce pré-seuil à la température des électrons T_e pour différentes conditions de densités et de températures des ions [8] (graphe de droite sur la figure 1.15). Cette relation est linéaire pour des températures $\gtrsim$ 0,25 eV. Cela permet, lors d'expériences de spectroscopie XANES, de mesurer directement la température électronique moyenne de l'échantillon sondé.

L'étude de la dynamique de T_e est possible grâce à ce diagnostic. En réalisant des expériences pompe-sonde de spectroscopie XANES de résolution femtoseconde, cela permet de discuter des différents modèles théoriques et numériques concernant les coefficients thermodynamiques du cuivre utilisés dans le modèle à deux températures, que sont la conductivité thermique [77, 88], la capacité thermique [23, 163] et le coefficient de couplage électron-ion [23, 163, 167].

1.4.2 Le molybdène

Le molybdène (Z(Mo)=42 [d], [Mo] = [Kr]$5s^1 4d^5$, cristal cubique centré (BCC) aux CNTP) est un élément de la famille des métaux de transitions. Il a la particularité d'avoir sa bande de conduction 4d remplie exactement à moitié d'électrons, faisant de lui un métal de transition type à étudier. Malheureusement, peu d'études se sont consacrées à ce métal dans le régime WDM, en particulier par spectroscopie XANES [107, 112, 114].

Le spectre XANES du molybdène au seuil L_3 (E = 2520,2 eV [106]) est caractérisé par un fort pic d'absorption, appelé *white line* (WL) [e] comme on le constate sur le spectre XANES représenté sur la figure 1.16. Très peu d'études ont étudié le spectre XANES proche du seuil L_3 du molybdène. Des motifs oscillatoires typiquement caractéristiques du XANES sont observés après la WL du molybdène métallique (voir figure 1.16), mais sans étude plus approfondie sur leur signification [112].

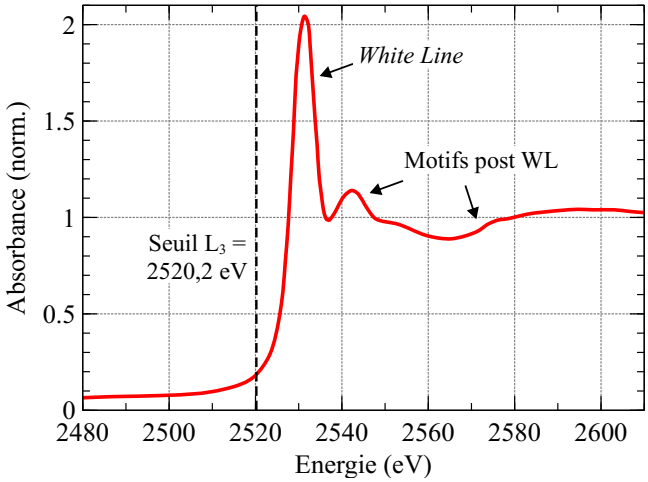

FIG. 1.16 – Spectre XANES expérimental mesuré sur le synchrotron SRS (Angleterre) proche du seuil L_3 du molybdène. Figure adaptée de la réf. [112].

La structure électronique du molybdène en $4d^5$ confère à sa DOS une forme singulière. Elle est constituée de deux lobes de part et d'autre de l'énergie de Fermi, caractéristique d'une bande dont la moitié des états est occupée et l'autre moitié est vacante (voir figure 1.17a). Cela explique la présence de la WL sur la spectre XANES comme vu précédemment. La forme de cette DOS n'est pas foncièrement modifiée lorsque T_e augmente, mais va changer son taux d'occupation en libérant des états en dessous de l'énergie de Fermi au profit de ceux précédemment inoccupés par apport d'énergie thermique. Ces nouvelles occupations vont alors fortement modifier la structure de la WL, étant donné que les états lui étant associés sont désormais insondables par spectroscopie XANES [107]. La forme générale de la DOS est cependant modifiée par la température des ions, qui perd sa structure à deux lobes à mesure que T_i augmente, modifiant aussi fortement le spectre XANES associé. Pour l'essentiel, le travail d'identification des motifs sur le spectre XANES du molybdène et leur lien avec les structures électroniques et atomiques reste à faire. Il est commencé dans ce travail de thèse, et présenté au chapitre 3.

Il a été constaté par une expérience de spectroscopie de photoélectrons par Oelhafen *et al.* en 2000 [168] que la structure de la bande de valence du molybdène était fortement modifiée

d. Ce métal serait-il la réponse à la Vie, l'Univers et au Reste ?

e. Á l'époque des premières utilisations des films radiographiques, le spectre des métaux de transition au niveau des seuils d'absorption était caractérisé par une raie intense apparaissant blanche lors du développement des films.

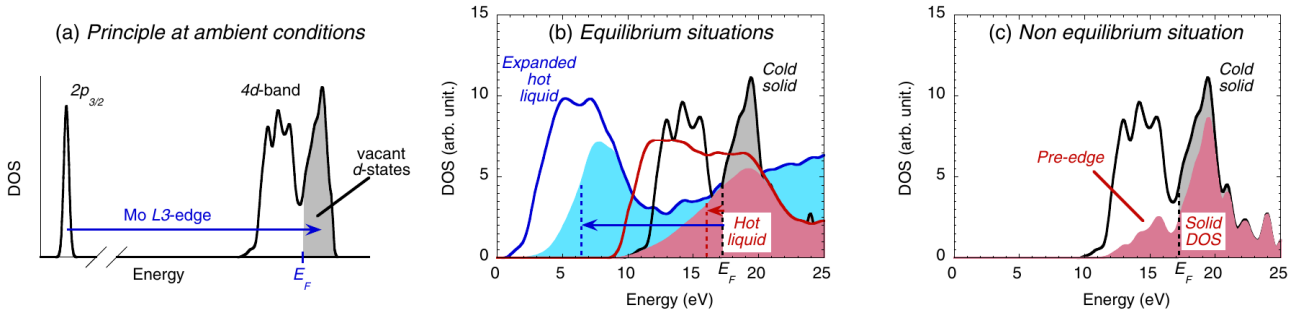

FIG. 1.17 – Figure issue de la réf. [107]. Densités d'états électroniques (DOS) du molybdène issues de simulations *ab initio*, pour différentes conditions thermodynamiques.

lors de sa transition de phase solide-liquide, suggérant un changement de l'ordre atomique local. Il est en effet connu que la phase FCC du Molybdène est plus stable que sa phase BCC à haute pression et températures (voir la réf. [169] et les références incluses), mais à des pressions et des températures bien plus élevées que l'expérience de Oelhafen ($\gtrsim$ Mbar, $\sim$ 1-10 kK). Les structures fines du spectre XANES rendant compte de la géométrie locale, elles pourraient être un bon outil pour étudier les changements de phase dans le molybdène chauffé, et en particulier dans le régime WDM hors équilibre, comme cela a pu être fait pour le cuivre.

Chapitre 2

Étude du transport de l'énergie électronique dans le cuivre dense et tiède chauffé par laser à l'échelle femtoseconde

« *[...] pour chercher le pourquoi, il y a deux sources possibles. La première est d'aller prendre le "prémâché" et bien formaté chez les clercs, prêtres, imams, rabbins etc. La seconde est de l'inventer soi-même.* »

Richard Monvoisin, entretien dans l'Express avec Victor Garcia, le 03 nov. 2021.

2.1 Contexte et principe de l'expérience 50
2.1.1 Objectif et contexte scientifique 50
2.1.2 Principe de l'étude 51
2.2 Dispositif expérimental 53
2.2.1 Faisceau de chauffage et échantillons de cuivre 53
2.2.2 Rayonnement X bétatron en tant que sonde femtoseconde 59
2.2.3 Superposition spatiale et synchronisation temporelle des impulsions . 66
2.3 Acquisition, traitement et analyse des données 67
2.3.1 Système d'acquisition automatisé 67
2.3.2 Traitements numériques systématiques 69
2.3.3 Analyse des données 70
2.4 Résultats 76
2.4.1 Mesure de la dynamique de la température électronique dans le cuivre dense et tiède 76
2.4.2 Comparaison avec des simulations hydrodynamiques et le modèle à deux températures 80
2.5 Discussions et ouvertures 85
2.6 Conclusions 89

Le travail contenu dans ce chapitre a fait l'objet d'une publication dans les *Physical Review Letters* 127, 275901 (2021) [48].

2.1 Contexte et principe de l'expérience

Le transport de l'énergie électronique est un processus fondamental dans de nombreux domaines en physique. Par exemple pour la Fusion par Confinement Inertiel (FCI) en attaque directe, les électrons de surface d'une capsule de combustible sont chauffés par des impulsions laser intenses, puis transportent l'énergie vers l'intérieur de la capsule où se trouve le combustible. La fine compréhension des mécanismes de transport dans un contexte de forts gradients de température au sein de la capsule est importante pour optimiser le chauffage et la compression du combustible nucléaire [170,171]. Pour des régimes à plus faible densité d'énergie, la connaissance de la dynamique du transport de l'énergie électronique est nécessaire pour améliorer le couplage laser-matière. De nombreuses applications de procédés laser utilisent des impulsions femtoseconde [172] et dépendent potentiellement du transport de l'énergie électronique, comme le contrôle de transitions de phase [19] ou la création de dommages [4].

2.1.1 Objectif et contexte scientifique

L'objectif de ce chapitre est l'étude du transport de l'énergie électronique dans le cuivre lorsque ce métal est chauffé par une impulsion laser femtoseconde. Á l'échelle de la dizaine de femtosecondes, deux processus de transport de l'énergie électronique cohabitent pour régir la dynamique de la température électronique comme il a été vu au chapitre 1. Le premier est le transport de l'énergie par des électrons balistiques au sein de l'échantillon. Il a été montré que lorsqu'une impulsion laser femtoseconde de relativement basse fluence ($<$ J/cm^2) interagit avec un métal, les électrons de conduction en surface sont injectés en profondeur avant la thermalisation, à une vitesse proche de la vitesse de Fermi (v_F) et sur une distance caractéristique définie par un libre parcours moyen (MFP pour *mean free path* en anglais) [32, 33, 66]. Ces électrons, dits balistiques, vont perdre de l'énergie et se thermaliser au travers de collisions électron-électron plus ou moins rapidement en fonction de leur énergie cinétique et de la nature du métal. Si le libre parcours moyen de ces électrons est de l'ordre de ou supérieur à l'épaisseur de l'échantillon, ils sont alors capables de le chauffer de manière homogène sur des échelles de temps de l'ordre de MFP/v_F. Dans le cuivre par exemple, des électrons à l'énergie de Fermi se déplaçant à la vitesse de Fermi $v_F(\mathrm{Cu}) = 1{,}40 \times 10^8$ cm/s [75] ont un libre parcours moyen de 70 nm [67]. Pour les métaux, une vitesse de Fermi d'environ 10^8 cm/s implique un temps de traversée de $\sim$100 fs pour un échantillon de 100 nm d'épaisseur, provoquant un chauffage relativement homogène de cet échantillon dans la même échelle de temps. Ce processus a été invoqué pour justifier un chauffage homogène d'échantillons minces dans le régime WDM dans beaucoup d'expériences sur l'or, le cuivre et l'aluminium, pour des régimes de fluences de quelques mJ/cm^2 jusqu'à $\sim$ 1 J/cm^2 [9, 22, 34, 36, 173] et vérifié expérimentalement [33]. Le deuxième processus est un simple transport diffusif de la chaleur. Dans le modèle de diffusion thermique standard, un réservoir de chaleur est créé en surface à la suite de l'interaction laser et va progressivement chauffer les électrons de l'échantillon en profondeur, sur des temps caractéristiques de une à quelques picosecondes.

En 2012, Chen *et al.* ont mené une expérience de mesure de réflectivité d'une sonde optique sur les faces avant et arrière d'un échantillon d'or de 20 nm, pour y étudier le transport de l'énergie. Ils ont déterminé expérimentalement un flux de seuil à environ 7×10^{12} W/cm^2 pour

l'or au delà duquel une augmentation de la réflectivité en face avant par rapport à la face arrière commençait à apparaître, et devenir de plus en plus importante quand le flux augmente. Cela a été interprété comme l'apparition d'un gradient thermique dans l'échantillon (la face avant chauffe d'avantage que la face arrière), donc que le flux transportable par les électrons balistiques après un chauffage laser est limité [27], le surplus étant transporté par diffusion depuis la face avant. Ils ont pu établir une relation empirique de ce flux limite, noté Q_{NT} en W/cm^2, en fonction de la densité d'électrons balistiques n_e (assimilée à la densité d'électrons libres du métal), de la quantité d'énergie transportable au maximum par électron, assimilée à l'énergie de Fermi E_F, et de la vitesse des électrons (vitesse de Fermi v_F) selon la relation (2.1). Pour l'or, cette relation donne $Q_{NT} = 7{,}3 \times 10^{12}$ W/cm^2 ($E_F = 5{,}53$ eV, $v_F = 1{,}4 \times 10^8$ cm/s et $n_e = 5{,}9 \times 10^{22}$ cm^{-3} d'après Ashcroft [75]), en très bon accord avec la valeur expérimentale.

$$Q_{NT} = n_e E_F v_F \tag{2.1}$$

Si l'intensité laser absorbée est supérieure à cette valeur limite, le transport balistique est saturé : le flux transportable par les électrons balistiques ne pourra pas dépasser Q_{NT}. Cette seule description n'est plus suffisante pour décrire le transport de l'énergie. Un autre phénomène doit apporter sa contribution, la diffusion thermique étant le meilleur candidat. Une piste intéressante concerne également le libre parcours moyen des électrons balistiques, qui aurait tendance à diminuer lorsque la température augmente, concentrant de plus en plus le réservoir thermique dans une faible épaisseur à mesure que le chauffage est important, comme cela a été supposé dans le cuivre et l'or par le passé [34,74,174]. Les résultats de Chen et son équipe fixeraient une limite fondamentale à la technique de chauffage homogène par laser pour les hautes fluences de chauffage, impliquant de travailler avec de très faibles épaisseurs d'échantillon. Ce travail intéressant souffre néanmoins de trois limites. La mesure par sonde optique est une mesure de surface et ne permet pas un suivi dynamique de la température en volume dans l'échantillon. De plus, les auteurs ont souligné que le changement de réflectivité ne peut pas être directement relié à la température des électrons, qui est la grandeur physique d'intérêt lors de l'étude du transport de l'énergie électronique. Enfin, leur résolution temporelle ~ 1 ps ne permet pas de résoudre la dynamique du transport de l'énergie dans la feuille d'or.

2.1.2 Principe de l'étude

Nous avons étudié le transport de l'énergie électronique dans le cuivre, dans un régime saturant le transport balistique. Le flux limite dans le cuivre est $Q_{NT}(Cu) = 1{,}3 \times 10^{13}$ W/cm^2 en utilisant $n_e = 8{,}5 \times 10^{22}$ cm^{-3}, $E_F = 7{,}00$ eV et $v_F = 1{,}4 \times 10^8$ cm/s (données issues de [75]). Pour cela, nous avons réalisé une expérience pompe-sonde de spectroscopie XANES résolue en temps qui possède trois avantages principaux : la matière est sondée en profondeur grâce aux rayons X, la température des électrons est directement diagnostiquée, et la résolution temporelle femtoseconde permet de suivre la dynamique du transport de l'énergie électronique.

De récents résultats ont montré que l'absorbance du cuivre proche de la transition électronique $L_3 = 932{,}5$ eV augmente fortement avec la température des électrons, formant ce qu'on appelle un pré-seuil (voir au chapitre 1.4.1). Un diagnostic quantitatif a pu ainsi être établi sur la base de simulations *ab initio*, reliant directement la température électronique du cuivre à l'intégrale du pré-seuil sur les spectres XANES [8]. En mesurant cette intégrale, il est ainsi possible de remonter à la température électronique moyenne de l'échantillon sondé par les rayons X. La dynamique de T_e est ensuite reconstruite en utilisant les spectres mesurés aux différents délais pompe-sonde, ce qui permet d'étudier les mécanismes de transport de l'énergie. Pour y aider, des simulations numériques hydrodynamiques ont été réalisées afin de discuter

plus finement des différents modes de transport de l'énergie, balistique ou diffusif.

Un synoptique représentant le principe de notre expérience pompe-sonde est donné en figure 2.1. Une fine couche de cuivre, supportée par un substrat de PET (ou Mylar), est chauffée par une impulsion laser de 30 fs de durée à mi-hauteur d'une intensité de quelques 10^{14} W/cm^2. Les électrons de conduction du cuivre absorbent l'énergie du laser sur une distance caractérisée par l'épaisseur de peau du laser (13 nm dans le cuivre pour un laser d'une longueur d'onde de 800 nm) et transportent l'énergie plus en profondeur. Une seconde impulsion de rayons X vient sonder la matière, décalée d'un délai Δt par rapport au laser de pompe. Cette sonde va permettre de mesurer le spectre XANES du cuivre à différents instants après le chauffage, pour reconstruire la dynamique de la température électronique moyennée sur l'épaisseur de matière traversée grâce au diagnostic de T_e décrit au paragraphe précédent. En chauffant un échantillon suffisamment épais, on espère être capable d'observer le temps caractéristique d'homogénéisation de T_e et donc du transport électronique (car on travaille au-delà du flux limite Q_{NT}) grâce au fait que la capacité thermique des électrons C_e augmente avec leur température [23]. Cela signifie que plus les électrons chauffent, plus il est difficile d'augmenter leur température, ce qui est le cas des électrons en surface. Les électrons plus en profondeur, plus froids, ont un C_e plus faible donc une même quantité d'énergie augmente davantage leur température que les électrons en surface. Ce principe doit conduire à une poursuite de l'augmentation de la température moyenne dans l'échantillon, même après la fin du dépôt d'énergie par le laser de pompe, pendant un certain temps que l'on souhaite déterminer.

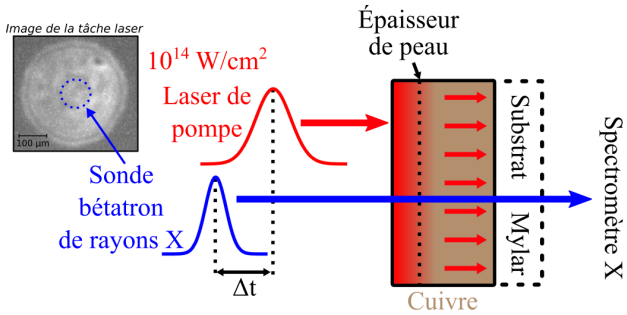

Fig. 2.1 – Synoptique représentant le principe de la mesure de la dynamique de la température électronique par spectroscopie XANES résolue en temps sur le cuivre. Une première impulsion laser (800 nm, 30 fs à mi-hauteur) — dite de pompe — vient chauffer la surface d'un échantillon de cuivre dans l'épaisseur de peau (13 nm). L'énergie ainsi déposée en surface est ensuite transportée au sein de l'échantillon. Une seconde impulsion — la sonde —, constituée de rayons X et issue d'une source bétatron, est retardée d'un délai Δt par rapport à l'impulsion pompe. Elle vient sonder la matière en profondeur au cours du chauffage et donne une mesure de T_e moyennée sur l'épaisseur de cuivre. Cette dernière impulsion est dirigée vers un spectromètre X en sortie d'échantillon.

La source X choisie pour réaliser une telle expérience est une source bétatron, utilisée pour la première fois pour une expérience de spectroscopie XANES par Mahieu *et al.* en 2018 [47]. Elle possède l'avantage d'être caractérisée par des impulsions de rayons X très brèves, de largeur temporelle à mi-hauteur estimée à environ 10 fs par simulations PIC, et expérimentalement estimée au moins aussi courte que $[75 \pm 25]$ fs [47]. Une durée d'impulsion si faible permet d'obtenir une résolution temporelle de quelques dizaines de femtosecondes lors des expériences, ce qui permet de résoudre des phénomènes physiques ultrarapides comme le transport de l'énergie électronique dans la matière. Cette source est également très étendue spectralement, jusqu'à environ 10 keV, et relativement plate dans notre gamme d'énergie d'intérêt entre 900 eV et 1000 eV.

2.2 Dispositif expérimental

L'expérience a utilisé la source bétatron fonctionnant avec le laser « Salle Jaune » du LOA. Il s'agit d'un laser délivrant des impulsions de longueur d'onde 800 nm, d'une durée de 30 fs FWHM, de 5 J d'énergie à un taux de répétition jusqu'à 1 Hz. Chaque impulsion laser est divisée en deux impulsions qui sont transportées du dernier amplificateur du laser jusqu'à la chambre expérimentale avec une efficacité de 60% (pertes sur le trajet optique, notamment lors de la compression des impulsions). Un schéma détaillé à l'échelle est donné en figure 2.2 (une version agrandie du schéma est représentée à la fin de ce chapitre en figure 2.35). Un schéma du porte-échantillons est également donné en figure 2.3. Le dispositif est présenté en deux parties : une première constituée du faisceau de pompe et de l'échantillon, et une deuxième constituée du rayonnement bétatron, du laser qui le produit, et du spectromètre.

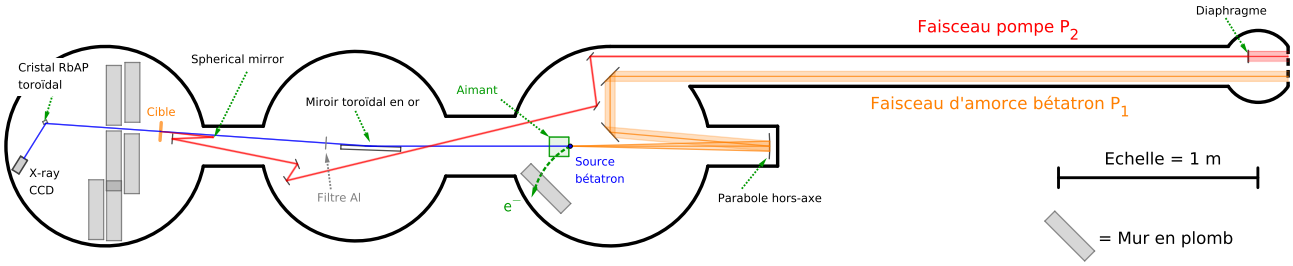

FIG. 2.2 – Schéma complet à l'échelle de notre expérience de spectroscopie XANES au LOA. Une version agrandie est disponible en figure 2.35.

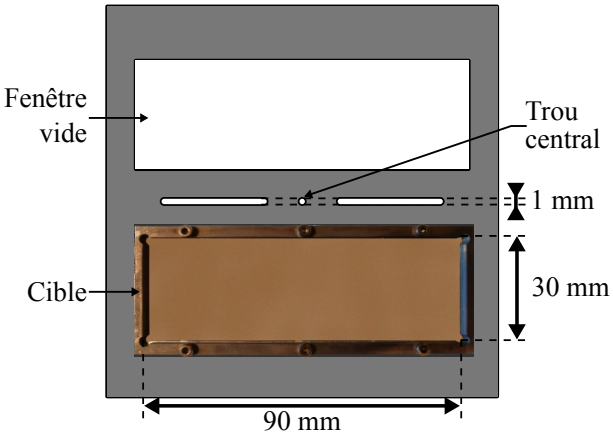

FIG. 2.3 – Schéma du porte-échantillons utilisé. Une photographie d'un échantillon de cuivre a été incrustée dans la partie inférieure du schéma.

2.2.1 Faisceau de chauffage et échantillons de cuivre

Faisceau de chauffage P_2

Nous souhaitons ici observer la dynamique de la température électronique lorsque le transport balistique de l'énergie est saturé. En se basant sur le travail de Chen *et al.* au sujet du flux limite, nous pouvons définir nos conditions de travail et dimensionner l'expérience en conséquence. Pour cela, il nous faut réunir deux conditions : un échantillon suffisamment épais pour observer une hétérogénéité du chauffage, ainsi qu'une intensité laser de chauffage suffisante pour que le régime de chauffage par transport d'électrons balistiques soit saturé.

Afin de déterminer le flux absorbé par le cuivre lors de l'expérience, on utilise les résultats d'une précédente expérience de FDI (pour *Frequency Domain Interferometry*) menée au CELIA en décembre 2018 sous la supervision de Jérôme Gaudin et avec l'aide de Paloma Martinez. Cette expérience nous a permis de mesurer, en parallèle des données de FDI, les coefficients de réflexion laser du cuivre sous différentes fluences incidentes. Les impulsions du laser de pompe (polarisation S) étaient d'une durée de 30 fs à mi-hauteur, éclairant les échantillons de cuivre sous une incidence de 5° d'une tache de (55 × 57) μm à mi-hauteur (profil spatial gaussien). Des impulsions d'énergies de 2 μJ à 20 μJ sur échantillon ont été utilisées, correspondant à des fluences incidentes de 168 mJ/cm^2 à 1,6 J/cm^2. En mesurant la proportion d'énergie réfléchie sur l'échantillon en fonction de la fluence, nous avons pu en déduire les coefficients d'absorption laser du cuivre. Les résultats sont représentés en figure 2.4. Les coefficients de transmission en cours de chauffage n'ont pas pu être mesurés pour des raisons de configuration du dispositif expérimental. Une transmission froide, mesurée à T_f = [13,0 ± 0,5]% pour un échantillon d'épaisseur d = [25 ± 2] nm, est alors considérée pour estimer les coefficients d'absorption. On constate que les données froides sont reproduites à très basse fluence, et que l'absorption augmente lorsque la fluence augmente, jusqu'à atteindre un plateau.

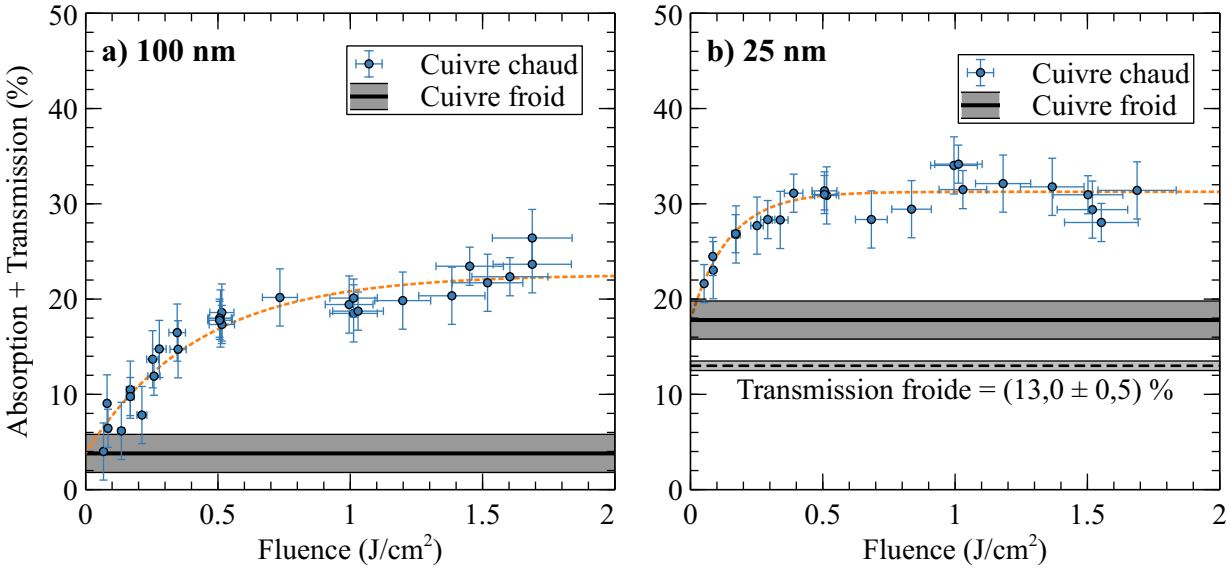

FIG. 2.4 – Somme de l'absorption et de la transmission déduite de la réflexion laser mesurée sur deux épaisseurs de cuivre : **a)** 100 nm et **b)** 25 nm. La mesure de la transmission froide du cuivre de 25 nm est reportée sur le graphique **b)**. Pour les données de 100 nm, la transmission froide calculée avec la relation de Beer-Lambert en utilisant l'épaisseur de peau laser de 12,7 nm pour le cuivre est de 0,04 %, et n'a donc pas pu être mesurée ni reportée sur le graphique.

Un diaphragme de diamètre 1 cm est situé à l'entrée du dispositif. Imagé sur l'échantillon, cela permet d'obtenir un profil spatial du laser dit *top-hat*, à bords francs sur l'échantillon. En effet, un profil spatial gaussien dépose de l'énergie de façon étendue sur l'échantillon ce qui peut endommager les zones voisines du dépôt, chose que l'on souhaite limiter pour maximiser le nombre de tirs réalisables par échantillon. Cinq miroirs plans conduisent ensuite les impulsions vers un miroir sphérique qui va imager le diaphragme sur l'échantillon avec un angle de [2,2 ± 0,2]° de l'incidence normale, mesuré comme indiqué sur la figure 2.5. L'angle pompe-sonde est dans notre configuration le principal contributeur à la résolution temporelle expérimentale. Un faible angle permet de minimiser cette résolution (voir 2.2.2).

En imageant le faisceau laser de pompe dans le plan de l'échantillon à l'aide d'une caméra CCD (voir figure 2.6a), le diamètre de la tache laser a été mesuré à [380 ± 10] μm en réalisant des coupes dans les deux axes de l'image (voir figure 2.6b et 2.6c). Le grandissement sur cette image

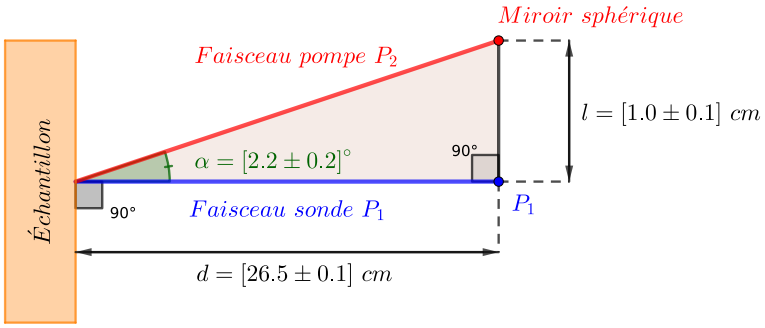

FIG. 2.5 – Schéma représentant les faisceaux pompe (P_2) et sonde (P_1) entre l'échantillon et le miroir sphérique. Les distances mesurées sont entre le miroir sphérique et l'échantillon d = [26,5 ± 0,1] cm, et entre le miroir sphérique et l'intersection du faisceau P_1 et le plan du miroir l = [1,0 ± 0,1] cm. L'angle entre les deux faisceaux est alors α = atan(l/d) = [2,2 ± 0,2] °

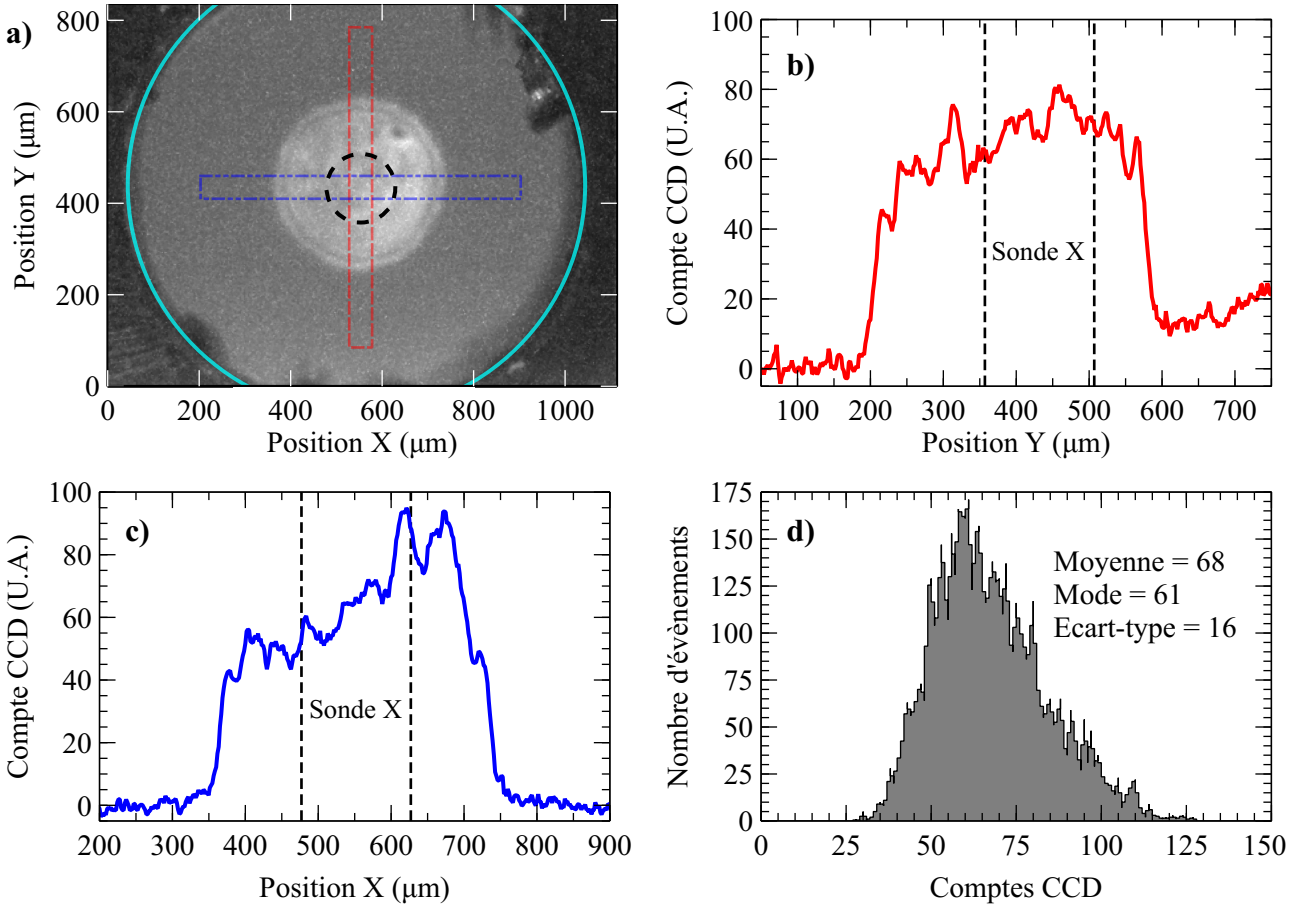

FIG. 2.6 – **a)** Faisceau de chauffage imagé dans le plan de l'échantillon et centré sur un trou dans le porte-échantillons de 1 mm de diamètre mis en évidence par le cercle en trait plein bleu clair. La tache du laser est le disque gris clair au centre de l'image. Le cercle en pointillés noir correspond à la zone sondée par les rayons X, dans laquelle la distribution statistique est étudiée. Les deux rectangles, horizontal et vertical, en tirets correspondent aux zones dans lesquelles les coupes ont été réalisées pour déterminer respectivement les diamètres selon la direction horizontale (axe X, fig. **b)**) et verticale (axe Y, fig. **c)**). On délimite également sur les figures b) et c) la zone sondée par les rayons X par deux traits pointillés noirs verticaux. **d)** Distribution statistique des comptes CCD dans la zone sondée par les rayons X (pointillés noirs sur le graphe a). Le fond de l'image a été soustrait pour fixer les valeurs des pixels à zéro en dehors de la tache laser.

est déterminé en utilisant le trou du porte-échantillons mesurant 1 mm de diamètre, représenté par le cercle cyan. L'aire de la tache laser est donc de $[1{,}13 \pm 0{,}06] \times 10^{-3}$ cm^2. Des mesures statistiques d'énergie incidente sur échantillon ont été réalisées avec un joulemètre *GENTEC QE25LP-S-MB* placé sur le trajet du laser de pompe après le miroir sphérique sur trois jours consécutifs. On obtient en moyenne une énergie incidente sur échantillon de $[3{,}7 \pm 0{,}2]$ mJ, issue de trois séries de mesures de 50 tirs chacune. Une autre source d'erreur sur la fluence incidente est liée à l'hétérogénéité spatiale de la tache laser. Pour quantifier cette hétérogénéité, on étudie la distribution statistique de l'intensité mesurée sur plusieurs zones de la taille de la sonde X (diamètre d'environ 150 μm, voir section 2.2.2). La distribution statistique d'une zone type est représentée sur la figure 2.6d. On détermine de cette façon un écart-type maximal de l'intensité correspondant à 27% de la valeur moyenne dans la zone sondée. Cela conduit au final à une fluence incidente sur échantillon $F_{inc} = [3{,}3 \pm 0{,}9]$ J/cm^2, correspondant à un flux laser incident de $Q_{inc} = [1{,}1 \pm 0{,}3] \times 10^{14}$ W/cm^2 pour des impulsions de 30 fs. En terme d'absorption, la valeur de fluence incidente sort un peu du cadre de l'étude préliminaire réalisée au CELIA, mais en extrapolant les données de la figure 2.4, on trouve un coefficient d'absorption de $[23 \pm 3]$% à notre fluence de travail pour les deux épaisseurs de cuivre. On constate de plus que l'incertitude sur notre valeur de fluence absorbée est largement dominée par l'hétérogénéité de la tache laser (27%) plutôt que par l'incertitude sur l'absorptivité. La fluence absorbée est au final $F_{abs} = [0{,}75 \pm 0{,}2]$ J/cm^2, soit un flux laser absorbé $Q_{abs} = [2{,}5 \pm 0{,}7] \times 10^{13}$ W/cm^2. Ce flux est bel et bien supérieur au flux limite $Q_{NT} = 1{,}3 \times 10^{13}$ W/cm^2 $= 0{,}6 Q_{abs}$ défini plus haut pour travailler en régime balistique saturé. Dans l'hypothèse du transport saturé comme défini par Chen *et al.*, cela signifie que 60% de l'énergie absorbée serait transportée balistiquement, et 40% de l'énergie resterait concentrée en surface et transportée par diffusion.

Dimensionnement des échantillons de cuivre

Concernant les épaisseurs des échantillons à utiliser, nous en avons choisi deux types. Le premier est un dépôt de cuivre fin, un peu plus grand que l'épaisseur de peau laser, dans lequel un chauffage rapide et homogène est attendu (pour nous permettre de définir notre résolution temporelle). Il est également utilisé pour vérifier que l'énergie laser est bien déposée en intégralité dans le cuivre. Le deuxième est un dépôt suffisamment épais pour faire apparaître le caractère hétérogène du chauffage de l'échantillon dans le cas d'un transport balistique saturé. Il faut également que l'épaisseur la plus importante soit de l'ordre du libre parcours moyen des électrons balistiques, car s'il s'avère que le chauffage balistique domine, il faut qu'on puisse observer le chauffage homogène que cela pourrait provoquer, sachant que ce libre parcours moyen pour le cuivre est de 70 nm [67,95], et que l'épaisseur de peau du laser est de 12,7 nm. De plus, il faut que notre résolution temporelle (inférieure à 100 fs) ne soit pas supérieure au temps de chauffage balistique. Dans le cuivre, une épaisseur de 100 nm est chauffée en environ 100 fs pour des électrons se déplaçant à la vitesse de Fermi, donc on souhaite une épaisseur pas beaucoup plus fine que 100 nm. Il faut aussi prendre en compte l'impact de l'épaisseur des échantillons sur le rapport signal sur bruit des spectres XANES. Nous sommes face à un compromis à faire entre la diminution de l'amplitude du flanc d'absorption pour des échantillons fins, et la diminution du signal reçu par le spectromètre X pour des échantillons épais. Il est possible de quantifier cet impact comme on va le voir ci-après.

Un spectre XANES est en réalité constitué de deux spectres, un de référence (incident sur un échantillon) et un issu du passage au travers d'un échantillon constitué de plusieurs couches de matériaux. $N_0(E)$ et $N(E)$ correspondent respectivement au nombre de photons X avant et

après le passage au travers de l'échantillon pour une énergie E, tels que :

$$N(E) = N_0(E) \times \prod_i T_i(E) \equiv N_0(E)T(E)$$

avec $T_i(E)$ la transmission du milieu i traversé. Supposons que la seule source d'erreur ici est issue de la statistique de comptage des photons sur la caméra CCD, la probabilité de détection d'un photon suit une distribution de Poisson. Les incertitudes sur le comptage de N_0 et N photons sont alors respectivement $\delta N_0 = \sqrt{N_0}$ et $\delta N = \sqrt{N}$, correspondant à la largeur à mi-hauteur des distributions de Poisson centrées en N_0 et N. La transmittance et l'absorbance d'un système composé de plusieurs milieux sont calculées pour rappel par les relations (2.2) et (2.3) respectivement.

$$T = \prod_i T_i = \exp\left(-\sum_i \mu_i e_i\right) \tag{2.2}$$

$$A = -\ln T = \ln\left(\frac{N_0}{N}\right) = \sum_i \mu_i e_i \tag{2.3}$$

Ici, μ_i est le coefficient d'absorption linéique du milieu i d'épaisseur e_i. L'incertitude sur l'absorption est alors donnée par l'équation (2.4) en fonction des incertitudes sur le comptage des photons :

$$\delta A = \sqrt{\left(\frac{\delta N_0}{N_0}\right)^2 + \left(\frac{\delta N}{N}\right)^2} = \sqrt{\frac{1}{N_0} + \frac{1}{N}} \tag{2.4}$$

Un taux d'erreur sur la statistique de comptage des photons p = 3% par spectre a été défini par le passé comme étant acceptable pour observer les différentes structures des spectres XANES [73]. On définit le niveau de signal de référence B_0 effectivement détecté par la CCD correspondant au nombre de photon détectés par unité d'énergie et par tir (en photons/eV/tir), pour relier le nombre de photons détectés N lors d'une acquisition au nombre de tirs n_{tirs} via les relations :

$$N_0 = B_0 \times n_{tirs} \tag{2.5a}$$

$$N = T \times B_0 \times n_{tirs} \tag{2.5b}$$

Lors d'une expérience précédente au LOA, le signal de référence détecté sur la caméra du spectromètre X au niveau du flanc L_3 du cuivre dans les mêmes conditions expérimentales a été mesuré à $B_0 \approx 75$ ph/eV/tir (voir la réf. [73] ch. 9.4), qu'on utilise pour notre estimation. En utilisant les relations (2.5) dans l'équation (2.4) et en identifiant que $p = \delta A/A$, on obtient :

$$p = \frac{\delta A}{A} = \frac{1}{-\ln T}\sqrt{\frac{1}{N_0} + \frac{1}{N}} = \frac{1}{-\ln T}\sqrt{\frac{1}{N_0} + \frac{1}{TN_0}} \tag{2.6}$$

Á partir d'ici, il faut se rendre compte que le substrat de plastique ne joue aucun rôle sur l'amplitude du flanc A dans l'équation (2.6), mais il réduit le nombre de photons après l'échantillon d'environ 40%, donc il augmente δA dans l'équation (2.6). En injectant l'expression (2.2) pour T dans l'équation (2.6), le nombre de photons du spectre de référence nécessaire à l'obtention d'un taux d'erreur de référence p = 3% s'exprime par l'équation (2.7) :

$$N_0(e_{cu}) = \frac{1 + \exp(e_{cu}\mu_{cu} + e_{my}\mu_{my})}{p^2(e_{cu}\mu_{cu})^2} \tag{2.7}$$

Dans notre cas, l'échantillon est composée d'un substrat de PET (polyéthylène téréphtalate, ou « Mylar ») d'épaisseur $e_{my} = 1$ μm tendu au sein d'un cadre d'aluminium et d'une certaine épaisseur de cuivre e_{cu}, déposée sur le PET par évaporation (voir en annexe A pour la procédure détaillée de la conception des échantillons). Les coefficients μ pour le cuivre et le PET proche du flanc L_3 du cuivre sont regroupés dans le tableau 2.1 (calculés à partir des données du site web du CXRO [a]). On choisit de travailler juste après le flanc L_3 du cuivre, correspondant à la valeur la plus haute d'absorption (soit à la transmission la plus faible) pour ne pas sous-estimer les incertitudes.

Elément	μ (nm^{-1}) @ 933 eV
Cu	$1{,}174 \times 10^{-2}$
PET « Mylar »	$4{,}936 \times 10^{-4}$

TAB. 2.1 – Coefficients d'absorption linéique juste après le flanc L_3 du cuivre (932,5 eV) pour le cuivre et le PET (« Mylar »), issus de la base de données du CXRO.

On représente l'équation (2.7) sur le graphe de la figure 2.7 pour deux types d'échantillons, une avec substrat de PET et une sans substrat. On constate un minimum de la fonction pour $e \approx 190$ nm, et une rapide augmentation pour les épaisseurs $\lesssim 100$ nm.

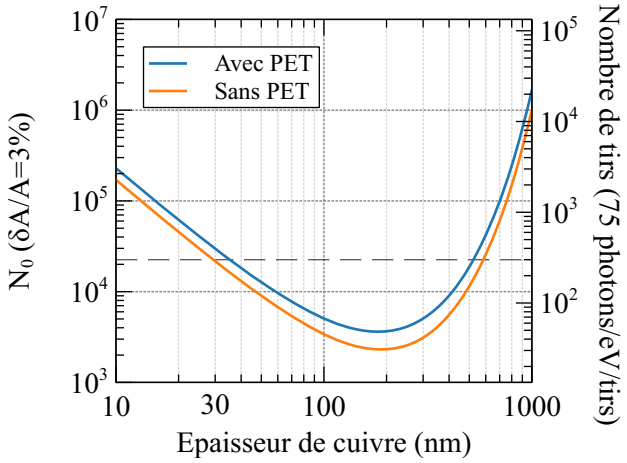

FIG. 2.7 – Nombre de photons incidents N_0 nécessaire à l'obtention de 3% d'incertitude sur les spectres XANES, en fonction de l'épaisseur de cuivre sondée (échelles logarithmiques), d'après l'équation (2.7). Le nombre de tirs correspondant à un nombre de photons détectés est calculé selon l'équation (2.5a).

Étant limités en nombre d'échantillons et en surface exploitable par échantillon, il faut que le nombre de tirs nécessaire par point de mesure reste raisonnable du point du vue de nos objectifs. Chaque échantillon dispose d'une surface utilisable de $\sim (80 \times 20)$ mm^2. On estime que les tirs de chauffage doivent être espacés d'environ 1 mm chacun (le diamètre de la tache laser sur échantillon est de 380 μm). Cela correspond à 1600 tirs par échantillon. En partant sur une base de deux épaisseurs de cuivre différentes et un total de 12 échantillons, soit 6 échantillons par épaisseurs, on dispose d'environ 9000 tirs par type d'échantillon. On souhaite bien résoudre la dynamique de la température électronique durant la première picoseconde : avec une résolution de 50 fs, on peut avoir jusqu'à 20 points sur la première ps. On souhaite également couvrir quelques points aux temps longs jusqu'à 5 ou 6 ps : avec 2 points par ps, il faut réaliser une dizaine de points de mesures aux temps longs. Cela amène à un total de 30 points de mesure

a. https://henke.lbl.gov/optical_constants.html, accès le 4 mai 2021

par type d'échantillon, soit 300 tirs maximum par point de mesure (représentés par un trait tireté horizontal sur la figure 2.7). Compte tenu des résultats de la figure 2.7, il est donc raisonnable de choisir une épaisseur fine de 30 nm (2,5 fois l'épaisseur de peau laser de 12,7 nm), même si les données auront un moins bon rapport signal sur bruit. Pour l'échantillon épais, on choisit 100 nm qui correspond environ à l'épaisseur de peau laser plus le libre parcours moyen des électrons (70 nm [95]), et pour laquelle le nombre de tirs à réaliser d'après la figure 2.7 est proche de l'optimum obtenu pour une épaisseur de 190 nm. De plus, lors de la montée du pré-seuil, l'absorbance au niveau de celui-ci peut atteindre plus de deux fois la valeur du flanc initial, ce qui ramène l'optimum de la fonction (2.7) à 90 nm, plus proche de l'épaisseur retenue de 100 nm de manière tout à fait fortuite.

2.2.2 Rayonnement X bétatron en tant que sonde femtoseconde

Production et focalisation du rayonnement bétatron

La ligne P_1 utilise 80% de l'énergie laser disponible en entrée de station, et dirige les impulsions laser sur un jet de gaz supersonique composé à 99% d'hélium et 1% d'azote. Le faisceau de 5 cm de diamètre est focalisé sur le jet de gaz grâce à un miroir parabolique hors-axe pour atteindre des intensités laser de quelques 10^{19} W/cm^2, et produire un rayonnement bétatron (voir chapitre 1.2.4). Les électrons relativistes créés sont déviés par un aimant permanent vers un mur de plomb pour les stopper, ou vers un spectromètre pour mesurer leur spectre.

Le faisceau bétatron, très peu divergent ($\sim 10\times20$ mrad [47]), est refocalisé vers l'échantillon en incidence normale à l'aide d'un miroir toroïdal en or sous une incidence rasante de 2° (rayon de courbure sagittal $R_s = 17{,}5$ mm, rayon de courbure tangentiel $R_t = 1433$ mm). Il a été conçu pour éloigner au maximum l'échantillon à sonder de la source bétatron (grand rayon de courbure tangentiel), cela pour trois objectifs. Le premier est de diminuer l'effet des photons X durs créés lors de la production du rayonnement bétatron, qui provoquent des points chauds sur la caméra. En éloignant la source, on diminue le nombre de ces photons qui vont interagir avec la caméra. Le deuxième objectif est l'obtention d'une tache de rayonnement X aussi petite que possible dans le plan de l'échantillon pour sonder une zone aussi homogène que possible. Le dernier est de diminuer l'intensité du faisceau laser rémanent (divergent) ayant produit le bétatron sur le miroir et le filtre en aluminium, placé après celui-ci. Ce filtre d'aluminium de 390 nm d'épaisseur, placé en sortie du miroir toroïdal de refocalisation du rayonnement bétatron, réfléchit le rayonnement laser résiduel après la production des rayons X. Il permet de protéger l'échantillon de cuivre, le cristal, et la caméra CCD d'un rayonnement laser très intense risquant d'endommager le matériel. Il coupe également les rayons X de basse énergie (transmission $< 10\%$ pour $E \lesssim 320$ eV), et possède une transmission théorique [b] d'environ 86% entre 925 et 955 eV. La réponse spectrale du miroir est donnée en figure 2.8. Elle est constante à 59% dans notre gamme énergétique d'intérêt entre 900 eV et 1000 eV, et chute grandement au delà de 2 keV (5% à 2,2 keV et 0,5% à 5 keV, données du CXRO).

Sonde X dans le plan de l'échantillon

La taille des impulsions bétatron focalisées après le miroir torique a été déterminée dans le plan de l'échantillon grâce à deux méthodes. La première est une mesure directe de la tache du rayonnement X. En tirant à énergie laser réduite, la tache des rayons X est imagée directement sur la caméra CCD (figure 2.9a) placée dans le plan de l'échantillon. Connaissant la taille réelle

b. Calculée à partir du site web du CXRO.

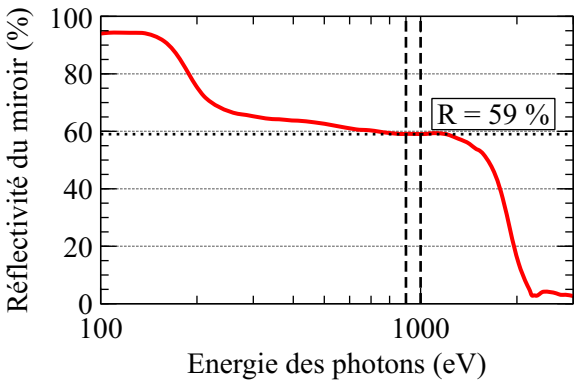

FIG. 2.8 – Réflectivité d'un miroir d'or à 2° d'incidence en fonction de l'énergie des photons incidents. Données issues du site web du CXRO.

des pixels de la caméra utilisée (modèle ROPER MTE-2048, 1 pixel = 13,5 μm), des coupes projetées sur les deux axes de l'image, ajustées par une fonction gaussienne (figures 2.9b et 2.9c) nous donnent la largeur à mi-hauteur de la tache dans les deux directions du plan de l'échantillon qui sont :

$$\mathrm{FWHM_X} = [114 \pm 3] \ \mu\mathrm{m}$$
$$\mathrm{FWHM_Y} = [75 \pm 3] \ \mu\mathrm{m}$$

Les incertitudes sont ici liées à l'ajustement de la fonction gaussienne sur un unique tir, qui servait principalement à visualiser l'aspect de la tache bétatron. Une éventuelle fluctuation de la taille de la sonde tir à tir n'est donc pas prise en compte ici, mais elle l'est avec la méthode suivante.

La seconde méthode pour déterminer la taille du faisceau X dans le plan de l'échantillon est

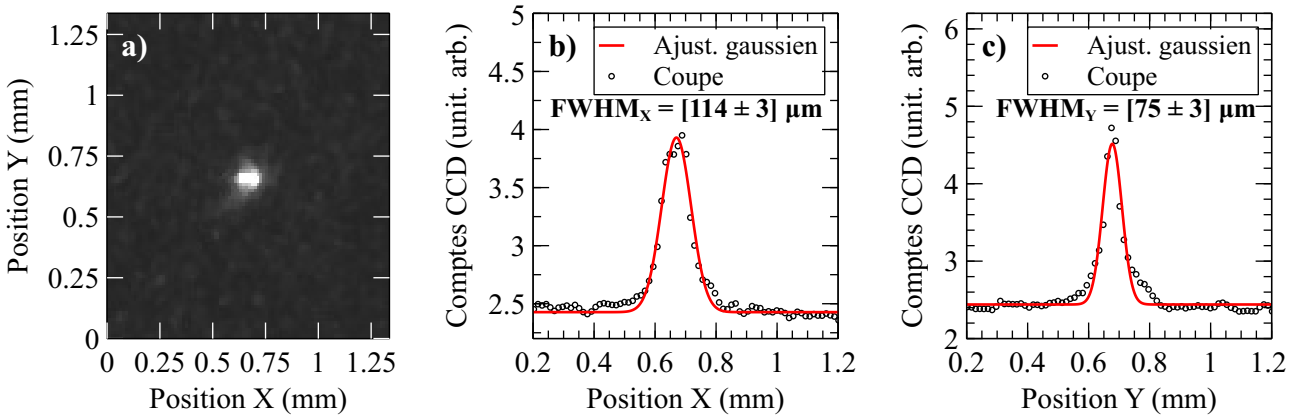

FIG. 2.9 – **a)** Image de la tache du rayonnement bétatron dans le plan de l'échantillon. Coupes de l'image a) projetée sur l'axe X horizontal (**b**) et l'axe Y vertical (**c**), avec ajustement gaussien des données pour déterminer la largeur spatiale à mi-hauteur (FWHM) de l'impulsion.

l'observation de l'extinction du signal reçu par la caméra du spectromètre X. Cette méthode est utilisée lorsque tout le dispositif est en place et ne peut plus être modifié sans perte de temps conséquente. Lorsque le faisceau bétatron est initialement aligné au centre du trou du porte-échantillons, on vient balayer les positions de ce support en latéral (X) et en vertical (Y), et on mesure l'extinction progressive du signal (son intégrale) sur la caméra du spectromètre. Le faisceau étant interrompu par le porte-échantillons, on peut déterminer la largeur à mi-hauteur du faisceau en analysant la courbe donnant la valeur du signal intégré en fonction de la position

du porte-échantillons, grâce à deux fonctions erreur normalisées, suivant que le front du signal soit montant (eq. (2.8a)) ou descendant (eq. (2.8b)). Ces fonctions sont caractéristiques de la convolution d'un signal gaussien d'écart type σ avec un bord franc en x_0 (fonction type Heavyside).

$$\varepsilon_+(x) = \frac{1}{2}\left[1 + \mathrm{erf}\left(\frac{x - x_{0,+}}{\sigma_+\sqrt{2}}\right)\right] \tag{2.8a}$$

$$\varepsilon_-(x) = \frac{1}{2}\left[1 - \mathrm{erf}\left(\frac{x - x_{0,-}}{\sigma_-\sqrt{2}}\right)\right] \tag{2.8b}$$

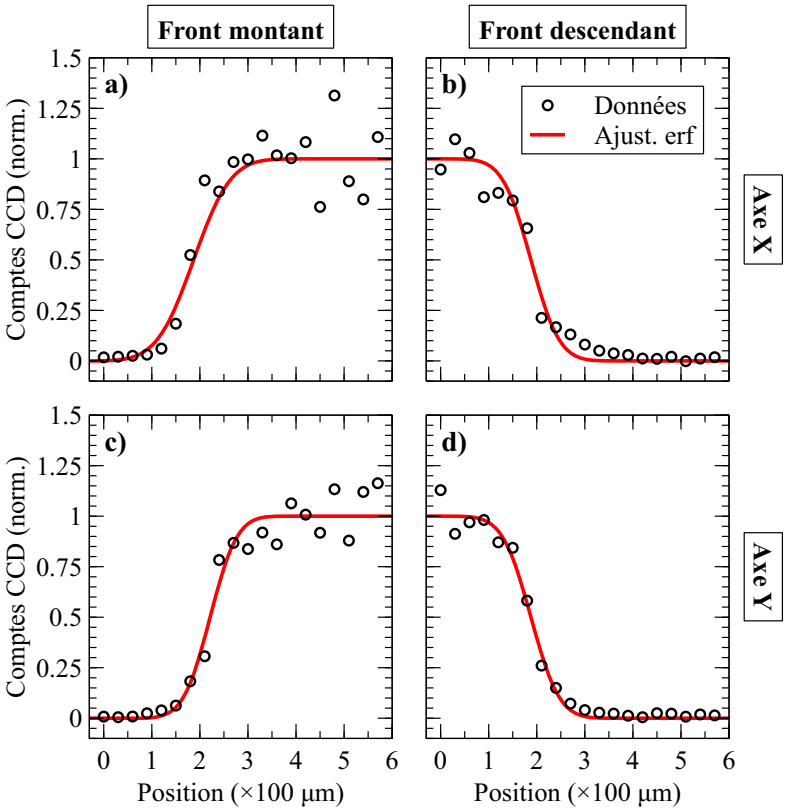

FIG. 2.10 – Détermination de la taille de la tache X du faisceau bétatron en quantifiant l'extinction du signal passant par le trou central du porte-échantillons. Mesure du signal et ajustement par une fonction erreur en front montant **a)** et en front descendant **b)** selon l'axe X (horizontal). Mesure du signal et ajustement par une fonction erreur en front montant **c)** et en front descendant **d)** selon l'axe Y (vertical).

Les données ont été acquises pour un pas moteur de 30 μm et ajustées selon les équations (2.8), et sont représentées sur les graphiques de la figure 2.10. Chaque point de donnée correspond à un tir indépendant des autres. Les largeurs à mi-hauteur déterminées avec les écarts-types des ajustements réalisées sont :

$$\mathrm{FWHM}_{x,\mathrm{erf}} = [112 \pm 24]\ \mu\mathrm{m}$$
$$\mathrm{FWHM}_{y,\mathrm{erf}} = [108 \pm 18]\ \mu\mathrm{m}$$

On remarque la concordance des méthodes aux incertitudes près quant à la taille de la tache du faisceau bétatron selon l'axe X, mais pas selon l'axe Y malgré un ordre de grandeur cohérent. L'écart observé peut venir du fait que l'imagerie directe du faisceau X ne correspond qu'à un seul tir tandis que la méthode par extinction du faisceau implique plusieurs tirs indépendants. De

plus, l'alignement de la caméra CCD dans le plan de l'échantillon pouvait être imparfait, et donc les incertitudes des largeurs à mi-hauteur par les ajustements gaussiens sous-estimées. On retient finalement une borne supérieure large des résultats ci-dessus comme diamètre caractéristique de la tache des rayons X dans le plan, à savoir ~ 150 μm.

Résolution temporelle

La résolution temporelle est un aspect central dans notre expérience. Plusieurs facteurs limitants et indépendants ont été identifiés.

Le premier est géométrique, et correspond au fait que le faisceau de chauffage, arrivant avec un angle de 2,2° sur l'échantillon, va chauffer une extrémité de la zone sondée avant l'extrémité opposée. En effet pour un faisceau de chauffage arrivant sur l'échantillon avec un angle α, les deux extrémités d'une zone de diamètre d sont chauffées avec un décalage temporel $\Delta t_{geo} = d\sin(\alpha)/c$ avec c la célérité de la lumière. Dans nos conditions, ce décalage est $\Delta t_{geo} = 20$ fs.

Le deuxième facteur limitant est la durée d'une impulsion bétatron en elle même, estimée à $\Delta t_X \sim 10$ fs par simulation PIC (pour *Particle In Cell* en anglais), mais n'a jamais été mesurée. On l'estime inférieure à $[75 \pm 25]$ fs d'après les données exposées dans la réf. [47].

Le troisième est l'incertitude sur la position de la ligne à retard gérant le décalage temporel entre les impulsions pompe et sonde de $\delta_{lar} = 1$ μm, correspondant à une incertitude sur le temps de trajet des impulsions $\delta t_{lar} = 2\delta_{lar}/c = 7$ fs.

Le dernier est la durée des impulsions de chauffage de $\Delta t_{ch} = 30$ fs à mi-hauteur, qui ne va pas contribuer directement à la résolution temporelle, mais va limiter le temps de montée en température le plus court que l'on puisse observer Δt_{obs}. Cette durée est plus courte que le temps pour chauffer l'échantillon de manière homogène, même dans le cas le plus rapide du chauffage balistique (100 fs).

La résolution temporelle δ_t de notre dispositif est alors la somme quadratique des trois premières contributions indépendantes $\delta_t = \sqrt{\delta t_{geo}^2 + \delta t_x^2 + \delta t_{lar}^2} = 24$ fs, dominée par le terme géométrique. Le temps de montée minimum observable Δt_{obs} est cette résolution, à laquelle la contribution des impulsions de chauffage est ajoutée $\Delta t = \sqrt{\delta t_{geo}^2 + \delta t_x^2 + \delta t_{lar}^2 + \Delta t_{ch}^2} \approx 40$ fs.

Spectrométrie X

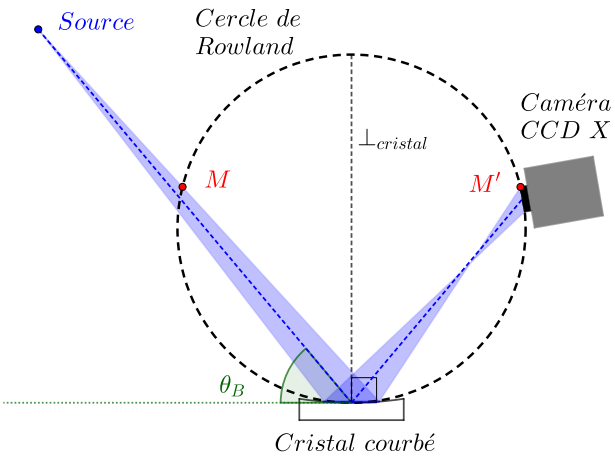

FIG. 2.11 – Représentation schématique d'un spectromètre X en réflexion en configuration de Johann.

Les impulsions X, une fois passées au travers de l'échantillon, se dirigent vers le spectromètre composé d'un cristal toroïdal de RbAP (rayon de courbure sagittal $R_s = 85$ mm, rayon de

courbure tangentiel R_t = 200 mm, paramètre 2d = 2,6121 nm) et d'une caméra CCD X (ROPER MTE-1300B) en configuration de Johann [175] schématisée sur la figure 2.11. Elle consiste à utiliser des cristaux courbés, afin que le couple cristal / CCD puisse être placé sur le cercle de Rowland dont le rayon correspond à la moitié du rayon de courbure du cristal. Cela implique que tous les rayons lumineux issus de la source et passant par le point M sur le cercle de Rowland seront imagés par réflexion sur le cristal en un unique point M′, symétrique de M sur ce même cercle par rapport à la normale du cristal. Cela permet d'affranchir — en théorie — la résolution spectrale du dispositif de la taille de la source X, la résolution ne dépendant plus que des caractéristiques du cristal et de la caméra utilisés. Le rayon lumineux est réfléchi par le cristal avec un angle θ qui est relié à l'énergie des photons par la relation de Bragg, permettant de mesurer le spectre du rayonnement incident sur la caméra. En d'autres termes, à un angle de diffraction correspond une unique énergie sur la caméra située sur le cercle de Rowland (point M′). La résolution spectrale obtenue lors des précédentes expériences a été estimée à ~ 1 eV [22] sachant que le spectromètre utilisé pour ce travail et les conditions géométriques du dispositif sont rigoureusement identiques.

Durant ce travail, une intensité intégrée maximale de $[78 \pm 1]$ ph/eV/tir a été mesurée sur la caméra CCD proche du seuil L_3 lors d'une série de 100 tirs de référence sans échantillon. Pour remonter au flux de rayons X incident sur l'échantillon, il faut tenir compte de plusieurs coefficients :

- QE = 95% : l'efficacité quantique de la CCD ou probabilité de détection d'un photon dans la gamme [900 ; 1000] eV (voir figure 2.13) ;
- T_{ccd} = 78% : transmission à 935 eV du filtre de protection devant la dalle de la caméra CCD, composé de 500 nm d'aluminium et 100 nm de parylène-N (C_8H_8) ;
- R_c/ω_β = 1% : seulement une partie du rayonnement bétatron est réfléchie le cristal. Dans le plan sagittal du cristal, l'intégralité du rayonnement est collectée. En revanche dans le plan tangentiel, le cristal est caractérisé par un angle de collection effectif donné par la réflectivité intégrée de sa courbe de balancement (ou *rocking curve* en anglais). C'est une courbe donnant l'intensité réfléchie par le cristal en fonction de l'angle sous lequel il est éclairé (voir la courbe illustrative en figure 2.12 et la réf. [176]). Pour notre gamme d'énergie de travail, la réflectivité intégrée de notre cristal est $R_c \approx 10^{-4}$ rad d'après la réf. [177]. L'angle d'émission du bétatron ω_β étant de 10^{-2} rad dans le plan tangentiel, 1% du rayonnement incident sur le cristal est réfléchi ;
- $T_{Al}(E)$: le spectre en transmission du filtre d'aluminium de 390 nm placé juste après le miroir de refocalisation. Ce spectre est représenté en figure 2.13.

On souhaite estimer le flux de rayons X incident et absorbé par l'échantillon de cuivre, afin de vérifier si cela peut apporter une énergie significative aux électrons, et donc perturber nos mesures de températures ultérieures. Au niveau du flanc L_3, en utilisant les données énumérées plus haut, le nombre de photons X incidents sur l'échantillon est estimé à $I_x = 1{,}0 \times 10^4$ ph/eV/tir. Pour connaître la fluence des rayons X sur l'échantillon, le flux intégré spectralement est nécessaire ici, il faut donc le calculer à partir de la taille du faisceau de rayons X dans le plan de l'échantillon, du nombre de photons détectés sur la caméra à une énergie donnée, de la réponse en réflexion du miroir torique et du spectre en émission du rayonnement bétatron (à partir des données de [47]). Ces spectres, normalisés à 933 eV, sont représentés en figure 2.14a. En utilisant le nombre de photons incidents de référence I_x déterminé plus haut, le produit des réponses spectrales de la figure 2.14a, et le spectre en transmission du filtre d'aluminium de la figure 2.13b, on peut ainsi estimer le flux de photons X incident sur l'échantillon pour chaque canal d'énergie comme représenté sur la figure 2.14b. En connaissant le spectre d'absorption

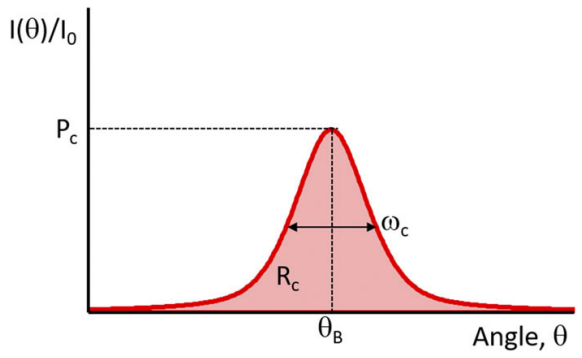

FIG. 2.12 – Illustration de la courbe de balancement (ou *rocking curve*) d'un cristal, autour de l'angle de Bragg θ_B, et calculée pour une énergie de photon. Un angle donné correspond à une énergie d'après la loi de Bragg, la largeur à mi-hauteur de la *rocking curve* ω_c caractérise la bande passante spectrale du cristal, assimilable à un angle effectif de collection. La réflectivité intégrée R_c est ici l'aire sous la courbe de balancement, exprimée en radian. Figure issue de la réf. [176].

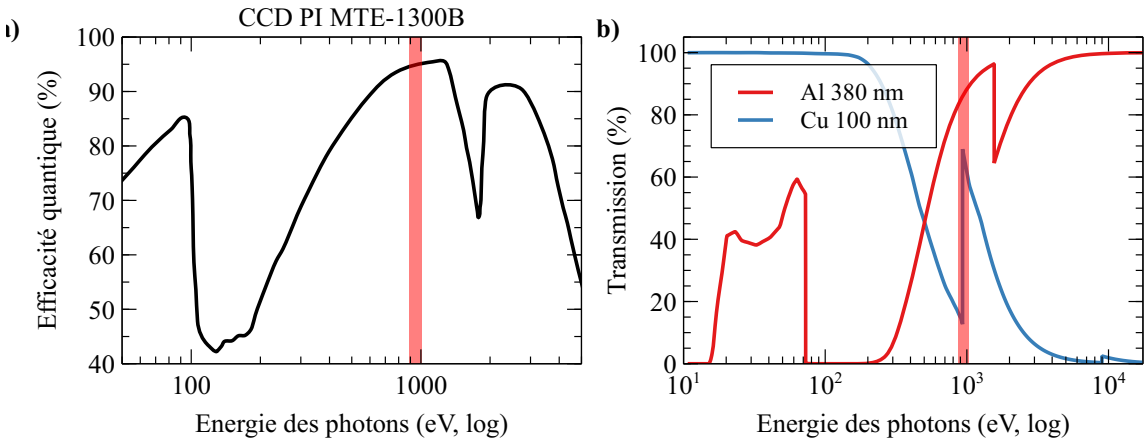

FIG. 2.13 – **a)** Efficacité quantique QE en % de la caméra CCD X *ROPER MTE-1300B*. Dans la gamme [900 ; 1000] eV elle varie linéairement de 94,3% à 94,9% (données constructeur). **b)** Spectre en transmission du filtre d'aluminium de 390 nm d'épaisseur sur la gamme spectrale complète du rayonnement bétatron (en rouge) et le spectre en absorption de 100 nm de cuivre (en bleu). Dans la gamme [900 ; 1000] eV la transmission du filtre d'aluminium varie linéairement de 84,6% à 88,2% (données du CXRO).

du cuivre (représenté sur la figure 2.13b, on peut aussi estimer le spectre absorbé pour un échantillon de 100 nm de cuivre. En transformant le nombre de photons incident par canal d'énergie (ph/eV) en énergie incidente (J/eV), puis en intégrant spectralement ces données, on en déduit que l'énergie du faisceau X incident sur l'échantillon par tir est de 3,4 nJ/tir, soit $E_x \approx 1{,}0$ nJ/tir d'énergie absorbée par le cuivre. Les fluences correspondantes sont respectivement 19 μJ/cm^2/tir et 6 μJ/cm^2/tir. Á titre de comparaison, le seuil d'ablation du cuivre pour un laser de 70 fs a été mesuré à 18 mJ/cm^2 [178]. En outre, l'augmentation de la température électronique due à l'absorption du rayonnement X peut être estimée par la relation $\Delta T_e \approx E_x/V_{cu}/C_e = 18$ K avec $V_{cu} = (\pi \times 75 \times 75 \times 0{,}100) \times 10^{-18} = 1{,}77 \times 10^{-15}$ m^3 le volume de cuivre sondé, et $C_e = 31{,}53$ kJ/m^3/K la capacité thermique électronique du cuivre froid [75]. Cette augmentation est négligeable devant les températures atteintes grâce au chauffage par laser (quelques eV).

Les spectres XANES exhibent des motifs pouvant être d'amplitude relativement faible devant l'amplitude des seuils d'absorption. Le rapport signal sur bruit est alors un aspect pri-

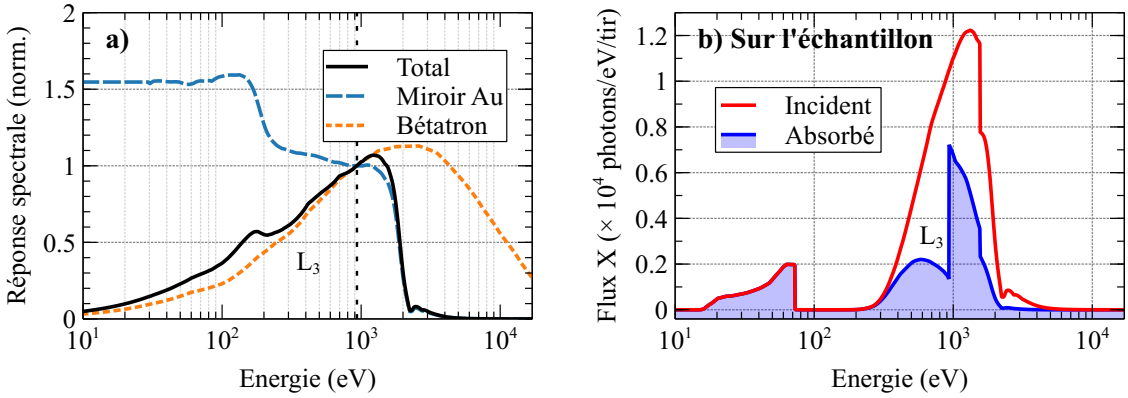

FIG. 2.14 – **a)** Réponses spectrales du miroir torique en or et du rayonnement bétatron (données issues de [47]) normalisées à 933 eV. Le produit des deux réponse (« Total ») est aussi représenté. **b)** Spectre du nombre de photons incidents sur échantillon déduit de la courbe « Total » de **a)**, du spectre en transmission du filtre d'aluminium de la figure 2.13b, et du nombre de photons X incidents sur l'échantillon au niveau du flanc L_3 $I_x = 4{,}2 \times 10^4$ ph/eV/tir (en rouge) et spectre absorbé par 100 nm de cuivre (bleu).

mordial de la spectroscopie XANES. Les différentes sources de bruit lors de l'acquisition des spectres sont listées ci-dessous.

La première, qui est la moins problématique, est le bruit électronique de la caméra CCD. Ce type de bruit est en général caractérisé par une distribution gaussienne. Si la valeur moyenne peut être soustraite sur toute une image facilement, l'écart-type de la distribution est lui plus délicat à réduire, le refroidissement du capteur CCD est en général la seule solution. Dans notre cas, la température de consigne du capteur était de -20°C, la distribution du bruit de fond obtenu est donnée en figure 2.15b. Cela correspond à une amplitude RMS [c] du bruit électronique d'environ 10 ADU (pour *Analog Digital Unit*), un photon X étant en général caractérisé par des valeurs de plus de 100 ADU selon son énergie.

La deuxième et principale source d'incertitude sur le signal mesuré est liée à la statistique de comptage des photons sur la caméra CCD comme rappelé au 2.2.1. C'est une source intrinsèque dont on ne peut se débarrasser par des moyens physiques, la seule manière de la réduire est d'enregistrer un grand nombre d'évènements. Il est donc nécessaire d'accumuler beaucoup de tirs pour obtenir une statistique satisfaisante pour atteindre la précision souhaitée comme expliqué plus haut (section 2.2.1, Dimensionnement des échantillons).

La dernière source de bruit provoque ce qu'on appelle les « points chauds » sur les images. Puisque la source bétatron produit des électrons relativistes, des rayons X de très haute énergie (appelés « X durs ») sont détectés sur la caméra CCD sous la forme de points très intenses, aléatoires et localisés. Une distribution statistique d'une zone isolée de la caméra sujette à ce rayonnement X dur est représentée en figure 2.15a. On y constate que la valeur du signal associé à un photon X dur peut aller de quelques centaines de comptes jusqu'à même faire saturer les pixels de la caméra. Ces « points chauds » peuvent poser problème lors de l'analyse des coupes des signaux, et donner des pics sur-intenses qui vont fausser la production des spectres d'absorption. C'est la raison pour laquelle la caméra a été éloignée le plus possible de la source bétatron. De plus, un blindage en murs de plomb a été mis en place à plusieurs endroits du dispositif (voir le schéma en figure 2.2) afin d'atténuer ces particules énergétiques,

c. Signifie *Root Mean Squared* plutôt que *Royal Miniature Society*

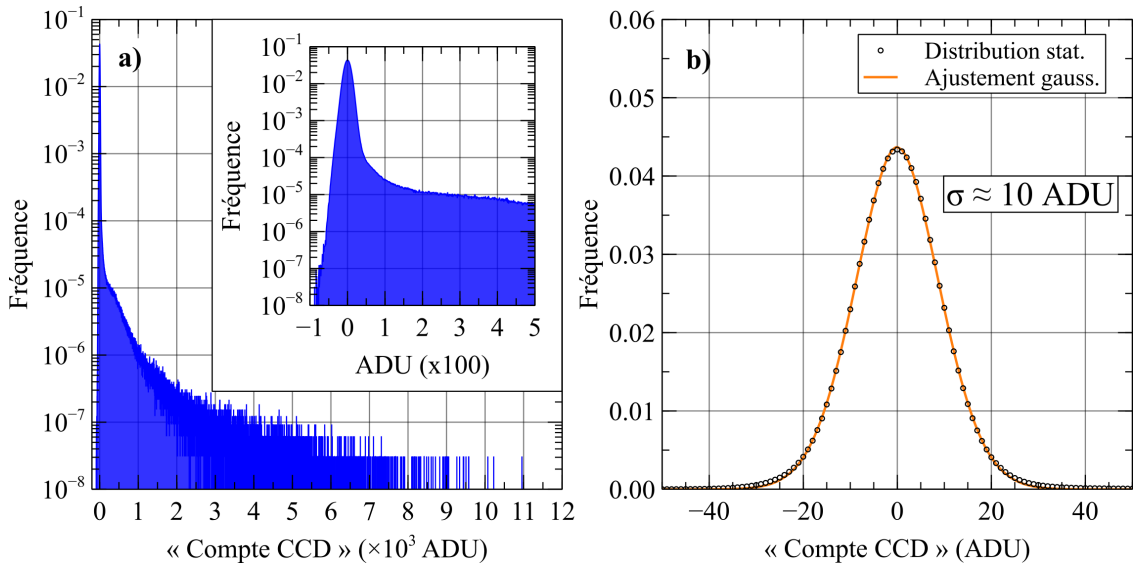

FIG. 2.15 – **a)** Distribution statistique du bruit sur la caméra CCD, relevée sur 2700 tirs de référence représentée en échelle logarithmique pour l'axe des ordonnées. Un agrandissement autour de zéro est représenté dans l'encart. **b)** Même distribution statistique en échelle linéaire avec un ajustement gaussien des données.

et une plaque de plomb de 5 mm d'épaisseur enveloppe également la caméra CCD directement. Un traitement numérique utilisant des filtres peut être utilisé pour réduire leur effet, comme expliqué plus loin.

2.2.3 Superposition spatiale et synchronisation temporelle des impulsions

Un contrôle précis de la superposition spatiale est nécessaire lors de l'expérience afin de s'assurer de sonder une zone effectivement chauffée par l'impulsion pompe. La synchronisation temporelle des impulsions pompe et sonde est également primordiale pour connaître leur délai relatif avec une précision au moins aussi fine que la résolution temporelle de 25 fs.

Une caméra CCD imageant le plan de l'échantillon a été installée sur un support motorisé derrière le porte-échantillons. En utilisant le trou central du porte-échantillons comme référence, nous avons vérifié l'alignement des faisceaux pompe et sonde après chaque installation d'un nouvel échantillon. Premièrement en déplaçant le porte-échantillons grâce au support motorisé, on réalise un scan latéral et vertical du trou avec les rayons X afin de déterminer la position centrale du trou à quelques μm près. On aligne alors le centre du trou avec les impulsions X, qui ne bougent jamais lors de l'expérience. Ensuite, on image sur une caméra les impulsions de chauffage à énergie laser réduite, pour venir les centrer sur le trou en ajustant le miroir sphérique qui est motorisé (voir l'image du faisceau de chauffage en figure 2.6a). Les deux impulsions laser et bétatron sont alors superposées spatialement.

Il faut également synchroniser temporellement les impulsions pour bien connaître leur délai relatif. Pour ce faire, nous faisons interférer les deux impulsions P_1 et P_2 (issues du même faisceau initial) à énergie laser réduite au niveau du trou du porte-échantillons que l'on vient d'aligner précisément (une synchronisation préliminaire est réalisée en estimant grossièrement la différence de chemin optique entre les deux impulsions). On suppose que les impulsions laser de P_1 et les impulsions bétatron sont synchrones après le miroir torique en or. En réalité, des simulations PIC montrent que le paquet d'électron est décalé de quelques dizaines de femto-

secondes par rapport au pic de l'impulsion laser [124]. Le filtre d'aluminium après le miroir torique est retiré, puis on vient balayer finement les positions de la ligne à retard de la salle d'expérience afin d'observer des franges d'interférence sur la caméra d'imagerie, imageant le plan de la cible. Les franges d'interférence existent sur une plage temporelle de quelques dizaines de femtosecondes lorsque les deux impulsions se recouvrent temporellement, et sont plus contrastées lorsque les deux impulsions sont parfaitement synchronisées. En pratique on détermine les deux positions extrêmes pour lesquelles les franges cessent d'être observables, le « zéro » étant à mi-chemin entre ces positions. L'erreur commise avec une telle méthode a été estimée à environ 50 fs, correspondant à une incertitude de 5 μm sur chaque position extrême d'extinction des franges.

2.3 Acquisition, traitement et analyse des données

2.3.1 Système d'acquisition automatisé

Les intensités laser mises en jeu pour produire le rayonnement bétatron sont telles que tous les trajets optiques doivent se faire sous vide secondaire ($< 10^{-6}$ mbar). A ce titre, le temps de pompage est de plusieurs dizaines de minutes. Beaucoup de systèmes à l'intérieur des enceintes expérimentales sont motorisés et contrôlables à distance pour trois raisons principales. Les opérations manuelles sont impossibles sous vide, le risque radiologique lié à l'utilisation de sources X ne permet aucune présence humaine dans la salle d'expérience lors des tirs, et l'économie du temps de pompage au plus possible.

La zone de l'échantillon chauffé par le laser de pompe étant détruite lors d'un tir, il est nécessaire de déplacer l'échantillon entre chaque tir sur une zone intacte. Le porte-échantillons a pour cela été monté sur un système motorisé sur trois axes. Le programme d'acquisition a complètement été automatisé afin de permettre une accumulation facile et rapide d'un grand nombre de tirs, tout en minimisant les erreurs humaines. Il fonctionne sur une boucle de N tirs par série :

- la zone du premier tir est définie manuellement (identique sur chaque échantillon), lorsque la séquence est activée le programme déclenche la caméra CCD X (100 ms d'exposition) et lance un tir ;
- l'image acquise sur la CCD est lue ($\sim$ 100 ms) et stockée en mémoire du programme de contrôle de la caméra jusqu'à la fin de la série. En parallèle, le programme de tir va déplacer le support d'échantillon pour aligner l'échantillon sur une nouvelle zone intacte, définie automatiquement en fonction de la région utilisable de l'échantillon et d'un pas de 1 mm entre chaque zone ;
- une nouvelle séquence de tir / enregistrement d'image / déplacement de l'échantillon est réalisée, et ce jusqu'à atteindre les N tirs programmés.

Ce processus d'acquisition limite le taux de répétition des tirs laser à 0,2 Hz, afin de laisser le temps au système de pompage de rétablir un vide satisfaisant suite à l'injection du jet de gaz pour la production du rayonnement bétatron. Le délai de cinq secondes entre chaque tir est alors largement suffisant pour que la caméra termine son processus d'acquisition et qu'une zone intacte de l'échantillon soit alignée avec la prochaine impulsion pompe.

Lorsque la série de N tirs est terminée, on enregistre l'empilement des N images réalisées dans un même fichier de données. Cette série de N tirs va permettre de déterminer le spectre

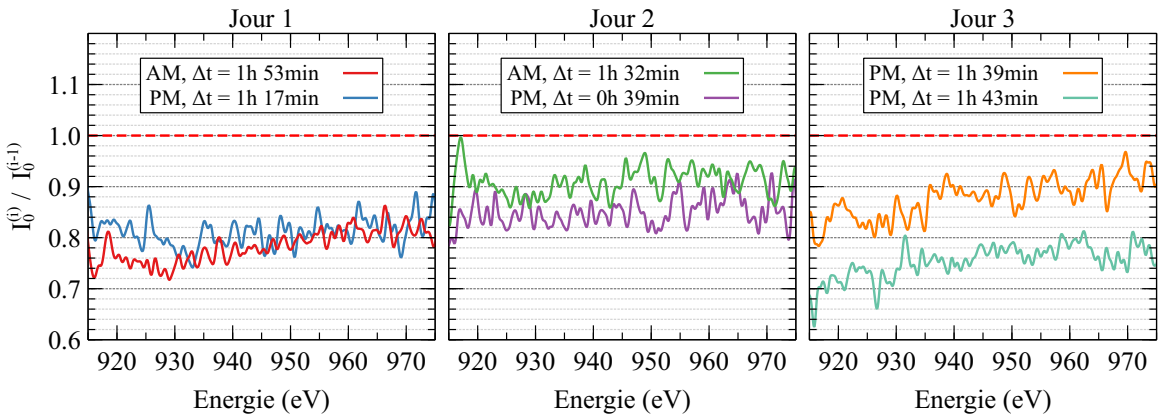

FIG. 2.16 – Fluctuation du spectre de référence pour plusieurs séries de 100 tirs sans échantillon, séparées d'autres séries avec échantillon (entre une et trois séries entre chaque), sur trois jours consécutifs. Les courbes représentent le rapport entre la série de référence i et la série de référence i − 1. La période de la journée (matin = AM, après-midi = PM) et le délai entre les deux séries de référence utilisées pour chaque courbe sont indiqués dans la légende.

du rayonnement bétatron après le passage par le miroir torique, le filtre d'aluminium, l'échantillon sondé, le cristal, le filtre devant la caméra CCD, et après détection par le capteur de la CCD. Sachant que l'on souhaite connaître le spectre d'absorption du cuivre uniquement, il faut s'affranchir de toutes les contributions qui vont modifier le spectre du rayonnement bétatron entre l'échantillon et la mesure du signal sur la caméra (tous les éléments cités dans la phrase précédente). Pour cela, il faut mesurer le spectre bétatron sans échantillon entre chaque série avec un échantillon, dans les mêmes conditions d'acquisition. On utilise pour cela une fenêtre vide dans le porte-échantillons au travers de laquelle le spectre incident passe sans être modifié (voir le schéma de la figure 2.3). Cette méthode implique que le rayonnement bétatron incident soit stable spectralement d'une série à l'autre (risque de distorsion des spectres). La stabilité en amplitude globale du spectre incident n'est pas limitante, puisqu'on travaille avec des spectres XANES normalisés (voir plus loin). On illustre la stabilité spectrale de la source sur la figure 2.16 en traçant le rapport entre un spectre de référence donné $I_0^{(i)}$ et le spectre de référence le précédent et le plus proche dans le temps $I_0^{(i-1)}$. Chaque spectre I_0 a subi des traitements numériques décrits plus loin, et correspond à une série de 100 tirs (séparés d'une ou plusieurs séries de 100 tirs sur du cuivre), au début, au milieu, et à la fin de l'expérience. On constate que les rapports sont assez plats, signe que la forme du spectre est assez stable entre les séries. Une pente résiduelle peut être présente, que l'on peut corriger en considérant que les spectres XANES doivent être plutôt plats avant et après le flanc L_3. D'autre part les ratios sont le plus souvent < 1, montrant une diminution progressive de l'émissivité de la source X avec le temps, notamment à cause d'une usure des optiques (voir plus loin).

Une image brute caractéristique obtenue sur la caméra CCD est représentée sur la figure 2.17a. Le signal d'intérêt est centré dans une zone de 200×400 pixels. On peut constater sur cette image les nombreux « points chauds » qui en parsèment le fond, malgré le blindage physique mis en place. Cette contribution parasite fortement le spectre mesuré, issu d'une coupe dans une zone autour du signal d'intérêt (traits pointillés sur la figure 2.17a) comme l'atteste la coupe réalisée sur l'image brute en figure 2.17b. On constate sur ce graphe que le bruit sur le signal issu d'un tir unique est important. Afin d'augmenter le rapport signal sur bruit, une accumulation de 100 tirs par série a été jugée satisfaisante par le passé, et vérifiée statistiquement (voir section 2.3.3). La forme du spectre est principalement due au cristal de

RbAP. Les marches à gauche (pixel 100) et à droite (pixel 360) du signal correspondent aux bords physiques du cristal, et les motifs dans le spectre (davantage visibles en figure 2.19c) sont dus à des imperfections de la surface du cristal. Cela ne pose pas de problème particulier pour obtenir des spectres XANES, car ces motifs sont systématiques et n'influencent donc pas le spectre XANES final. Utilisant un spectre avec échantillon I et son spectre de référence I_0 issus de N tirs chacuns, le spectre XANES associé est alors calculé avec la relation (2.3) ($A = \ln I_0/I$). Un spectre XANES issu d'une série de 100 images avec échantillon plus 100 images de référence est en moyenne produit nominalement toutes les 30 min en comptant le remplacement des échantillons dans la station expérimentale et la procédure de vérification de l'alignement. Cela peut être plus lent en pratique en fonction des imprévus.

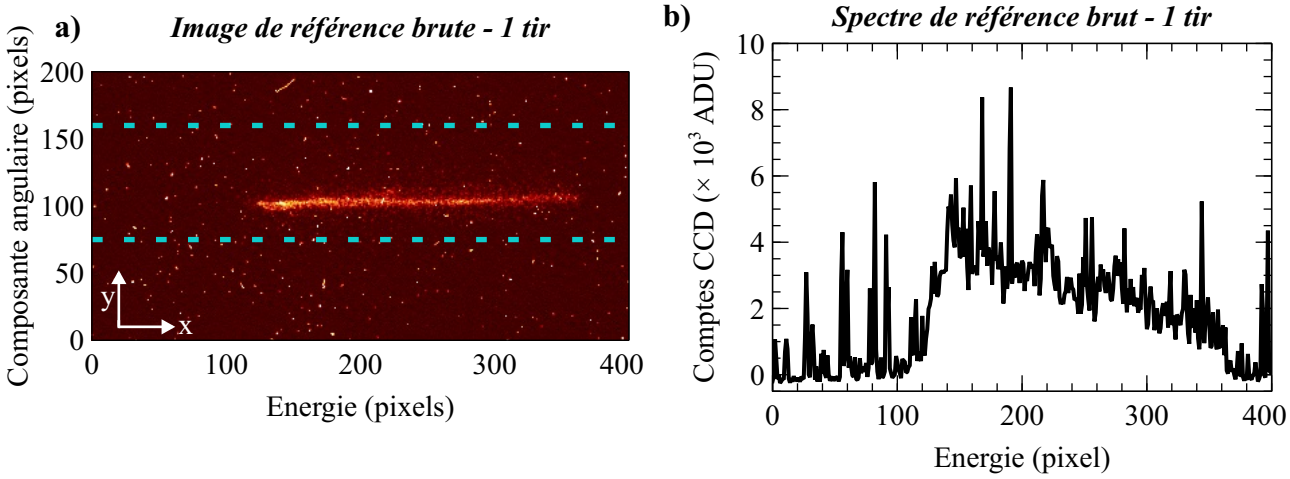

FIG. 2.17 – **a)** Image brute mesurée par la caméra CCD issue d'un tir unique. **b)** Spectre issu de la coupe de l'image a) dans la zone délimitée par les traits pointillés bleus clairs.

2.3.2 Traitements numériques systématiques

Afin d'obtenir des spectres XANES exploitables à partir des séries d'images brutes, une succession de traitements numériques est nécessaire pour augmenter le rapport signal sur bruit des données. Tous les traitements qui vont suivre ont été réalisés grâce à un programme développé en Python par mes soins. La description des effets spécifiques des filtres numériques est présentée en annexe B.

Filtres numériques

Chaque série de 100 images est importée individuellement par le programme d'analyse. Une telle série peut être vue comme un empilement (3D) de 100 images 2D comme celle présentée en figure 2.18a. L'utilité principale des filtres numériques est d'éliminer les « points chauds » des images en détériorant le moins possible le signal bétatron utile. La nature stochastique de ces points chauds, combinée au grand nombre d'images composant une série est utilisée pour filtrer cette contribution au bruit. En appliquant un filtre médian dans la direction de l'empilement des images (axe z), il est alors possible d'éliminer les points chauds des images en ne détériorant pas sensiblement le signal utile. Les séries ont ainsi été filtrées en utilisant tout d'abord un filtre médian sur 5 images (un filtre de taille (1,1,5) selon (x,y,z) sur la figure 2.18). Un filtre gaussien est également appliqué sur chaque image 2D selon la composante spectrale (axe x) des images, d'écart-type 1 pixel, soit $\sim 0{,}75$ eV à mi-hauteur, ce qui ne détériore pas trop notre résolution spectrale expérimentale. On passe d'une résolution purement instrumentale de

1 eV à une résolution après le filtre de $\sqrt{1^2 + 0{,}75^2} = 1{,}25$ eV (voir 2.3.3). Ces filtres ont été considérés optimaux suite à une analyse de leurs effets sur des images synthétiques, basées sur un spectre XANES de référence, comme décrit dans l'annexe B. Suite à l'application des deux filtres, on dispose d'une série d'images comme celle présentée sur la figure 2.18c, qui correspond à l'image brute de la figure 2.18b après l'application des filtres. Les images n'ont pas été filtrées dans la dimension spatiale (y) qui sera intégrée pour obtenir une coupe plus tard.

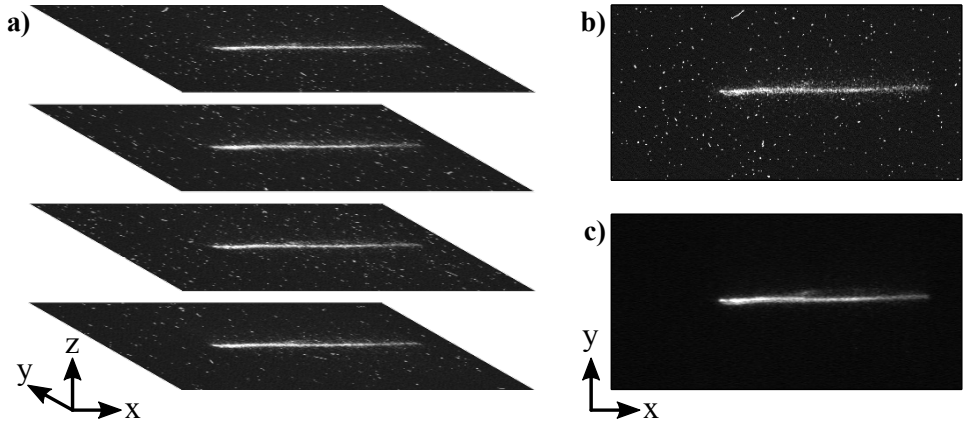

Fig. 2.18 – **a)** Empilement 3D (x,y,z) — (spectral, spatial, empilement) — d'images 2D (x,y) issues de la caméra CCD. **b)** Exemple d'une image brute d'une série de 100 images. **c)** Image b) après l'application des filtres médian de taille (1,1,5) puis gaussien de taille (1,0,0).

Chronologie des opérations numériques

L'application de filtres sur les images n'est pas le seul traitement numérique nécessaire pour obtenir des spectres XANES exploitables. Différentes opérations numériques sont réalisées sur les images avant d'obtenir un spectre utilisable, dans l'ordre :

1. importation des données et lecture des empilements d'images ;
2. application des filtres aux séries d'images comme décrit plus haut ;
3. intégration de la série dans la dimension de l'empilement pour donner une nouvelle image « somme » (figure 2.19a) correspondant à la somme des 100 images individuelles composant une série ;
4. soustraction du bruit de fond moyenné dans la zone allant des pixels 5 à 35 de la dimension spatiale (y). On s'assure que cette zone est en dehors du signal utile en traçant le profil spatial en figure 2.19b ;
5. intégration du signal utile dans la dimension spatiale au sein d'une zone d'intérêt (ROI pour *Region Of Interest*) délimitée par les traits pointillés fins sur la figure 2.19a (pixels 75 à 160) pour donner une coupe 1D correspondant au spectre mesuré par la caméra CCD (profil spectral représenté en figure 2.19c).

2.3.3 Analyse des données

Étalonnage spectral

L'étalonnage spectral est primordial ici, puisqu'il va non seulement être utilisé pour identifier précisément la zone du spectre sur laquelle réaliser la mesure du pré-seuil comme définie

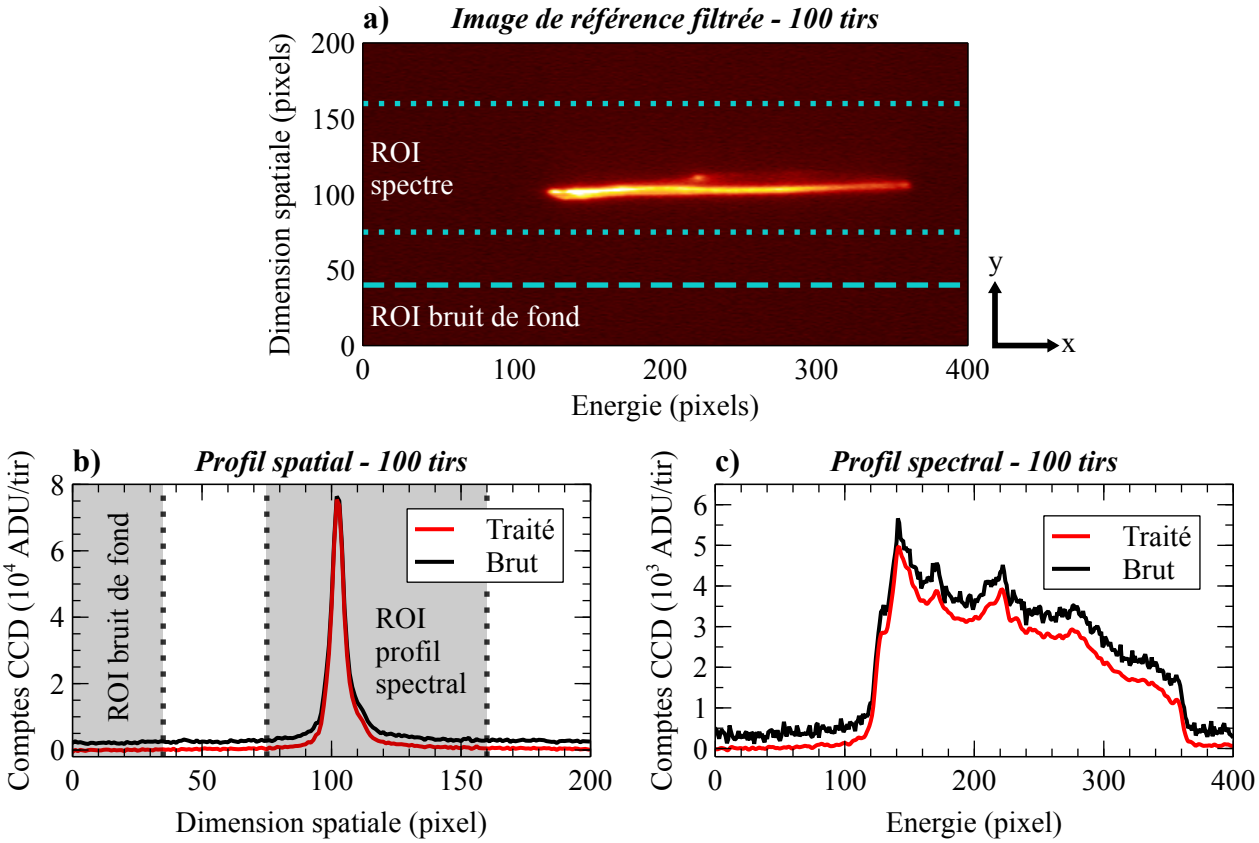

FIG. 2.19 – **a)** Image « somme », on délimite les zones d'intérêt (ROI) pour le calcul du profil spatial en traits pointillés, et pour le calcul du bruit de fond en traits tirés longs **b)** Profil du signal dans la dimension spatiale **c)** Profil du signal dans la dimension spectrale, intégré entre les pixels 75 et 160 selon la dimension spatiale.

dans la réf. [8], mais aussi pour convertir l'unité standard du signal de la caméra, des ADU – habituellement nommés « comptes » –, en nombre de photons réellement détectés par canal d'énergie. Sachant que la variation de l'angle de Bragg du cristal de RbAP est faible (pour un signal de 4,5 mm de large à ∼100 mm de distance, $2 \times \arctan(4{,}5/100) \approx 5$ °), la dispersion spectrale peut être approximée par un polynôme du premier ordre selon l'équation (2.9).

$$\mathrm{E(eV)} = \mathrm{E_0} + \mathrm{A} \times \mathrm{pix} \tag{2.9}$$

On utilise deux points d'étalonnage remarquable sur nos spectres pour déterminer les coefficients de cette équation : les flancs d'absorption $L_3 = 932{,}5$ eV et $L_2 = 952{,}5$ eV du cuivre qui sont visibles sur les spectres XANES. En utilisant un spectre moyenné sur 6 séries (600 tirs de référence plus 600 tirs avec échantillon) avec du cuivre non chauffé (séries « froides »), on obtient le spectre XANES représenté en figure 2.20.

Photométrie

Afin de convertir les ADU donnés par la caméra CCD en nombre de photons qu'elle a effectivement mesurés, on fait l'hypothèse que lorsqu'un photon X interagit avec un pixel de silicium, il y dépose toute son énergie. Un certain nombre de paires électron-trou sont alors créées en fonction de l'énergie du photon incident E_{ph}. Un facteur de conversion G relie ce nombre de paires électron-trou créées dans un pixel à la valeur en ADU et dépend du modèle de la caméra. Dans notre cas $G = 2$. Ainsi, en connaissant l'énergie à fournir pour créer une paire électron-trou dans le silicium $\Delta E_{Si} = 3{,}65$ eV, on peut transformer le nombre d'ADU mesuré par pixel en nombre de photons détectés par eV en utilisant le coefficient $1/A \equiv \partial\mathrm{pix}/\partial\mathrm{eV} \approx$

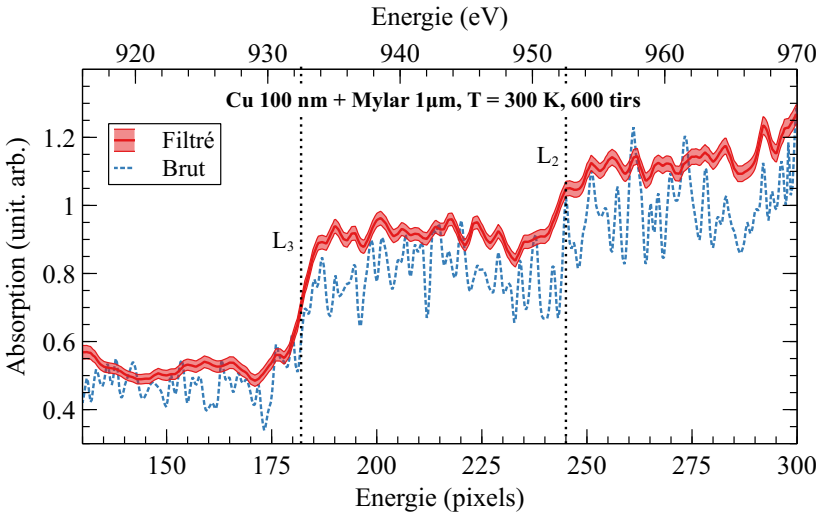

FIG. 2.20 – Spectre XANES moyen pour les échantillons de cuivre de 100 nm d'épaisseur (moyenne sur 600 tirs au total). Le spectre brut (sans filtres) est représenté en traits pointillés bleus, le spectre ayant subi un filtre médian sur 5 images puis un filtre gaussien d'écart-type 1 pixel est représenté par la courbe rouge. Les incertitudes liées à la statistique de comptage des photons sont représentés par la zone colorée autour de la courbe principale. Deux axes des abscisses sont reportés sur le graphe et correspondent à la dispersion spectrale en pixels (axe inférieur) issue de l'extraction brute des données de la caméra, et de la dispersion convertie en énergie de photon en eV avec l'équation (2.10) (axe supérieur).

3,15 pix/eV de la relation (2.9) selon la relation (2.10).

$$N_{ph/eV} = N_{ADU/pix} \times \frac{G \times \Delta E_{Si}}{E_{ph}} \times \frac{\partial pix}{\partial eV} \tag{2.10}$$

Fluctuations du spectre de référence

Outre l'acquisition de séries de référence entre chaque série avec échantillon, il est primordial d'étudier la stabilité tir à tir du spectre de référence puisqu'on travaille sur une accumulation de plusieurs tirs pour construire les spectres XANES. On considère deux types de fluctuations des spectres :

- la fluctuation globale du spectre tir après tir étudiée pour chaque canal d'énergie, qui est limitée par l'instabilité de la source bétatron en elle même, et peut être influencée par un trop grand nombre de points chauds. Cette fluctuation sur une série de 100 tirs bruts est représentée par la zone rouge de la figure 2.23 ;
- la variation de l'amplitude spectrale dans une zone assez plate et restreinte du spectre (zone hachurée de la figure 2.23), qui est liée aux différentes sources de bruit sur les images (points chauds, bruit électronique, statistique des photons).

On étudie statistiquement le spectre de référence sur une série de 100 tirs successifs, représenté sur le graphe de la figure 2.23, pour définir l'impact de chaque type de filtre sur ces deux types de fluctuations.

Le filtre médian appliqué dans la direction de l'empilement des images (z) enlève les points chauds. Il peut donc potentiellement améliorer à la fois la fluctuation tir à tir d'une série de plusieurs images et la variation spectrale dans une gamme d'énergie donnée. On étudie donc

statistiquement la fluctuation tir à tir des spectres au sein d'une zone relativement plate du signal autour du flanc L_3, de 933 eV à 938 eV sur la figure 2.21a. On mesure une fluctuation tir à tir d'une série brute (sans filtrage) d'environ 17% RMS par canal d'énergie. L'application du seul filtre médian permet de réduire cette fluctuation en éliminant une grande partie des points chauds des images, à 7,4% pour une fenêtre glissante de 5 images et stagne autour de 5% au delà d'une fenêtre de 9 images. L'application d'un tel filtre ne fait pas qu'éliminer les points chauds, mais tend à uniformiser les valeurs de toutes les images vers la valeur médiane. Avec la seule statistique de comptage des photons pour une valeur de 75 photons/eV/tir, on s'attend à une fluctuation tir à tir de l'ordre de $1/\sqrt{75} = 10\%$. Passer en dessous signifie qu'on altère la nature du signal. Afin d'éliminer un maximum de points chauds, on accepte un compromis en choisissant une taille de filtre médian sur 5 images glissantes.

La variation spectrale est étudiée sur la même zone que précédemment, de 933 eV à 938 eV, en fonction de la taille du filtre médian utilisé sur la figure 2.21b. Dans cette zone d'intérêt, la variation du spectre est de 4,1% RMS pour le spectre brut. Cette valeur est assez faible et peu paraître contre-intuitive à première vue, en pensant au nombre de points chauds présents sur chaque image. Cela s'explique par le fait que la somme de 100 images indépendantes fait en sorte que la contribution des points chauds est atténuée par rapport à l'amplitude du spectre moyen, et que l'on étudie le spectre sur une certaine gamme d'énergie comprenant une quinzaine de colonnes de pixels. On constate également que le filtre médian ne joue qu'un rôle minime sur la réduction de la fluctuation d'un spectre moyen car il n'agit pas sur la dimension spectrale. Il peut toutefois y avoir un point chaud donnant un pic localisé contribuant à la variation du spectre, qui est rapidement éliminé avec l'utilisation d'un filtre de taille réduite.

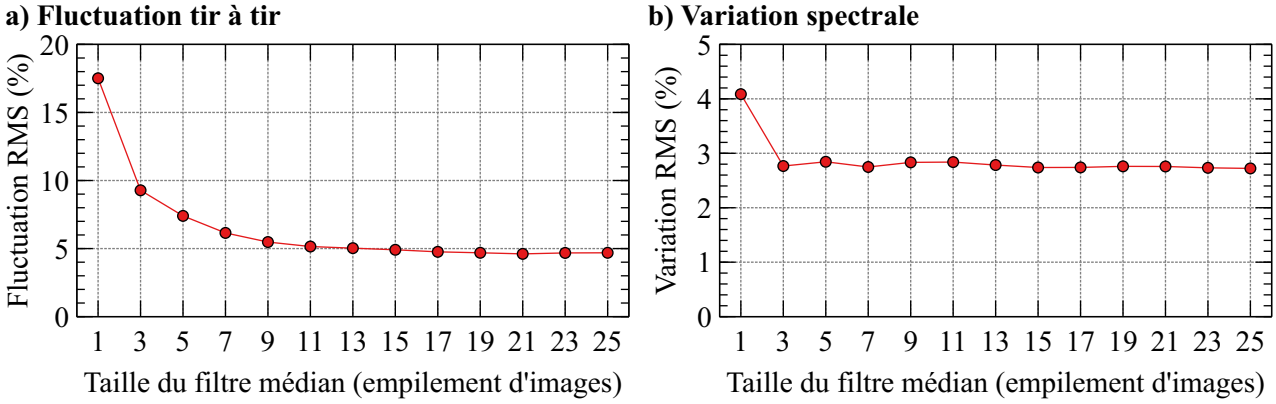

FIG. 2.21 – Moyenne dans la gamme 933 eV - 938 eV de la fluctuation STD tir à tir du spectre (**a**), et de la fluctuation STD au sein du spectre moyen issu des 100 images (**b**) pour différents filtres médian appliqués dans la direction de l'empilement des images (z).

Le filtre gaussien peut, quant à lui, atténuer les variations d'un spectre lorsqu'il est appliqué dans la dimension spectrale (x) des images. On constate sur la figure 2.22a, pour laquel un premier filtre médian sur cinq images a été appliqué, que cette utilisation du filtre gaussien n'influe pas sur la stabilité tir à tir des spectres, car il n'agit pas dans la dimension de l'empilement des images. En revanche, il permet de réduire les variations du spectre comme on le voit sur la figure 2.22b. Sans filtre gaussien, la variation spectrale est de 2,8% dans la plage [933 ;938] eV là où la statistique de comptage des photons donne une variation de 1,2% ([78 ± 1] photons/eV/tirs sur 100 tirs). Dès l'application d'un filtre gaussien minimal d'écart-type de 1 pixel, la variation spectrale tombe à 1,2% et stagne pour les tailles de filtres supérieures. Cette valeur n'est pas à comparer directement à la statistique de comptage des photons de 1,2% sur 100 tirs, car en utilisant un filtre gaussien de largeur à mi-hauteur $\gamma = 2\sqrt{2\ln(2)}\,\sigma$, on augmente artificiellement le nombre de photons d'un canal d'énergie d'environ un facteur $\sqrt{\gamma}$. Un filtre gaussien

d'écart-type 1 pixel (∼ 0,32 eV) est choisi pour limiter les variations du spectre sans trop l'altérer.

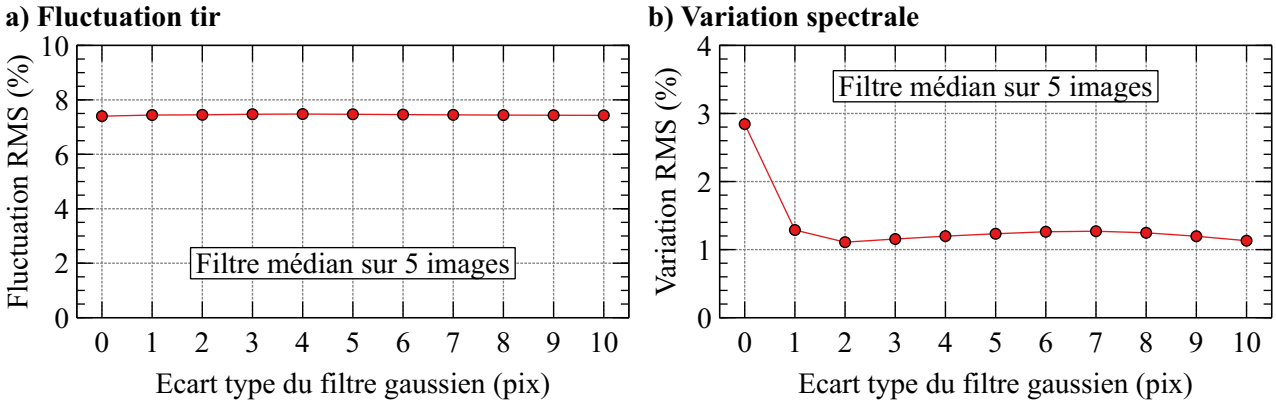

FIG. 2.22 – Moyenne dans la gamme 933 eV - 938 eV de la fluctuation STD tir à tir du spectre (**a**), et de la fluctuation STD au sein du spectre moyen issu des 100 images (**b**) pour différents filtres gaussiens appliqués dans la direction spectrale des images (x).

On illustre l'effet de l'application des filtres sur la stabilité d'un spectre moyen sur la figure 2.23. Sur ce graphe on représente la fluctuation moyenne tir à tir du spectre, caractérisée par l'écart-type du spectre pour chaque canal d'énergie (pixel) sur une série de 100 tirs (filtrée) en début d'expérience. On représente trois situations de filtrage des données : sans filtres appliqués aux images, seulement le filtre médian est appliqué sur 5 images glissantes, le filtre médian sur 5 images et le filtre gaussien d'écart-type 1 pixel sont appliqués sur les images. Sur ce dernier, la fluctuation tir à tir des spectres est de 7,5% en moyenne dans une zone assez plate du spectre autour du seuil L_3, de 933 eV à 938 eV (zone hachurée sur la figure 2.23), et la variation spectrale est de 1,2% dans la même zone.

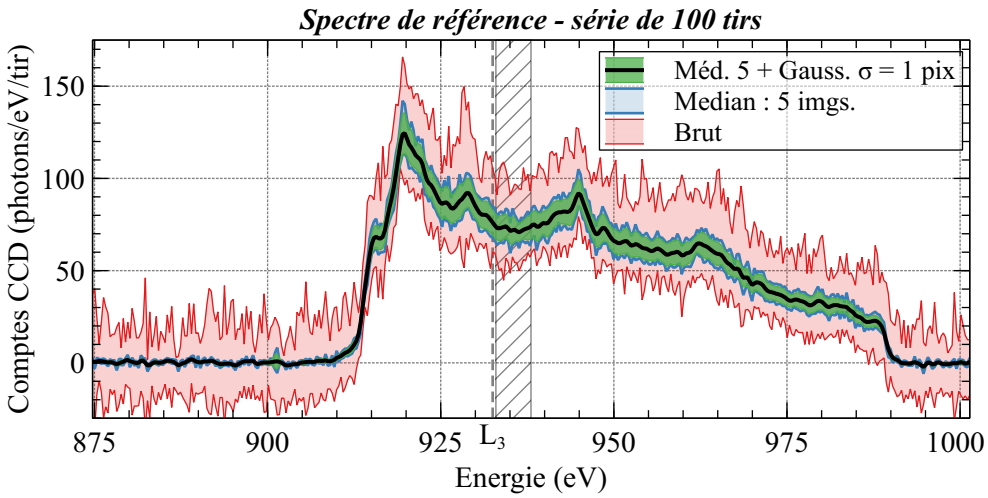

FIG. 2.23 – Spectre de référence mesuré par la CCD moyenné sur une série de 100 tirs successifs. La zone colorée correspond à l'écart-type du spectre par canal d'énergie (1 pixel = 0,32 eV) calculé sur les 100 images de la série. Plusieurs situations sont représentées : aucun filtre n'est appliqué aux images (rouge), un filtre médian est appliqué sur une fenêtre glissante de 5 images (bleu), le filtre médian précédent et un filtre gaussien d'écart-type 1 pixel (FWHM ≈ 0,75 eV) dans la direction spectrale sont appliqués aux images.

Ces données correspondent à une situation en début d'expérience. Au fur et à mesure de l'utilisation de la source bétatron, son émissivité a décru progressivement comme l'illustre la figure 2.24, jusqu'à presque 90% entre le premier jour et le dernier jour d'acquisition. Cette forte chute augmente donc le bruit lié à la statistique de comptage de photon.

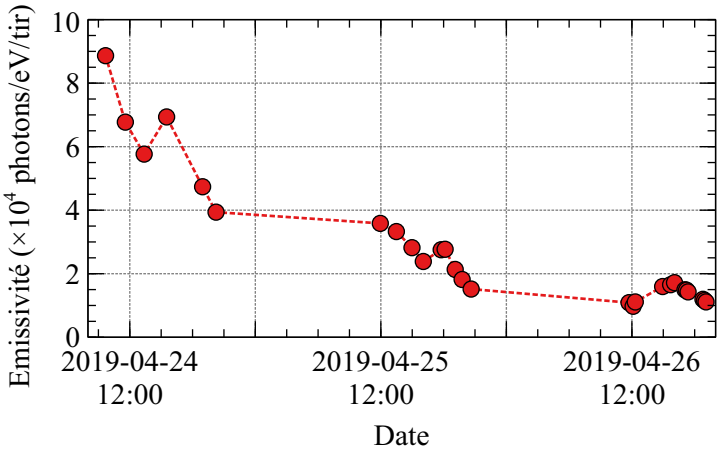

FIG. 2.24 – Évolution de l'émissivité de la source bétatron au cours du temps.

Des spectres XANES à la température des électrons

Un spectre XANES étant issu d'un spectre de référence I_0 et d'un spectre « cuivre » I, on rappelle les équations 1.11 utilisées pour calculer le spectre d'absorption A et son incertitude associée ΔA, avec N_0 et N les nombres de photons détectés par la caméra CCD par pixel respectivement avec et sans l'échantillon. Le spectre de N photons correspond au passage des rayons X au travers du cuivre et du substrat de PET, il faut alors le corriger de la transmittance de ce dernier qui n'est pas parfaitement constante entre 900 eV et 1000 eV (*cf.* figure 2.25) pour n'obtenir au final que l'absorption du cuivre $A = -\ln(T)$.

$$A = -\ln(I_0/I)$$
$$\delta A = \sqrt{\frac{1}{N_0} + \frac{1}{N}}$$

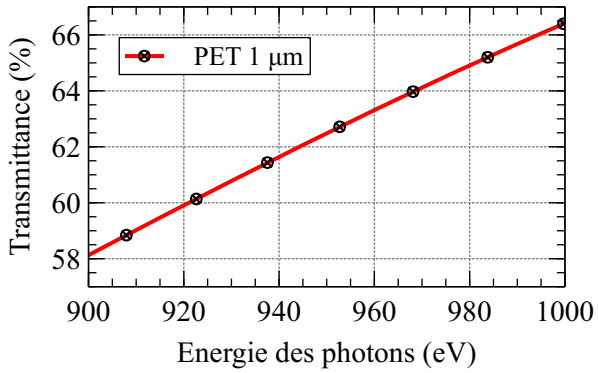

FIG. 2.25 – Transmittance de 1 µm de PET « Mylar » de 900 eV à 1 keV, issue de la base de données du CXRO.

La structure des spectres XANES proche du flanc L_3 est fortement modifiée en fonction des conditions de températures (électronique et ionique), de densité et d'ordre atomique comme

l'ont montré N. Jourdain *et al.* [8]. Dans cette étude, des spectres XANES du cuivre pour différentes conditions de températures et de densité ont notamment été calculés grâce à ABINIT, un code *ab initio* basé sur la Dynamique Moléculaire Quantique (QMD). Un diagnostic exéprimental a alors pu être établi, permettant de déterminer la température électronique moyenne du cuivre sondé en mesurant l'augmentation de l'intégrale du spectre XANES avant le flanc L_3 : on parle d'intégrale pré-seuil. Des spectres XANES typiquement produits avec ABINIT par N. Jourdain sont représentés en figure 2.26a, sur laquelle on observe un pic d'absorption pré-seuil lorsque la température électronique augmente. L'intégrale de ce pré-seuil $\mathcal{I}_{\mathrm{ps}}$ est calculée par l'équation (2.11a), pour un spectre XANES chaud $\mathrm{A_c}$ et un spectre froid associé $\mathrm{A_f}$ entre $\mathrm{E_1} = 922{,}5$ eV et $\mathrm{E_2} = 932{,}5$ eV. L'incertitude sur cette valeur $\delta\mathcal{I}_{\mathrm{ps}}$ est calculée en utilisant les incertitudes des spectres chauds $\delta\mathrm{A_c}$ et froids $\delta\mathrm{A_f}$ par l'équation (2.11b).

$$\mathcal{I}_{\mathrm{ps}} = \int_{\mathrm{E_1}}^{\mathrm{E_2}} \mathrm{A_c(E)dE} \quad - \quad \int_{\mathrm{E_1}}^{\mathrm{E_2}} \mathrm{A_f(E)dE} \tag{2.11a}$$

$$\delta\mathcal{I}_{\mathrm{ps}} = \int_{\mathrm{E_1}}^{\mathrm{E_2}} \delta\mathrm{A_c(E)dE} \quad + \quad \int_{\mathrm{E_1}}^{\mathrm{E_2}} \delta\mathrm{A_f(E)dE} \tag{2.11b}$$

Les valeurs d'intégrale pré-seuil sous différentes conditions thermodynamiques sont représentées en figure 2.26b. Une équation arbitraire liant la température électronique $\mathrm{T_e}$ et l'intégrale pré-seuil $\mathcal{I}_{\mathrm{ps}}$ a pu été établie (éq. (2.12), voir la réf. [8]). Il est alors possible de reconstruire la dynamique de la température électronique moyenne de nos échantillons de cuivre en mesurant l'intégrale du pic pré-seuil sur les spectres XANES et en utilisant la relation (2.12). Les valeurs des coefficients utilisées sont données dans le tableau 2.2, avec leurs incertitudes d'ajustement associées. Le dernier paramètre D a été contraint pour que $\mathrm{T_e}(0) = 300$ K.

$$\mathrm{T_e}(\mathcal{I}_{\mathrm{ps}}) = \left(\frac{1}{\mathrm{A}\mathcal{I}_{\mathrm{ps}} + \mathrm{B}} + \frac{1}{\mathrm{C}\mathcal{I}_{\mathrm{ps}} + \mathrm{D}} \right)^{-1} \tag{2.12}$$

Coefficients	A (eV/eV)	B (eV)	C (eV/eV)	D (eV)
Valeurs	0,437±0,007	0,285±0,04	12±6	0,0284±0,06

TAB. 2.2 – Liste des coefficients utilisés pour la relation (2.12) liant intégrale pré-seuil et température électronique sur les spectres XANES du cuivre.

Afin de pouvoir appliquer ce diagnostic aux données expérimentales, les spectres XANES sont normalisés de la même manière que ceux issus des simulations. Ils sont fixés en moyenne à zéro avant le flanc L_3 (de 920 eV à 925 eV) et normalisés après le flanc L_2 (de 958 eV à 966 eV). La zone de calcul de l'intégrale pré-seuil s'étend de 922,5 eV à 932,5 eV, comme pour ceux de la réf. [8].

2.4 Résultats

2.4.1 Mesure de la dynamique de la température électronique dans le cuivre dense et tiède

Spectroscopie XANES résolue en temps

Un grand nombre de spectres XANES ont été mesurés pour différents délais pompe-sonde, pour les deux types d'échantillon de 100 nm et 30 nm. Quelques spectres représentatifs sont

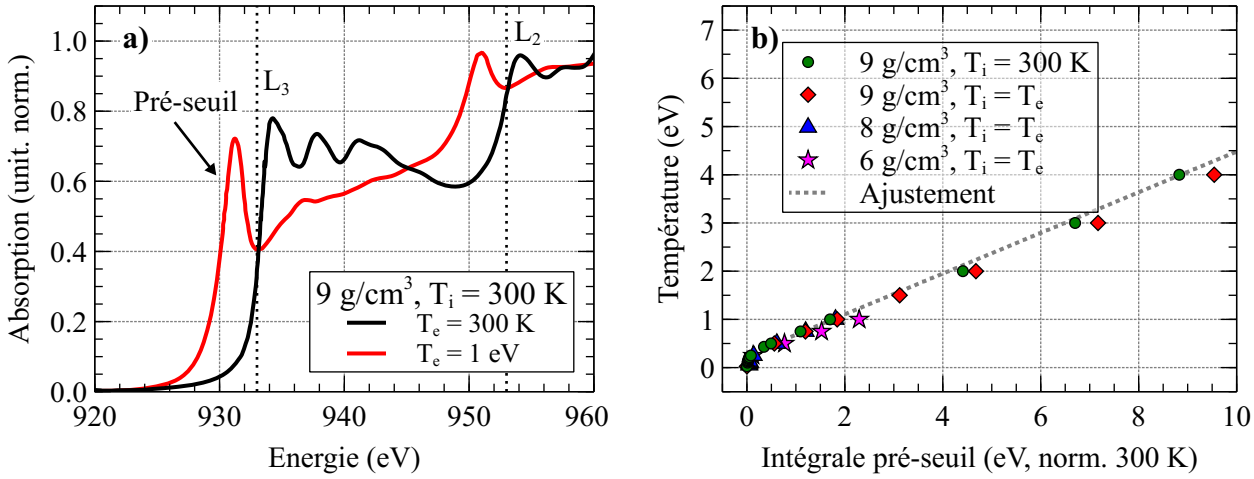

FIG. 2.26 – Données issues de [8,73] – **a)** Spectres XANES produits par le code ABINIT pour du cuivre à 300 K (trait noir) et lorsque la température des électrons uniquement est fixée à 1 eV (trait rouge). **b)** Évolution de l'intégrale pré-seuil par rapport à l'intégrale du spectre à 300 K sous différente conditions thermodynamiques. Un ajustement des données selon l'équation (2.12) est représenté en trait pointillé.

donnés en figures 2.27 pour les deux types d'échantillon de 100 nm (graphes du haut) et 30 nm (graphes du bas). Des délais pompe-sonde aux temps courts (fig. a pour 100 nm et c pour 30 nm) et aux temps longs (fig. b pour 100 nm et d pour 30 nm) sont représentés avec un spectre du cuivre froid.

Sur les données de 100 nm (graphes du haut sur la figure 2.27), chaque point de délai correspond à une série de 100 tirs sur du cuivre chauffé plus 100 tirs de référence. Sur le graphe a) représentant des délais courts, on constate une augmentation de l'absorption avant le seuil L_3 sur tous les spectres du cuivre juste après le chauffage laser (délais positifs), et que le délai zéro du chauffage est bien maîtrisé (spectre à -70 fs identique au spectre froid). L'amplitude du pré-seuil dépend du délai pompe-sonde, et augmente jusqu'à des délais d'environ 1 ps. Au delà, comme le montre le graphe b) pour les délais longs, l'amplitude semble diminuer lentement malgré que cette tendance soit presque noyée dans les barres d'erreur.

Pour les données à 30 nm (graphes du bas sur la figure 2.27), chaque point de délai correspond à 300 tirs avec du cuivre chauffé plus 300 tirs de référence. Par économie de temps (dernier jour d'expérience), les spectres de références n'ont pas été mesurés entre chaque série avec du cuivre et aucun délai négatif n'a été mesuré pour ces échantillons. Le pic d'absorption pré-seuil pour les échantillons de 30 nm est quasi constant pour tous les délais, mais significativement plus important que celui des données de 100 nm (environ trois fois plus grand). Les délais au temps courts (fig. 2.27c) montrent que l'amplitude du pic est maximale dès le délai zéro du chauffage. Les délais aux temps longs (fig. 2.27d) pour 30 nm de cuivre représentent parfaitement la sensibilité des mesures XANES au bruit expérimental et à la statistique de comptage de photon. Ces données ont été acquises à la fin de l'expérience, à un moment où l'émissivité de la source bétatron avait chuté de presque un facteur dix par rapport au début de l'expérience comme on l'a vu sur la figure 2.24 (les barres d'erreurs ne sont donc pas représentées par souci de clarté). On remarque également des structures similaires mais semblant être associées à du bruit pour chaque délai, comme le creux à 928 eV, représentatif du fait que le même spectre de référence a été utilisé pour trois délais différents. Un point chaud rémanent sur ce spectre de référence peut-être à l'origine d'une forte sous-estimation de l'absorption. Il est à première vue difficile de tirer quoi que ce soit de ces données, mais l'utilisation de traitements numériques va

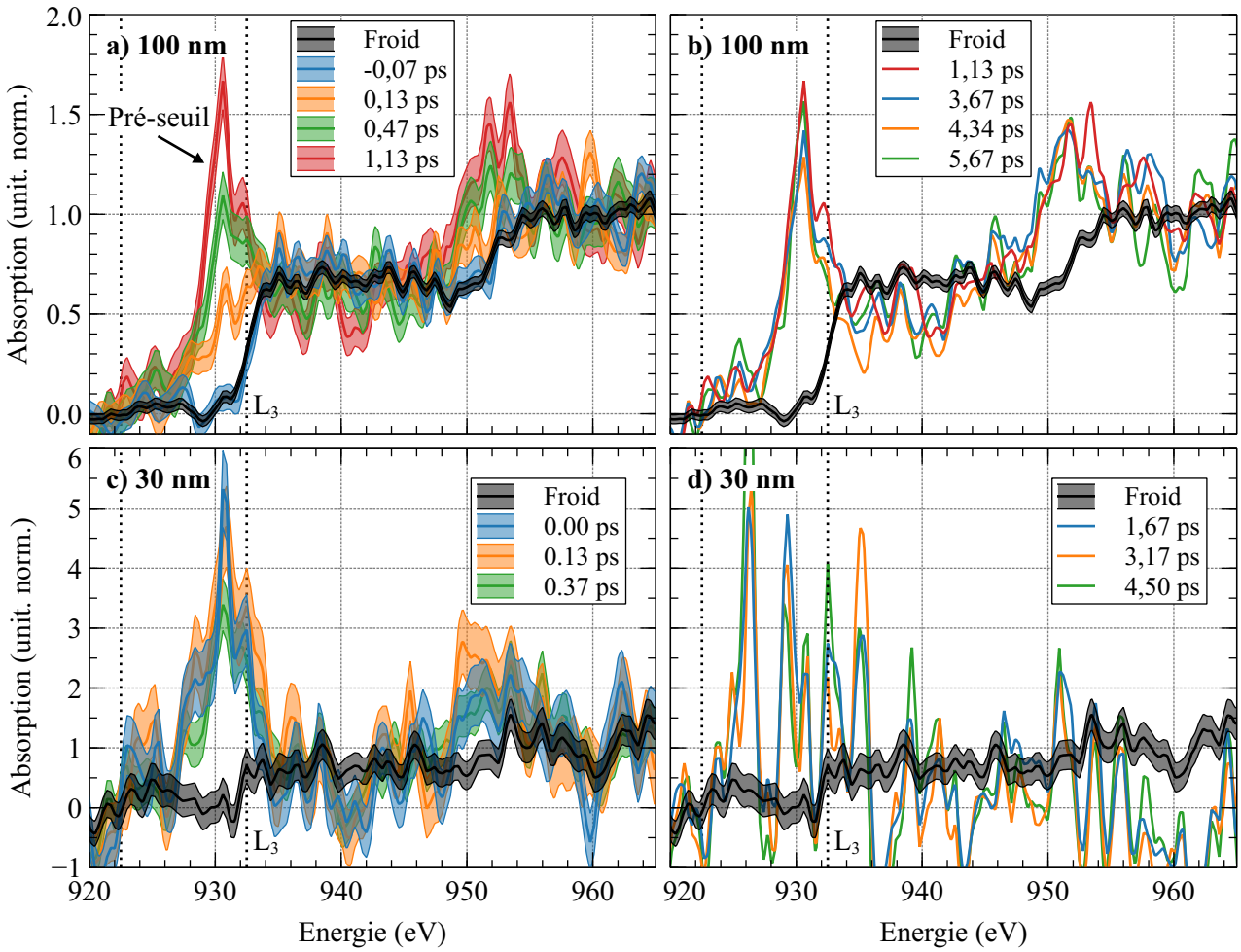

FIG. 2.27 – Spectres XANES du cuivre chauffé à différents instants après le chauffage laser. HAUT : données pour les échantillons de 100 nm aux temps courts (a) et aux temps longs (b). Le spectre froid est moyenné sur 600 tirs (plus 600 tirs de référence), chaque délai pompe-sonde correspond à une série de 100 tirs cuivre plus 100 tirs de référence. BAS : données pour les échantillons de 30 nm de cuivre aux temps courts (c) et aux temps longs (d). Le spectre froid est aussi moyenné sur 600 tirs (plus 600 tirs de référence), chaque délai pompe-sonde correspond à 3 séries de 100 tirs (plus 100 tirs de référence) chacune. Le flanc L_3 du cuivre est reporté en traits pointillés noirs verticaux sur chaque graphe, ainsi que la borne inférieure pour la mesure de l'intégrale pré-seuil. Les incertitudes liées à la statistique de comptage des photons sont représentées par les zones colorées autour des courbes sur les graphes a) et c) uniquement par soucis de clarté sur les deux autres.

néanmoins nous montrer que les apparences peuvent être trompeuses.

Il est à noter que, concernant les données à 30 nm, les spectres sont davantage bruités que pour celles à 100 nm pour plusieurs raisons. Tout d'abord, l'épaisseur de cuivre étant plus fine, l'absorption est inférieure, donc le rapport signal sur bruit est plus faible. De plus, ces données ont été acquises à la fin de la campagne expérimentale lorsque l'intensité du signal bétatron a décru de presque un facteur dix. En effet, environ vingt mille tirs ont été réalisés au total, ce qui a conduit à une usure des optiques utilisées. Toutefois, malgré cette diminution du rapport signal sur bruit pour les données à 30 nm, plusieurs résultats significatifs ont été observés.

Dynamique de la température électronique

Sur tous les spectres XANES dont ceux représentés sur la figure 2.27, l'intégrale du pré-seuil et son incertitude ont été déterminées en utilisant les relations (2.11), puis converties en température électronique en utilisant la relation (2.12) et les coefficients du tableau 2.2. On peut ainsi construire la dynamique de la température électronique pour chaque épaisseur (30 nm et 100 nm), comme représentées sur la figure 2.28.

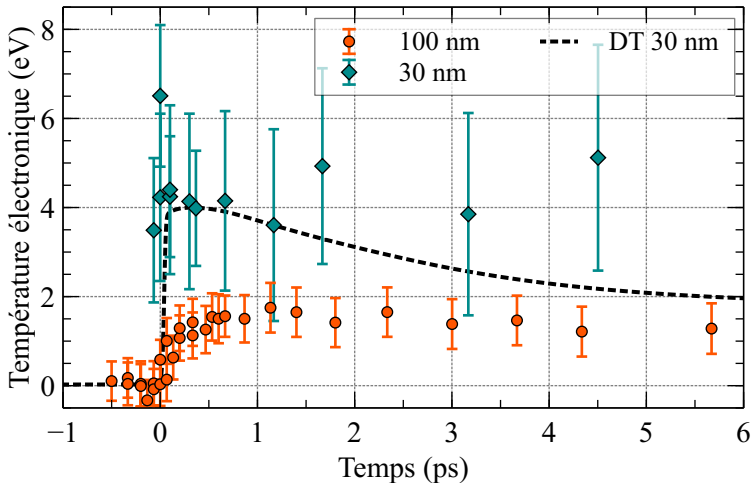

FIG. 2.28 – Évolution de la température électronique moyenne dans les échantillons de cuivre, obtenue en utilisant les intégrales pré-seuils des spectres XANES pour les échantillons de 30 nm (losanges bleus) et 100 nm (cercles oranges). Les incertitudes correspondent à l'intégration des incertitudes des spectres XANES du cuivre chaud et froid.

On constate tout d'abord que les incertitudes pour les données de 30 nm sont plus importantes que celles des données de 100 nm, d'environ un facteur trois, comme on s'y attendait. Il est toutefois possible de dire que la température électronique moyenne des échantillons de 30 nm de cuivre atteint [4,4 ± 1,9] eV dès les premiers délais mesurés. Afin de vérifier que cette valeur est cohérente avec l'énergie déposée dans le cuivre, un calcul d'ordre de grandeur peut estimer la fluence absorbée Q_{abs} nécessaire pour atteindre la température moyenne $\langle T_e \rangle = [4{,}4 \pm 1{,}9]$ eV dans une épaisseur d = 30 nm de cuivre, connaissant la capacité thermique des électrons. Pour une température $[T_e = 4{,}4 \pm 1{,}9]$ eV, on utilise les travaux de Lin *et al.* [23] pour déterminer la capacité thermique correspondante $C_e = [6{,}6 \pm 1{,}9]$ MJ/m^3/K [d]. La valeur de C_e pour la borne d'incertitude supérieure de T_e à 6,3 eV a été extrapolée à partir des données. On obtient de cette façon $Q_{abs} = T_e\ C_e\ d = [1{,}0 \pm 0{,}5]$ J/cm^2, cohérente avec la valeur mesurée [0,75 ± 0,25] J/cm^2. Ces résultats montrent bien que l'énergie laser absorbée est principalement déposée dans la couche de cuivre de 30 nm (et pas ou peu dans le substrat de plastique). La température moyenne d'un échantillon de cuivre de 30 nm a été calculée par une simulation hydrodynamique utilisant le TTM, en fonction de nos paramètres laser (courbe pointillée noire sur la figure 2.28, voir plus loin pour les détails). Elle montre un très bon accord avec la température maximale atteinte expérimentalement, venant conforter que le bilan d'énergie est respecté dans les échantillons de 30 nm, et que l'énergie laser absorbée est concentrée dans le cuivre.

La température électronique moyenne pour les données des échantillons de 100 nm atteint un maximum de [1,5 ± 0,5] eV au bout d'environ 1 ps, à la suite d'une augmentation progres-

d. avec $C_e(T_e = 2{,}5$ eV$) = 4{,}7$ MJ/m^3/K, $C_e(T_e = 4{,}4$ eV$) = 6{,}6$ MJ/m^3/K et $C_e(T_e = 6{,}3$ eV$) \approx 8{,}5$ MJ/m^3/K

sive. De la même manière que pour les valeurs de T_e des échantillons de 30 nm, on peut estimer la fluence nécessaire pour atteindre la température maximale $\langle T_e \rangle = [1{,}5 \pm 0{,}5]$ eV. D'après les données de Lin *et al.* pour les températures mises en jeu ici (1 eV, 1,5 eV et 2 eV), on a $C_e = [3{,}1 \pm 0{,}9]$ MJ/m^3/K. Cela donne une fluence absorbée $F_{abs} = [0{,}6 \pm 0{,}3]$ J/cm^2, également cohérente avec la détermination expérimentale de la fluence absorbée $Q_{abs} = [0{,}75 \pm 0{,}25]$ J/cm^2. Une lente décroissance de la température est ensuite attendue sur une échelle de la dizaine de picoseconde, que nous commençons à observer pour nos délais longs ($\sim$ 6 ps), correspondant au transfert thermique des électrons au réseau cristallin et de la détente hydrodynamique de la matière, déjà étudiée par le passé par plusieurs équipes [20, 22].

La résolution temporelle étant ici estimée à 25 fs, et les données pour les échantillons de 30 nm sur la figure 2.28 nous montrant qu'elle est meilleure que 100 fs (front de montée des données), le temps de montée de 1 ps de la température moyenne observé pour les données de 100 nm est bien plus long que notre résolution temporelle. Il met en évidence un processus physique de transport de l'énergie bien plus lent que le transport balistique des électrons ($\sim$ 100 fs). Le transport par conduction thermique est alors un bon candidat. Un réservoir de chaleur est créé en surface du cuivre à la suite de l'interaction laser-matière, sur une épaisseur de l'ordre de l'épaisseur de peau du laser dans le cuivre, à partir duquel la chaleur va diffuser dans le reste de l'échantillon. Ce transport est caractérisé par une équation de diffusion de la chaleur classique (2.13), utilisant la capacité thermique des électrons C_e et la conductivité thermique κ_e.

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \vec{\nabla}(\kappa_e \vec{\nabla} T_e) \tag{2.13}$$

2.4.2 Comparaison avec des simulations hydrodynamiques et le modèle à deux températures

Description des simulations et des modèles de dépôt d'énergie considérés

Afin d'estimer plus finement la dynamique de la température électronique au sein de la matière, des simulations hydrodynamiques unidimensionnelles ont été réalisées grâce au code lagrangien Esther [65, 78], modélisant le transport de la chaleur par diffusion thermique et intégrant le modèle à deux températures (TTM). Pour rappel, le TTM décrit la dynamique des températures électronique T_e et des ions T_i séparément grâce à deux équations différentielles couplées (1.4). Elles utilisent les capacités thermiques C_e et C_i, les conductivités thermiques κ_e et κ_i ainsi que le terme d'échange thermique entre électrons et ions, le coefficient de couplage G_{ei}. Chaque terme est ici dépendant de la profondeur z et du temps t.

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = -G_{ei}(T_e - T_i) + \boldsymbol{\nabla}(\kappa_e \vec{\nabla} T_e) + S \tag{1.4a}$$

$$C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = G_{ei}(T_e - T_i) + \boldsymbol{\nabla}(\kappa_i \vec{\nabla} T_i) \tag{1.4b}$$

Les coefficients C_e et G_{ei} sont issus de calculs *ab initio* par Lin *et al.* [23], κ_e est basé sur le modèle d'Anisimov [76, 77], C_i est la capacité thermique de la matière calculée à partir des équations d'états BLF [79, 80], et κ_i est issu des travaux de Touloukian sur la conduction thermique des métaux [82].

L'échantillon simulé est constitué d'une couche de cuivre de 100 nm ou 30 nm, ainsi que d'une couche de plastique de 1 µm d'épaisseur. Trois types de dépôt d'énergie ont été considérés pour cette étude. Chacun d'entre eux est un « dépôt en masse », c'est à dire que le profil

spatial et l'énergie absorbée sont fixes et définis. La fluence absorbée est fixée à celle mesurée expérimentalement. Le profil temporel de chaque dépôt est gaussien de 30 fs à mi-hauteur. Le point sur lequel les dépôts testés se distinguent est leur profil spatial.

Le premier profil modélise un transport diffusif (**DT**). Il est homogène sur 15 nm de profondeur pour approximer l'épaisseur de peau laser de 12,7 nm plus un libre parcours moyen (MFP pour *Mean Free Path*) des électrons balistiques réduit à quelques nm. Cette hypothèse de MFP réduit se base sur une thermalisation rapide des électrons attendue sur une durée de quelques femtosecondes [95,174], et sur la base des calculs de Nguyen-Truong annonçant un MFP réduit jusqu'à quelques nm compte tenu de la densité d'énergie absorbée par les électrons dans notre cas (davantage de détails sont donnés plus loin en section 2.5).

Le deuxième profil modélise le chauffage issu du seul transport d'électrons balistiques (**BT**) dont le MFP est de 70 nm (énergie des électrons proche de l'énergie de Fermi). Puisque seul le transport diffusif de la chaleur est implémenté dans le code Esther, le chauffage homogène rapide en 70 fs par le transport des électrons balistiques a été modélisé ici par un dépôt homogène sur la totalité de l'épaisseur de cuivre.

Le troisième et dernier profil spatial considéré se base sur l'hypothèse de Chen *et al.* [27], selon laquelle les électrons balistiques transportent une quantité limitée d'énergie, tout excédent absorbé étant concentré en surface et transporté par diffusion. Dans notre cas, selon ce modèle, avec $Q_{NT} = 0{,}6 \times Q_{abs}$, 60% de l'énergie est transportée par des électrons balistiques et 40% ($Q_{abs} - Q_{NT}$) reste concentrée en surface à la fin du dépôt. Ce profil composite (**CT**) entre diffusif et balistique est représenté sur la figure 2.29.

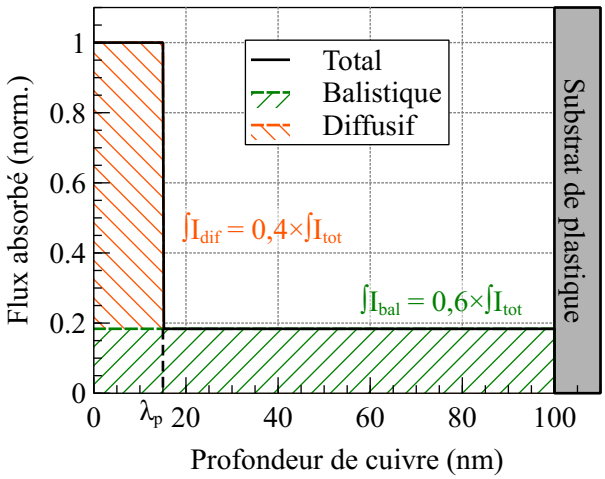

Fig. 2.29 – Profil spatial du dépôt composite utilisé dans les simulations, comprenant 60% de transport par électrons balistiques et 40% de transport diffusif concentré dans l'épaisseur de peau (approximée à 15 nm).

Simulations numériques de la température électronique d'un échantillon de cuivre

Au cours des simulations, le code Esther calcule un grand nombre de grandeurs physiques, mais seule la température des électrons est pertinente pour cette étude et sera présentée ici. Les résultats obtenus par ces simulations sont des cartes 2D (spatio-temporelles) de la température électronique T_e simulée comme présentées en figure 2.30 pour les deux types d'échantillons (30 nm et 100 nm) dans le cas du dépôt d'énergie homogène dans toute l'épaisseur de cuivre pour modéliser le chauffage par transport d'électrons balistiques (**BT**), dans le cas du dépôt composite représentant un transport balistique saturé selon le profil de la figure 2.29 (**CT**), et dans le cas d'un dépôt uniforme limité à une épaisseur de 15 nm (**DT**). On constate que pour

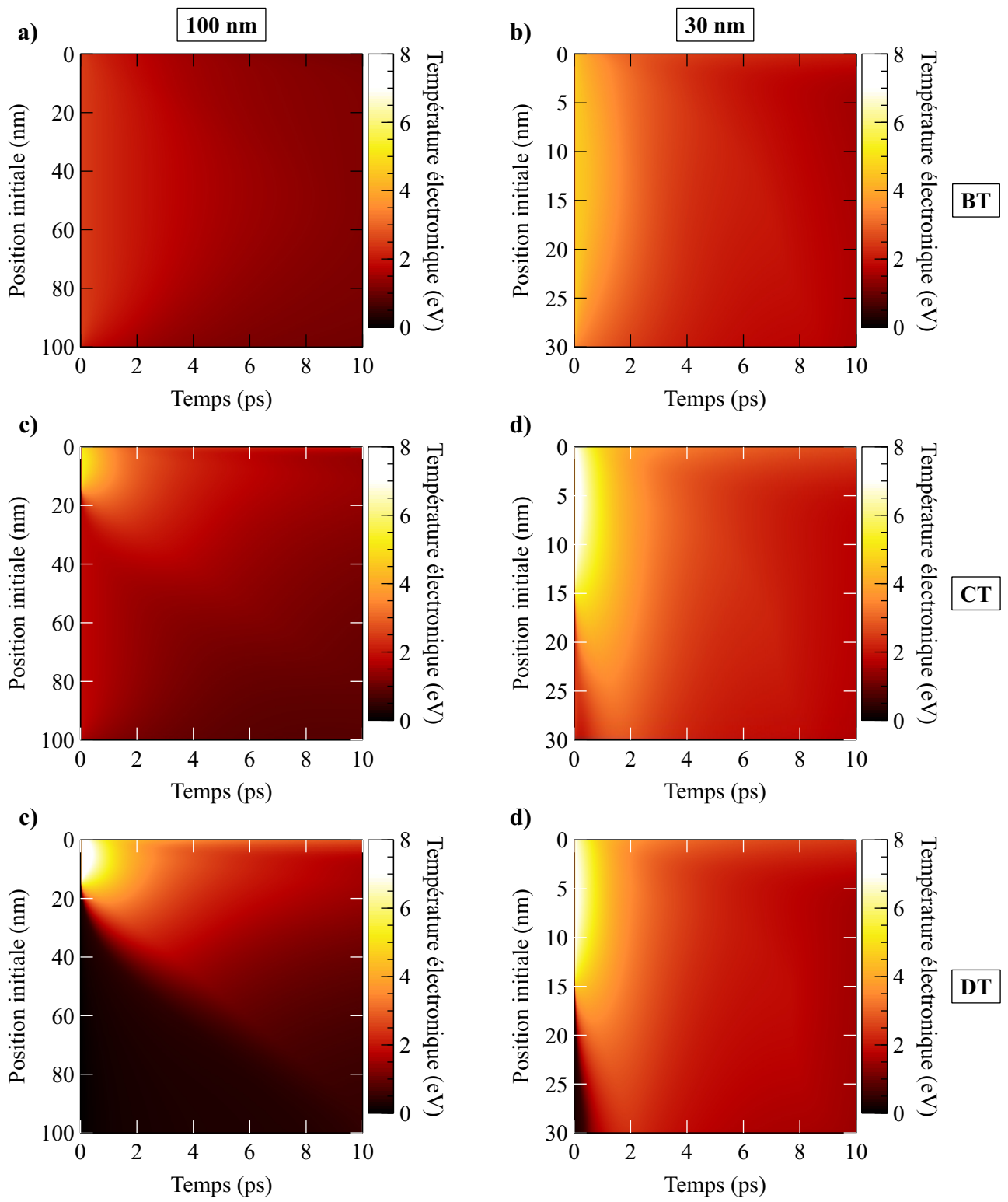

FIG. 2.30 – Cartes lagrangiennes spatio-temporelles de la température électronique T_e d'un échantillon de cuivre de 100 nm (gauche) et 30 nm (droite) jusqu'à 10 ps après le début du chauffage dans le cas d'un dépôt homogène sur toute l'épaisseur de cuivre (BT), d'un dépôt composite (CT), et homogène sur 15 nm (DT). La fluence absorbée est 0,9 J/cm^2 pour chacune des simulations.

les cas à 30 nm, les simulations sont presque identiques, mis à part pour les modèles CT et DT qui présentent une température de surface en début de chauffage un peu plus importante que pour le modèle BT. Pour les cas à 100 nm, les modèles BT et CT sont très proches l'un de l'autre en terme de température, ce dernier présentant une température plus importante en

surface durant quelques picosecondes. Dans le cas DT en revanche, un fort gradient de température existe dès le départ au sein du cuivre, et subsiste pendant environ 10 ps.

On constate sur la figure 2.31, où la température électronique (graphe a) et la densité (graphe b) sont représentées en fonction des positions eulériennes, que les premières cellules sont relativement chaudes mais très peu denses (très détendues), contribuant peu à la moyenne globale de T_e. Elle correspondent à une fine couche de matière transformée très tôt en plasma, que l'on peut observer dans les positions proches de la position zéro sur les graphes de la figure 2.30, jusqu'à des temps relativement longs. De plus, on constate que la couche de plastique n'est pas affectée, ni en température, ni en densité, sur une échelle de temps de 10 ps. On se concentre donc principalement sur les positions initiales des couches de cuivre sur la figure 2.30. La température dans l'épaisseur $\langle T_e \rangle_z$ est calculée en moyenne sur toutes les positions lagrangiennes (les positions initiales des cellules numériques) de la couche de cuivre (la masse de chaque cellule numérique est identique et constante).

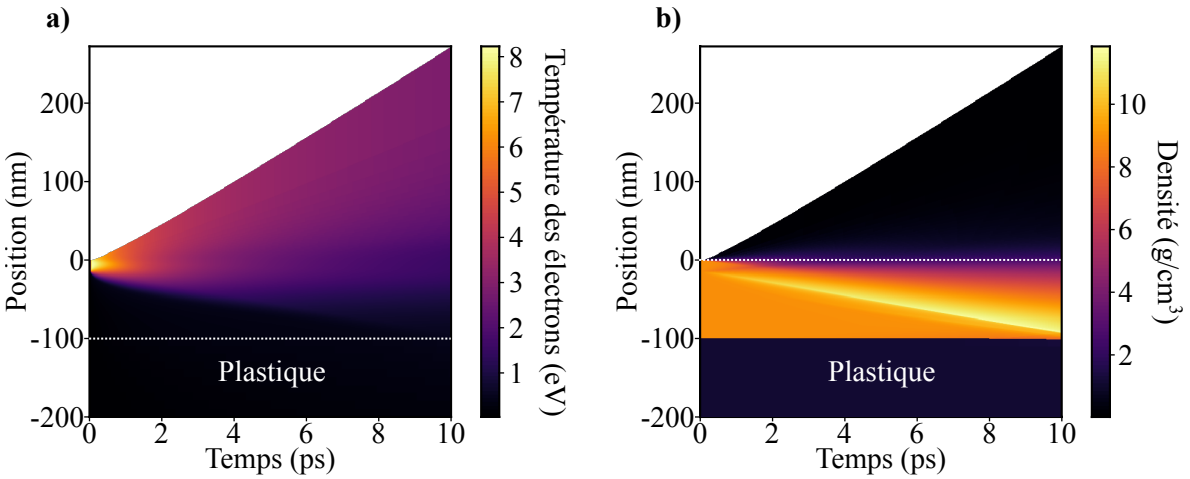

Fig. 2.31 – Cartes spatio-temporelles en coordonnées eulériennes de la température électronique T_e (**a**) et de la densité (**b**) dans les mêmes conditions que la figure 2.30b. Les positions initiales de la couche de cuivre vont de 0 à -100 nm, et celles du plastique de -100 nm à -1,1 μm. La détente du plasma créé en surface est observable juste après le dépôt d'énergie, la vitesse de la détente est donnée par la pente de la position supérieure du plasma par rapport au temps. On observe également une augmentation de la densité progressant dans le cuivre au cours du temps, qui est due à une augmentation de la pression électronique liée au chauffage de la surface. La zone blanche dans le coin supérieur gauche des graphes correspond à du vide.

Dans les simulations, une incertitude sur la température moyenne est établie en réalisant des calculs pour les estimations basse et haute de la fluence absorbée. Pour la simulation du transport diffusif dans l'échantillon de 30 nm, la température est homogène dans l'échantillon au bout de 2 ps, supérieur d'un ordre de grandeur au temps au bout duquel $\langle T_e \rangle_z$ est maximal. Le critère d'homogénéisation choisi correspond au moment où la variation (écart-type) de T_e dans toute l'épaisseur de cuivre est inférieure ou égale à 10%. Concernant la température moyenne (figure 2.32a), aucune différence ne peut être établie de manière significative entre le dépôt dans l'épaisseur de peau et le dépôt homogène sur tout l'échantillon, en tenant compte des incertitudes mises en jeu sur la fluence absorbée. La température moyenne $\langle T_e \rangle_z$ de l'échantillon augmente jusqu'à un maximum de [4,0 $\pm$ 0,8] eV en environ 300 fs dans le cas du dépôt DT, globalement en bon accord avec les résultats expérimentaux mais avec de fortes barres d'erreur. Le front de montée de la température est assez rapide (plus court que

100 fs), compatible avec nos données. Cette simulation conforte le fait que le bilan d'énergie dans l'échantillon de 30 nm est cohérent, attestant que toute l'énergie du laser est bien déposée dans le cuivre sans être significativement perdue par un autre processus (dans le plastique ou par éjection d'électrons en surface d'échantillon comme considéré dans les réfs. [166, 179]).

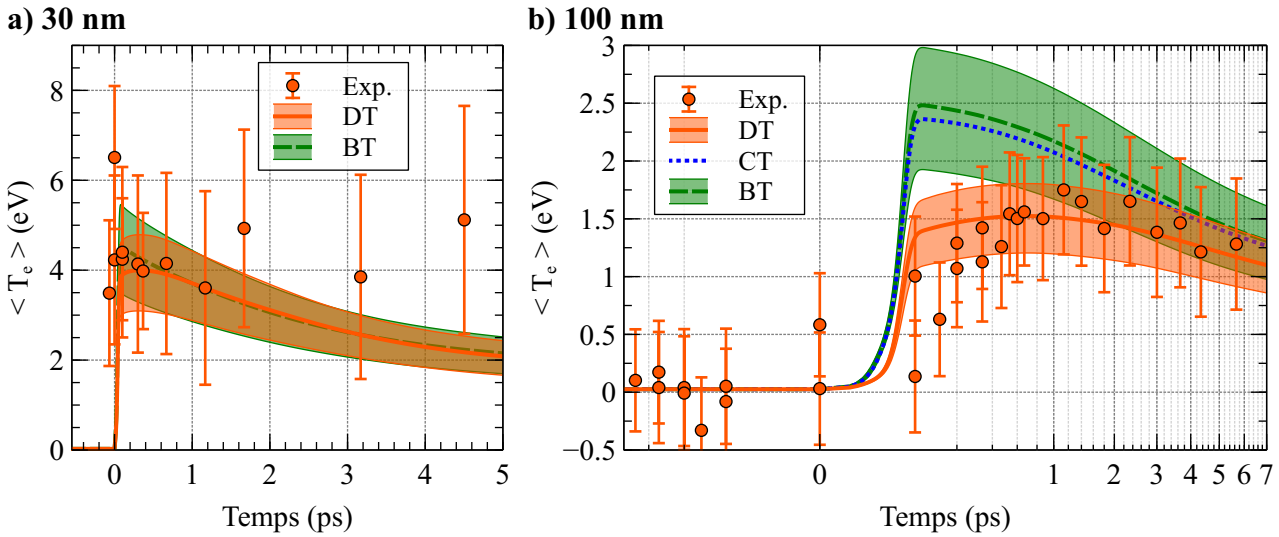

FIG. 2.32 – Dynamique de la température électronique moyenne $\langle T_e \rangle_z$ dans les échantillons de cuivre de 30 nm (**a**) et 100 nm (**b**). Les températures moyennes issues des simulations numériques pour les différents modèles de chauffage considérés sont représentées avec les résultats expérimentaux : le modèle simulant un chauffage inhomogène dominé par diffusion suite à un dépôt d'énergie concentré en surface (**DT**), le modèle simulant un chauffage homogène par transport d'électrons balistiques (**BT**), et le modèle composite (**CT**) constitué de 60% de chauffage homogène (Q_{NT}) et 40% de chauffage inhomogène ($Q_{abs}-Q_{NT}$). L'incertitude expérimentale sur la fluence absorbée est prise en compte dans les simulations, et représentée par les zones claires colorées autour des résultats des calculs. L'échelle du temps sur la figure **b** est cubique pour mettre en valeur les temps courts.

Les simulations réalisées pour une couche de 100 nm de cuivre montrent une homogénéisation de la température T_e (à 10% RMS) sur une échelle de temps $\geqslant$ 10 ps, donc d'un ordre de grandeur supérieur au cas du cuivre de 30 nm. Les températures moyennes calculées pour une couche de 100 nm de cuivre pour les différents types de dépôt décrits plus haut sont représentées avec les données expérimentales en figure 2.32b. Le profil spatial de dépôt homogène sur toute la couche de cuivre, modélisant le chauffage par transport balistique des électrons (**BT**), montre une augmentation rapide de la température moyenne jusqu'à 2,5 eV à la fin du dépôt (90 fs), avant de diminuer par transfert thermique aux ions. Ce comportement ne reproduit significativement pas les données expérimentales. Le profil composite (**CT**) modélisant une saturation du transport balistique donne des résultats très proches du précédent modèle, et ne reproduit pas non plus les données expérimentales. En revanche pour le cas du dépôt sur l'épaisseur de peau (**DT**), la température moyenne $\langle T_e \rangle_z$ augmente aussi rapidement jusqu'à la fin du dépôt en 90 fs, mais continue ensuite d'augmenter plus lentement pour atteindre un maximum de [1,5 $\pm$ 0,3] eV en environ 700 fs. Ce résultat est en meilleur accord avec les données expérimentales que les résultats des deux autres modèles, à la fois sur la valeur maximale de $\langle T_e \rangle_z$, et le temps pour l'atteindre. Les incertitudes sur T_e dans les simulations, liées à l'incertitude expérimentale sur la fluence absorbée, sont représentées par les zones colorées sur les figures 2.32.

La comparaison entre les simulations et les résultats expérimentaux nous confirment que le transport de l'énergie dans notre régime de chauffage est mieux décrit lorsque le dépôt d'énergie

est concentré en surface, puis est transporté en profondeur par la seule diffusion thermique.

2.5 Discussions et ouvertures

Discussion : linéarité de la relation entre température et intégrale pré-seuil

Un point important est à garder en tête en comparant les températures moyennes issues des simulations et celles obtenues expérimentalement. Dans les simulations, la moyenne de T_e est directement calculée, tandis que dans les expériences il s'agit de la température déduite de la moyenne de l'intégrale pré-seuil $\mathcal{I}_{ps}$, qui est mesurée au travers de tout l'échantillon via le coefficient d'absorption μ. En effet, pour un échantillon de matière d'épaisseur e, l'absorbance mesurée est donnée formellement par la relation (2.15), où $\mu(z)$ peut varier au sein de l'échantillon en fonction des conditions rencontrées à la profondeur z.

$$A(e) = \int_0^e \mu(z)dz \tag{2.15}$$

Cette valeur d'intégrale $\mathcal{I}_{ps}$ est ensuite convertie en température via la relation (2.12). Or, la fonction $T_e \mapsto f(\mathcal{I}_{ps})$ n'est pas linéaire pour les faibles valeurs d'intégrale. Un écart peut alors exister entre la « vraie » valeur moyenne de la température moyenne $\langle T_e \rangle$ de l'échantillon et celle déduite de la moyenne de l'intégrale $\left\langle \mathcal{I}_{ps} \right\rangle$. Il faut donc s'assurer que l'écart provoqué par le passage de l'une à l'autre de ces grandeurs n'est pas significatif vis à vis de nos résultats et des incertitudes mises en jeu. Pour cela, on transforme la température des simulations en valeur d'intégrale pré-seuil $\mathcal{I}_{ps}$ selon l'équation (2.12) de deux manières différentes : une pour laquelle la température de chaque cellule est convertie en I_{ps}, puis la moyenne $\left\langle I_{ps} \right\rangle$ est calculée sur tout l'échantillon, et une deuxième pour laquelle la température est moyennée sur tout l'échantillon, puis convertie en valeur d'intégrale I_{ps}. On représente ces données sur la figure 2.33. On constate effectivement que lorsque la conversion de T_e vers I_{ps} est appliqué à chaque cellule avant de calculer la moyenne, la dynamique dans les premiers instants du chauffage est plus rapide. En revanche, cet effet très faible est complètement masqué par les incertitudes expérimentales.

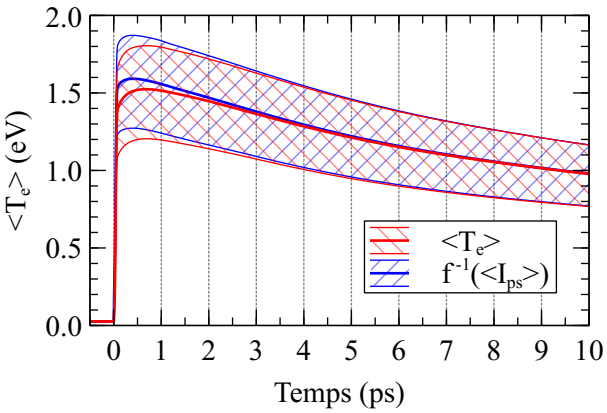

FIG. 2.33 – Effet de la non-linéarité de la relation de transformation de l'intégrale pré-seuil en T_e (éq. (2.12)) lors du calcul de la température moyenne $\langle T_e \rangle_z$ dans les simulations hydrodynamiques. Correspond aux données de la figure 2.30b. Les incertitudes sur la fluence de chauffage expérimentale sont représentées par les zones hachurées autour des courbes.

Thermalisation des électrons et portée des électrons balistiques

Notre analyse suppose implicitement que les électrons excités par le rayonnement laser thermalisent suffisamment rapidement pour qu'une température puisse être mesurée avec une résolution temporelle de quelques dizaines de femtosecondes. Cela a été confirmé expérimentalement par Fourment *et al.* en 2014 [174] pour des conditions expérimentales similaires. Pour s'en assurer, on peut réaliser un bilan énergétique simple sur les électrons de tout l'échantillon, afin d'en déduire leur énergie gagnée à la fin de l'impulsion laser, donc leur temps de thermalisation ainsi que leur libre parcours moyen inélastique. On émet l'hypothèse que seuls les électrons libres du cuivre sont excités par le dépôt laser. La densité d'électrons se partageant l'énergie des impulsions est alors $n_e = 8{,}47 \times 10^{22}$ cm^{-3} [75]. La densité d'énergie absorbée E_m par les électrons en fonction de la profondeur z dans un métal est donnée en équation (2.16), caractérisée par l'épaisseur de peau laser l_p comme défini au chapitre 1.1.1.

$$E_m(z) = \frac{Q_{abs}}{l_p} \exp\left(-\frac{z}{l_p}\right) \tag{2.16}$$

L'énergie gagnée par électron en fonction de la profondeur dans le métal s'exprime alors selon l'équation (2.17) :

$$E_e(z) = \frac{E_m(z)}{n_e} = \frac{Q_{abs}}{l_p n_e} \exp\left(-\frac{z}{l_p}\right) \tag{2.17}$$

Cette représentation suppose une épaisseur de peau constante durant toute la durée du dépôt laser, ce qui n'est en réalité pas le cas au cours du chauffage, qui a tendance à réduire cette épaisseur à mesure que la surface chauffe (*cf* section 1.1.1). L'équation (2.17) est tracée pour le cuivre sur la figure 2.34a. En utilisant l'expression du taux de collisions électron-électron ν_{ee} (2.18) donnée par Mueller et Rethfeld [95], le libre parcours moyen inélastique calculé par Nguyen-Truong [67] en fonction de l'énergie E_e des électrons, ainsi que l'énergie gagnée par électron définie par l'équation (2.17), on peut déterminer le taux de collision et le libre parcours moyen des électrons en fonction de la région du métal excité par laser comme représenté dans la figure 2.34b.

$$\tau_{ee}(E_e, T_e) = \frac{128}{\pi^2\sqrt{3}} \frac{E_F^2}{\omega_p} \frac{1 + \exp\left(E_e/k_B T_e\right)}{(\pi k_B T_e)^2 + (E_e)^2} \tag{2.18}$$

La figure 2.34b montre que le MFP est seulement de quelques nm jusqu'à l_p, et le temps caractéristique entre deux collisions est inférieur à la femtoseconde. Ce résultat impliquerait une thermalisation des électrons en quelques femtosecondes, traduisant l'existence d'une température (au sens de Fermi-Dirac) dès les premiers instants du chauffage, allant dans le sens des résultats expérimentaux de Fourment *et al.* [174]. De plus, le dépôt d'énergie serait, selon ce résultat, très localisé dans l'épaisseur de peau avec un libre parcours moyen très réduit dans la zone de dépôt à cause des nombreuses collisions très tôt au cours du chauffage, jusqu'à quelques nanomètres seulement. Cela va dans le même sens que plusieurs travaux précédents estimant une réduction du MFP d'un facteur trois dans des conditions similaires [34, 74].

Notre hypothèse privilégiée pour expliquer le chauffage inhomogène observé est que les électrons balistiques peuvent certes transporter une quantité limitée d'énergie comme l'ont défini Chen *et al.* [27], mais que leur libre parcours moyen dans l'échantillon se réduit fortement à mesure que la fluence de chauffage augmente. Dans notre cas, nos résultats montrent qu'il serait réduit d'au moins un facteur quatre par rapport à la valeur de 70 nm (dépôt homogène simulé sur 15 nm), sans pouvoir nous permettre de quantifier précisément cette réduction.

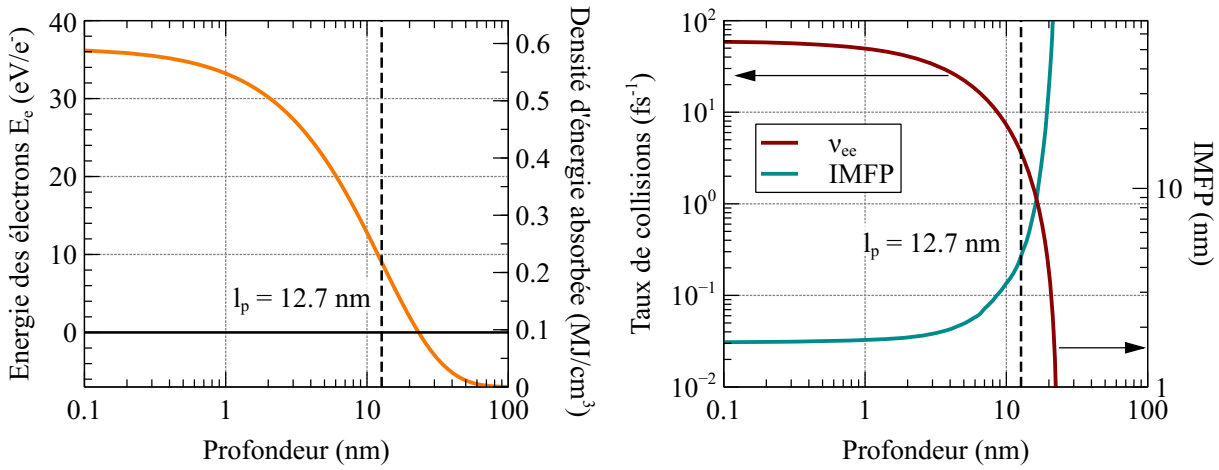

FIG. 2.34 – **a)** Énergie gagnée par électron E_e calculée par un bilan d'énergie (éq. (2.17) suite à un dépôt d'énergie par laser en fonction de la profondeur dans la couche de cuivre. **b)** Taux de collision (ν_{ee}) et libre parcours moyen inélastique (IMFP) des électrons dans le cuivre en fonction de la profondeur dans ce dernier, d'après Mueller et Rethfeld pour ν_{ee} [95] et Nguyen-Truong pour l'IMFP [67], ainsi que de l'énergie gagnée par électron représentée en **a)**.

Influence des coefficients thermodynamiques sur la dynamique de T_e

Les coefficients thermodynamiques utilisés dans le modèle à deux températures affectent fortement la dynamique de la température électronique dans les premiers instants du chauffage. La capacité thermique des électrons C_e représente la quantité d'énergie qu'il faut fournir pour augmenter la température des électrons de 1 K. Puisque C_e augmente avec la température — les valeurs de C_e calculées par Lin *et al.* [23] donnent une bonne approximation de la fluence absorbée par les calculs réalisés plus haut, et ont été validés expérimentalement [9, 20, 22] — plus les électrons sont chauds, plus il faut d'énergie pour continuer d'augmenter leur température à un rythme constant. Par conséquent, bien que toute l'énergie laser soit déposée lors de son interaction avec la matière, le réservoir d'énergie créé dans la région de peau continue de chauffer le reste de l'échantillon, plus froid, de manière latente par diffusion. Cela conduit à une augmentation de la température moyenne $\langle T_e \rangle_z$ même après la fin du dépôt d'énergie par le laser, par rapport à un cas où C_e resterait constant.

Il existe quelques modèles pour la conductivité thermique κ_e. Celui d'Anisimov et Rethfeld [77] est analytique et dépend de coefficients empiriques, tandis que celui de Migdal *et al.* [88] a été déterminé grâce à des simulations *ab initio* de QMD pour une certaine gamme de températures T_e et T_i, et de densité ρ, dans le régime WDM hors équilibre. Ils sont en revanche difficilement discriminables et peu testés dans les gammes de températures atteintes dans notre expérience (autour de 1 eV). Les différences entre chaque modèle sont très faibles pour pouvoir les différencier de manière significative vis à vis des incertitudes expérimentales mises en jeu (voir la figure 1.3c). Il est par ailleurs difficile de travailler à plus bas flux, où ces différences sont plus marquées, puisque le régime de transport d'énergie redevient dominé par les électrons balistiques. A plus haut flux, ces différences entre modèles sont également davantage marquées, mais le diagnostic utilisé pour mesurer la température électronique par spectroscopie XANES n'est potentiellement plus valide car limité à des températures de 5 eV maximum. En effet, lorsque T_e devient de l'ordre de l'énergie de Fermi, la distribution de Fermi-Dirac pour les électrons n'est plus vraiment valide. Une amélioration du rapport signal sur bruit est, à la lumière des connaissances actuelles, la seule option envisageable pour tenter de discriminer les différents modèles de conduction existants.

Enfin, à propos du coefficient de couplage électrons-ions G_{ei}, il représente une perte d'énergie des électrons vers les ions. Il induit une diminution de T_e sur des échelles de temps d'environ 10 ps pour le cuivre, ce qui est bien plus long que notre échelle de temps d'intérêt $\leqslant$ 1 ps et ne remet donc pas en question nos discussions. Plusieurs travaux analytiques et numériques l'ont calculé avec des méthodes différentes de DFT ou TD-DFT (pour *Time-Dependent Density Functionnal Theory* [23, 95–97]). Du côté expérimental, il s'agit d'une grandeur très difficile à mesurer [9], ce qui rend la validation des résultats numériques délicate. La où C_e dépend uniquement de la DOS des électrons et est relativement fiable, G_{ei} dépend à la fois de la DOS des électrons mais aussi de la DOS des phonons, qui devient complexe en présence d'un fort désordre atomique.

Concept de tranche de matière dense et tiède homogène, discussions sur d'autres expériences

Afin d'étudier les propriétés de la matière dense et tiède, encore faut-il s'assurer de bel et bien en créer de manière plus ou moins homogène. Plusieurs travaux publiés utilisent des lasers femtosecondes pour produire des « tranches » homogènes de matière dense et tiède, et étudient des dynamiques différentes à celle présentée dans ce chapitre, mais sont intéressants à analyser. La relaxation électrons-ions a été étudiée dans le cuivre dense et tiède grâce à de l'absorption X résolue en temps [9, 22], pour des flux laser modérés inférieurs au seuil de saturation balistique Q_{NT} défini en début de chapitre. Le chauffage balistique homogène est alors une hypothèse valide. La dynamique de transition de phase solide-liquide dans l'or WDM a aussi été observé par Ernstofer *et al.* [36] en utilisant de la diffraction d'électrons résolue en temps sur des feuilles de 20 nm d'or chauffées par laser à 0,1 J/cm^2 sur un temps de 200 fs, laissant présager d'un renforcement des liaisons atomique pour l'or WDM hors-équilibre. L'hypothèse d'un chauffage homogène est ici une hypothèse valide puisque la fluence laser est inférieure au seuil de saturation balistique, et le temps caractéristique d'observation $>$ 1 ps est bien supérieur au temps de thermalisation des électrons pour une couche d'or aussi fine.

Notre étude met en lumière la problématique concernant la limite pour la production d'une tranche idéale et homogène de WDM. Pour étudier les propriétés de la WDM pour des températures électroniques de quelques eV et sur une échelle de temps de l'ordre de 100 fs, il est nécessaire de travailler avec des flux laser supérieurs au seuil de saturation balistique Q_{NT}. L'épaisseur des échantillons sondés doit être suffisamment fine pour que le transport thermique par conduction se déroule sur une échelle de temps assez rapide.

Améliorations du dispositif expérimental

Plusieurs pistes sont envisagées pour améliorer le dispositif expérimental en termes de rapport signal sur bruit des images et de résolution temporelle, et ainsi pouvoir peut-être discriminer les modèles de conductions :

- une amélioration de la source bétatron en terme d'émissivité a été réalisée sur la salle jaune du LOA courant 2020 - 2021 ;
- après des discussions avec Alessandro Flacco du LOA, une modification du blindage physique en ajoutant des couches de matériaux légers pour ralentir les électrons relativistes permettrait de réduire le nombre et/ou l'intensité des photons X durs détectés sur la CCD ;

- la diminution de la résolution temporelle en rendant les faisceaux pompe et sonde colinéaires, grâce à un miroir sphérique troué refocalisant le faisceau de chauffage sur l'échantillon ;
- si la résolution temporelle actuelle est satisfaisante, au lieu d'utiliser un miroir sphérique troué, un travail sur la qualité du faisceau le long du trajet optique permettrait de rendre le profil spatial du *top-hat* du faisceau sur l'échantillon plus homogène, et ainsi réduire l'incertitude sur la fluence de chauffage.

2.6 Conclusions

En conclusion, nous avons observé la dynamique de la température électronique dans le cuivre dense et tiède grâce à la spectroscopie XANES résolue en temps à l'échelle femtoseconde. Des films de cuivre de 100 nm et 30 nm d'épaisseur ont été chauffés par laser pour un flux absorbé de $2{,}5 \times 10^{13}$ W/cm^2. La spectroscopie XANES proche du flanc L_3 du cuivre permet la mesure directe et en profondeur de la température moyenne des électrons dans les échantillons. Les données expérimentales montrent une augmentation de cette température moyenne jusqu'à un maximum de 1,5 eV en environ 1 ps pour les échantillons de 100 nm, et jusqu'à 4,4 eV en moins de 100 fs pour les échantillons de 30 nm. Ces données sont bien reproduites par des simulations hydrodynamiques utilisant le modèle à deux températures, confirmant un transport de l'énergie par conduction thermique (diffusif) plutôt qu'un chauffage rapide par transport d'électrons balistiques. Les simulations montrent qu'il ne s'agit pas que d'un simple effet de saturation du transport balistique, mais bel et bien d'une réduction du libre parcours moyen des électrons. Le profil de l'augmentation de la température dans les premières centaines de femtosecondes après le chauffage dépend fortement des coefficients thermodynamiques C_e et κ_e, ce dernier étant un sujet de recherche d'actualité [88]. Pour être capable de comparer les différents modèles de ces coefficients, le dispositif expérimental doit être amélioré vis à vis de la statistique de comptage des photons, pour diminuer les incertitudes de mesure.

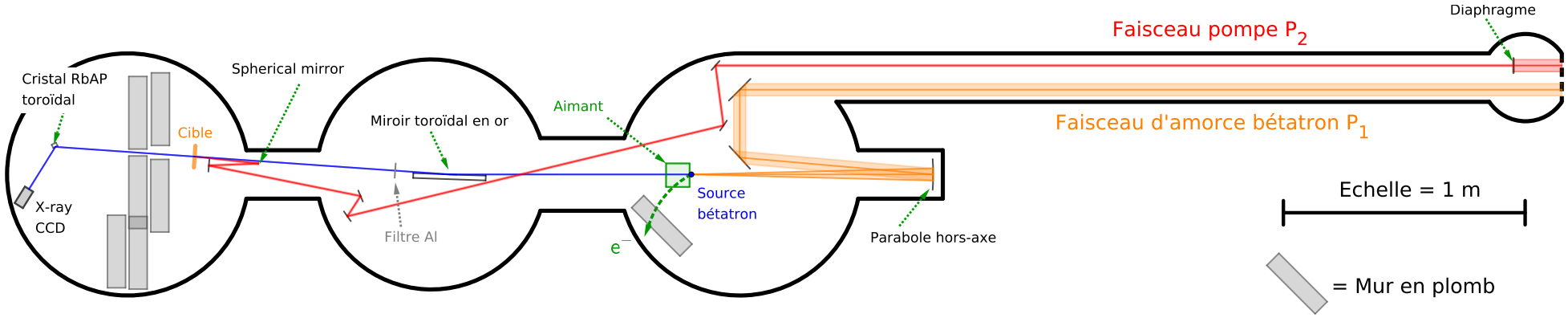

FIG. 2.35 – Schéma complet à l'échelle de notre expérience de spectroscopie XANES au LOA.

Chapitre 3

Simulations *ab initio* des spectres XANES au flanc L_3 du molybdène

« "Timeo libri rex agitur", ça ne veut rien dire, mais c'est ce que j'ai trouvé de plus ... aigre. »

Loth d'Orcanie, Kaamelott (Alexandre Astier).

3.1 Approximations, modèles utilisés et calculs préliminaires 92
3.1.1 Boîte de simulation et critère de convergence 92
3.1.2 Choix du pseudopotentiel dans le formalisme PAW 93
3.1.3 Critères de convergence 95
3.1.4 Procédure des simulations *ab initio* pour la spectroscopie XANES 97
3.2 Le molybdène solide à 300 K 98
3.2.1 Structure atomique du cristal de molybdène 98
3.2.2 Densité d'états électroniques du molybdène autour du potentiel chimique 99
3.2.3 Spectre XANES au seuil L_3 du molybdène à 300 K 101
3.3 Effets de la densité et de la température sur les structures électronique et atomique du molybdène 104
3.3.1 Choix des conditions thermodynamiques de travail 104
3.3.2 Relaxation de l'orbitale 2p avec la densité et la température 104
3.3.3 Cas hors-équilibre thermique $T_e \geqslant T_i = 300$ K 107
3.3.4 Cas à l'équilibre thermique $T_e = T_i$ 109
3.3.5 Cas à faible densité $\rho < \rho_0$ 113
3.4 Bilan des modifications du spectre XANES du molybdène WDM 115
3.4.1 Amplitude de la *white line* 116
3.4.2 Décalage en énergie de la *white line* 116
3.4.3 Épaulement pré-*white line* 117
3.4.4 Structures et flanc post-*white line* 117
3.5 Cartographie des simulations réalisées 118
3.6 Conclusions et perspectives 118

Dans le chapitre précédent, une expérience de spectroscopie XANES résolue en temps a permis de suivre la dynamique de la température des électrons dans le cuivre à l'échelle femtoseconde. Pour cela, il a fallu concevoir le diagnostic permettant de passer des spectres XANES à la température des électrons de manière fiable. Celui-ci a été établi à partir de résultats issus de simulations *ab initio* basées sur la DFT, et a prouvé être applicable dans les expériences par Jourdain *et al.* [8]. Dans la droite ligne de ces résultats, ce chapitre traite des calculs *ab initio* des spectres XANES au seuil L_3 du molybdène réalisés avec le code Abinit. Les travaux présentés en réf. [107] sont précurseurs du travail qui va être présenté ici.

Dans un premier temps, les approximations et les modèles de travail seront présentés, ainsi que des calculs préliminaires permettant de fixer les conditions optimales des simulations en termes de précision des résultats et en temps de calcul. En effet, les calculs de DFT sont très chronophages, et ce même sur des supercalculateurs. Dans un second temps, les différentes propriétés du molybdène (DOS, spectres XANES, ordre atomique) seront calculées aux CNTP (Conditions Normales de Température et de Pression) avant d'étudier les effets que peuvent avoir la température et la densité sur ces propriétés. Ensuite, une analyse approfondie des spectres XANES sous différentes conditions thermodynamiques (T_i, T_e, ρ) sera réalisée. Cela dans l'optique de relier des motifs spécifiques dans les spectres XANES aux structures électroniques et atomique, ou d'autres propriétés et grandeurs macroscopiques.

3.1 Approximations, modèles utilisés et calculs préliminaires

Le code utilisé, Abinit [180, 181], réalise ses calculs sur une boîte d'atomes de taille finie, sur laquelle sont appliquées des conditions aux limites périodiques (CLP). Cela signifie que la boîte est répétée « à l'infini » dans toutes les directions de l'espace. L'utilisation de CLP induit nécessairement une périodicité intrinsèque au système simulé. Voilà pourquoi des simulations sur la matière solide peuvent être réalisées sur des boîtes petites, jusqu'à travailler uniquement sur la maille primitive selon les cas, et pourquoi la description d'états désordonnés nécessite l'utilisation de boîtes aussi grandes que possible. Cependant, la multiplication du nombre d'atomes dans une boîte de simulation faisant augmenter le temps de calcul de manière exponentielle, des calculs complets de dynamique moléculaire *ab initio* pour des éléments lourds comme le cuivre ou le molybdène dans le régime WDM sont rarement menés sur plus d'une centaine d'atomes avec les moyens actuels. L'avènement récent des grappes de calculs exaflopiques ($> 10^{18}$ opérations par seconde) pourra peut-être permettre de travailler sur des systèmes encore plus complexes (actuellement la plupart des supercalculateurs culminent à quelques dizaines ou centaines de pétaFLOPS) [a].

3.1.1 Boîte de simulation et critère de convergence

Les simulations en conditions nominales ont été réalisées sur des boîtes de taille maximale de 128 atomes, soit une répétition $4\times4\times4$ de la maille primitive de molybdène. On ne peut qu'estimer grossièrement les conditions optimales des simulations *a priori*, par l'expérience personnelle d'utilisation du code. Le travail préliminaire à toute simulation *ab initio* de DFT consiste donc à déterminer les paramètres initiaux optimaux en termes de pseudopotentiels utilisés, d'énergie de coupure, de paramètre de maille du cristal, de maillage de l'espace réciproque, etc., ainsi qu'à bien définir les approximations et les modèles utilisés. Ces calculs préliminaires sont réalisés ici, sauf mention du contraire, sur une seule maille primitive d'un cristal parfait de molybdène, de

a. www.top500.org/lists/top500/2021/11/

configuration cubique centrée (BCC), contenant deux atomes. De plus, dans le but d'obtenir des résultats aussi précis que possible pour cette section d'optimisation des paramètres des calculs, l'espace réciproque a été maillé par une grille de points k de Monkhorst-Pack [182] de taille $12 \times 12 \times 12$. Cela correspond à 864 points k au total, car cette grille prend en compte les symétries de la maille (voir la référence [182] et la section 3.1.3 pour plus de détails).

3.1.2 Choix du pseudopotentiel dans le formalisme PAW

Tout travail de simulation *ab initio* commence par la génération de un ou plusieurs pseudopotentiels en considérant les états de valence adéquats suivant le problème considéré. Dans le code ABINIT, le formalisme PAW utilisé a été implémenté par Torrent *et al.* [183]. Ceux utilisés dans ce travail ont été générés par Vanina Recoules [107] avec le code AtomPAW, réalisant des calculs tous-électrons dans le formalisme de la DFT. Cela permet d'obtenir les fonctions d'ondes pour tous les états électroniques, mais pour un seul atome et à 0 K. Nous avons vu dans le chapitre 1.3.3 que le formalisme PAW utilise également l'approximation du cœur gelé, permettant d'économiser les calculs sur les électrons des couches pas ou peu modifiées dans les conditions thermodynamiques $(\mathrm{T_i}, \mathrm{T_e}, \rho)$ simulées. Dans notre cas, seuls les électrons des bandes de conduction 5s et 4d (six électrons) sont calculés explicitement, tous les autres étant gelés. Ils sont supposés être peu modifiés dans le régime WDM pour des températures de quelques eV (l'énergie de la bande 4p du molybdène est environ 35 eV en-dessous du potentiel chimique (énergie de Fermi à température non nulle) [106, 184]). Dans le formalisme PAW, la zone d'augmentation définissant où l'approximation PAW va être appliqué a été choisie à 2,75 bohr = 1,46 Å, correspondant à 46% du paramètre de maille du cristal qui est tabulé à 3,147 Å [185].

Quatre fonctionnelles ont été envisagées pour l'étude du molybdène. La première, nommée PBE est basée sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) et a été définie analytiquement par Perdew, Burke et Ernzerhof en 1996 [153], utilisé dans les calculs en physique du solide depuis plus de vingt ans. La deuxième nommée PBEsol en est une version plus récente datant de 2008 [186], destinée à améliorer la description des propriétés à l'équilibre de systèmes denses et de leurs états de surface. La troisième, PW92, est basée sur l'approximation locale de la densité (LDA) et a été définie par Perdew et Wang en 1992 [187]. La dernière est également la PBE mais pour laquelle les états 4s et 4p sont inclus dans les couches de valence (on la nommera PBE-sc pour *semi-core*).

Afin de déterminer quelle fonctionnelle utiliser pour les simulations, des essais doivent être réalisés pour chacune, afin de comparer les résultats obtenus avec ceux issus de la littérature scientifique. Dans notre cas, nous avons utilisé l'équation d'état de Birch-Murnaghan pour ajuster l'énergie totale calculée dans les simulations en fonction du paramètre de maille du cristal (voir en section 3.1.2).

La méthodologie retenue pour choisir la fonctionnelle est la suivante. On calcule l'énergie totale E d'un système de deux atomes à 0 K pour plusieurs valeurs du paramètre de maille a, autour de la valeur tabulée. Ensuite, en utilisant une équation d'état de Birch-Murnaghan 3.1 [188] pour ajuster la courbe $\mathrm{E} = \mathrm{f(a)}$, on compare les valeurs du paramètre de maille $\mathrm{a_0}$ qui

minimise l'énergie du système avec les résultats de la littérature (tableau 3.1).

$$E(a) = E_0 + \frac{9}{16}K_0 a_0^3 \left(K_0' \left[\left(\frac{a_0}{a}\right)^2 - 1 \right]^3 + \left[\left(\frac{a_0}{a}\right)^2 - 1 \right]^2 \left[6 - 4\left(\frac{a_0}{a}\right)^2 \right] \right) \tag{3.1}$$

$$K_0 = -V\frac{\partial P}{\partial V} \quad , \quad K_0' = \frac{\partial K_0}{\partial P}$$

E_0 est l'énergie totale minimale du système, K_0 le module d'élasticité du matériau, a_0 le paramètre de maille minimisant l'énergie ($E(a = a_0) = E_0$), P la pression et $V = a^3$ le volume déformé (par référence à $V_0 = a_0^3$). Dans le cas du molybdène, les valeurs de a_0, K_0 et K_0' sont des valeurs connues dans la littérature (voir tableau 3.1). Le choix de la fonctionnelle se portera sur celle donnant les valeurs de a_0, K_0 et K_0' les plus proches de ceux de la littérature.

Des calculs sont réalisés avec chaque fonctionnelle mentionnée plus haut, dont les résultats sont représentés en figure 3.1. Sur cette figure, l'énergie totale minimale E_0 pour le pseudopotentiel PBE-sc est très différente des autres car davantage d'électrons sont considérés dans les calculs. Ces simulations préliminaires n'étant pas critiques en terme de temps de calcul, car se réalisant sur une boîte de simulation contenant deux atomes uniquement, elles ont été réalisées avec une énergie de coupure de 35 Ha. Il s'avère que le pseudopotentiel PBE donne les résultats les plus proches des résultats de la littérature. Compte tenu du paramètre de maille $a_0 = 3{,}159$ Å déterminé, la densité de référence du molybdène ρ_0 correspondante est donnée en fonction du nombre d'atomes par maille BCC $N_{at/maille} = 2$, sa masse molaire $M_{mol} = 95{,}95$ g/mol et du nombre d'Avogadro $\mathcal{N}_A$ par la relation :

$$\rho_0^{dft} = \frac{N_{at/maille} \times M_{mol}(Mo)}{\mathcal{N}_A a_0^3} = 10{,}11 \text{ g/cm}^3 \tag{3.2}$$

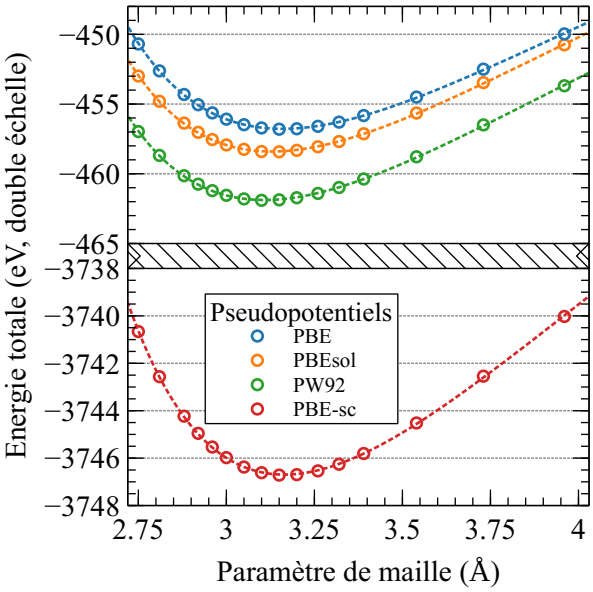

FIG. 3.1 – Étude d'optimisation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille, pour différents pseudopotentiels utilisés. Les données sont ajustées par une équation d'état de Birch-Murnaghan (3.1) pour chaque pseudopotentiel (traits pointillés). L'énergie totale minimale E_0 pour le pseudopotentiel PBE-sc est très différente des autres pseudopotentiels car davantage d'électrons sont considérés dans les calculs.

La densité solide ρ_0 du molybdène issue des calculs DFT pour le pseudopotentiel retenu est donc de 10,11 g/cm^3, soit un écart de 1% avec la valeur tabulée de 10,22 g/cm^3.

Grandeur	Pseudopotentiels PBE	PBE-sc	PW92	PBEsol	Réf.
a_0 (Å)	3,159(2)	3,164(2)	3,107(2)	3,128(2)	3,147(3) [185, 189, 190]
ρ_0 (g/cm^3)	10,108(6)	10,061(6)	10,625(6)	10,412(6)	10,225(6)
K_0 (GPa)	254(2)	246(2)	289(2)	276(2)	265(10) [189–195]
K'_0 (S.U.)	4,42(5)	4,34(4)	4,44(5)	4,43(5)	3,9(7) [189, 190, 194]

TAB. 3.1 – Tableau récapitulatif des résultats obtenus avec chaque pseudopotentiel pour les grandeurs physiques impliquées dans l'équation d'état de Birch-Murnaghan, issus d'ajustements par la méthode des moindres carrés sur les données des simulations. Les résultats pour le pseudopotentiel PBE retenu sont mis en valeur par une police rouge. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'incertitude sur le dernier chiffre de la valeur associée. Les valeurs de la littérature sont calculées par des moyennes sur les valeurs trouvées dans les références mentionnées.

3.1.3 Critères de convergence

Énergie de coupure E_{cut}

Comme il a été vu dans le chapitre 1, les simulations *ab initio* reconstruisent les fonctions d'ondes à partir d'une base d'ondes planes. Leur nombre est limité numériquement par une énergie de coupure E_{cut} : plus cette énergie est grande, plus les résultats sont précis, mais plus le temps de calcul est important. Il faut donc réaliser plusieurs calculs sur une boîte primitive à l'état fondamental ($T_e = T_i = 0$) pour différentes valeurs de l'énergie de coupure, afin de choisir le meilleur compromis en termes de précision des résultats et de temps de calcul. Plus l'énergie de coupure va augmenter d'un calcul à l'autre, plus l'énergie totale U du système doit converger vers une valeur limite U_{conv}. Lorsque l'énergie totale $U(E_{cut}) \equiv U$ pour une énergie de coupure donnée ne diffère pas de l'énergie convergée de plus d'un critère de convergence $\Delta U = U - U_{conv}$, on considère cette énergie de coupure suffisante pour les calculs.

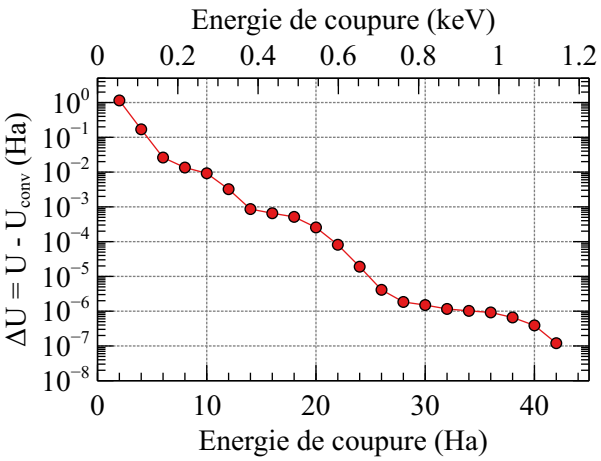

FIG. 3.2 – Étude de la convergence de l'énergie totale vis à vis de l'énergie de coupure E_{cut}. La convergence est caractérisée par la différence ΔU entre l'énergie totale à une énergie de coupure donnée et l'energie totale « convergée » (*ie* à la plus haute énergie de coupure calculée).

L'énergie de coupure optimale va dépendre à la fois du pseudopotentiel PAW utilisé, ainsi que de la nature du matériau étudié. Les calculs de convergence sont réalisés en utilisant le

pseudopotentiel PBE, les résultats sont représentés sur la figure 3.2. L'énergie totale de référence supposée convergée U_{conv} est celle correspondant au calcul réalisé avec l'énergie de coupure la plus grande, c'est à dire $E_{cut} = 44$ Ha = 1197 eV (1 Ha ≈ 27,21138 eV). Il apparaît que pour une énergie de coupure supérieure à 15 Ha, l'écart entre l'énergie totale et la valeur convergée est inférieur à 7×10^{-4} Ha, et descend à $1{,}5 \times 10^{-6}$ Ha pour des énergies de coupures supérieures à 30 Ha. La valeur de l'énergie de coupure de 15 Ha est retenue pour la suite des calculs de DM, et de 35 Ha pour les calculs de section efficace d'absorption, qui sont plus exigeants sur les calculs de fonctions d'onde.

Maillage de l'espace réciproque : nombre de points k

Abinit utilise comme maillage de l'espace réciproque (ou maillage en points k) une grille de type Monkhorst-Pack [182], qui va mailler la première zone de Brillouin associée au système de manière uniforme en fonction des symétries rencontrées. Pour les calculs de dynamique moléculaire, moins sensibles à la finesse du maillage en points k, on travaille avec uniquement le point de Baldereschi [196]. Sa spécificité est que toute fonction d'onde estimée en ce point est une excellente approximation de la fonction d'onde moyenne dans toute la zone de Brillouin, particulièrement utile lors de la simulation d'états liquides. Pour un configuration BCC, les coordonnées d'un tel point sont (1/4, 1/4, 1/4). Ce point spécifique est utilisé pour économiser du temps de calcul. Dans l'idéal, il faudrait réaliser tous les calculs sur une grille de point k la plus fine possible, notamment lorsque la matière présente de forte périodicité et donc une structure de bande complexe, comme pour les solides cristallins.

Les calculs de section efficace d'absorption sont, quant à eux, très sensibles à la finesse du maillage de l'espace réciproque. Plus le maillage sera fin, et plus les calculs seront précis. Or, on rappelle que l'augmentation du nombre de point k sur lesquels les simulations sont réalisées rallonge significativement le temps de calcul. On représente l'effet de la finesse du maillage de l'espace réciproque sur le spectre XANES au flanc L_3 du molybdène sur la figure 3.3. Ces calculs ont été menés sur une boîte de 128 atomes à 300 K et à densité solide. On constate de fortes variations du spectre pour la grille $1 \times 1 \times 1$, et on remarque que le spectre calculé en utilisant le point k de Baldereschi est beaucoup moins sujet à ces variabilités. On observe également que plus la grille de points k est fine, plus le spectre semble converger vers une forme donnée. La grille $3 \times 3 \times 3$ sera donc celle utilisée pour la suite des simulations des sections efficaces d'absorption.

Nombre de niveaux électroniques

Le nombre de niveaux électroniques considérés est un paramètre important dans les simulations. Chaque niveau d'énergie peut-être occupé au maximum par deux électrons d'après le critère de Pauli. Il faut alors que le nombre de niveaux considérés dans les simulations soit suffisant pour permettre à tous les électrons non gelés de trouver leur place. En outre, plus la température des électrons va être importante et plus il va falloir de niveaux pour décrire tous les états qui leur sont accessibles. En effet, suivant le taux d'occupation de Fermi-Dirac, un système de haute température va permettre aux électrons d'occuper des niveaux d'énergie plus élevée.

Par ailleurs, lors de la génération des spectres d'absorption des rayons X, le nombre de niveaux d'énergie disponible va influer sur l'énergie maximale calculable pour chaque spectre : un faible nombre de niveaux considérés dans les simulations va couper le spectre à partir d'une certaine valeur. Cela peut conduire à manquer des informations importantes. Il faut donc dans un

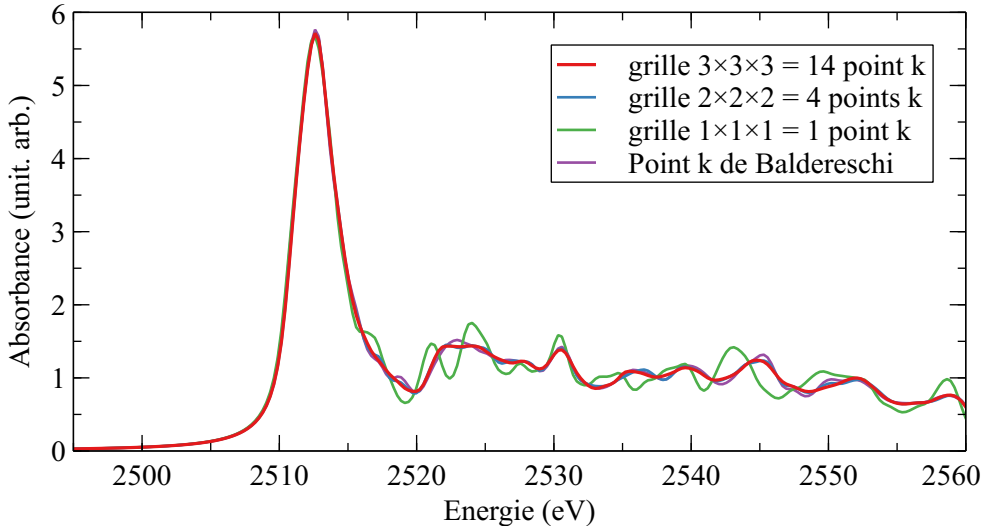

FIG. 3.3 – Étude d'optimisation sur la grille de points k, basée sur le spectre XANES au seuil L_3 du molybdène à 300 K. On représente différentes tailles de grilles selon la définition de Monkhorst-Pack [182] ainsi que pour le point k de Baldereschi [196].

premier temps produire plusieurs spectres XANES pour différents nombres de niveaux électroniques, afin d'estimer si la gamme spectrale simulée est suffisante pour produire des diagnostics utilisables lors des expériences.

Le spectre XANES calculé en fonction du nombre de niveaux accessibles par les électrons est représenté sur la figure 3.4 (voir en section 3.2.3 pour la production de spectres XANES). On constate que plus le nombre de bandes accessibles est important, et plus la gamme d'énergie considérée dans les calculs de section efficace d'absorption est grande. Il s'avère que 2560 bandes suffisent à prendre en compte tous les états électroniques occupés avec l'élargissement de Fermi-Dirac pour $T_e \leqslant 3$ eV, et permettent de décrire une gamme énergétique suffisamment large, d'environ 50 eV après la *white line*. Une simulation à $T_e = 5$ eV montre que 2560 bandes ne suffisent cependant pas à décrire tous les états électroniques à cette température. Or, le temps de calcul pour une boucle de calcul de DFT est multiplié par presque deux entre les calculs sur 3840 bandes et 2560 bandes. On choisit alors de réaliser les calculs sur 2560 bandes pour $T_e \leqslant 3$ eV, et sur 3840 bandes pour $T_e = 5$ eV.

3.1.4 Procédure des simulations *ab initio* pour la spectroscopie XANES

Afin de simuler les spectres XANES dans différentes conditions thermodynamiques, on applique une procédure systématique pour les simulations, illustrée par le synoptique 3.5. Dans un premier temps, la dynamique moléculaire est simulée pour les conditions thermodynamiques (T_i, T_e, ρ). Plusieurs algorithmes de DM sont utilisables, dans notre cas nous avons utilisé un algorithme dit de Langevin [197] pour les cas de températures inférieures ou égales à 1 eV, et un algorithme basé sur l'ensemble isocinétique [159, 198] mieux adapté à des températures supérieures à 1 eV. À l'issue des simulations de DM, cinq positions à l'équilibre sont extraites, puis on réalise les calculs de densités d'états électroniques et de section efficace d'absorption X sur chacune de ces configurations. On moyenne enfin ces grandeurs sur toutes les configurations pour obtenir les DOS et spectres XANES finaux pour les conditions (T_i, T_e, ρ). Cette procédure de moyenne sur plusieurs configurations atomiques à l'équilibre est importante, surtout pour les cas désordonnés, dont les DOS et les spectres XANES associés peuvent présenter des variations

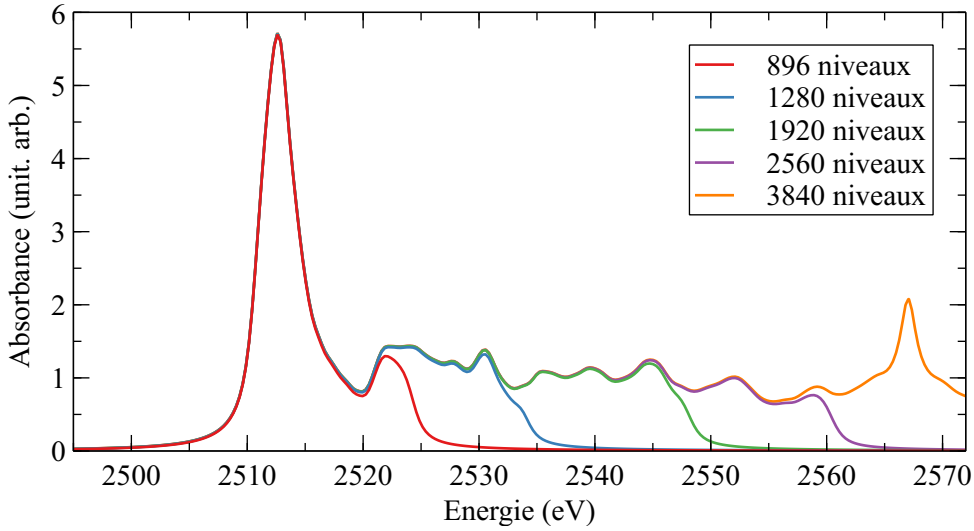

FIG. 3.4 – Étude d'optimisation du nombre de niveaux électroniques considérées dans les calculs, basée sur le spectre XANES au seuil L_3 du molybdène à 300 K.

importantes d'une configuration à l'autre. Un compromis de cinq configurations a été choisi en termes de temps de calcul et de précision des résultats.

3.2 Le molybdène solide à 300 K

Les simulations préliminaires présentées ci-dessus se font pour la plupart aux conditions normales de températures et de pression (CNTP), car c'est dans ces conditions que les matériaux sont les mieux connus. Cela nous permet d'avoir une référence solide pour la suite des calculs dans des conditions plus exotiques. Bien que les propriétés thermoélastiques du molybdène soient bien connues aux CNTP via son équation d'état, la densité d'états électroniques et le spectre XANES au niveau du seuil L_3 sont en revanche plus difficilement trouvables dans la littérature.

3.2.1 Structure atomique du cristal de molybdène

Aux CNTP, la structure cristalline du molybdène est cubique centrée (ou BCC pour *base cubic centered* en anglais). Une maille primitive d'un cristal parfait de molybdène BCC est représentée sur la figure 3.6. Chaque maille est constitué de deux atomes effectifs : l'atome central et les huit atomes dans chaque coin du cube partagés par huit mailles chacun.

Une grandeur permettant de caractériser la structure cristalline de la matière, et l'ordre atomique de manière générale, est la fonction de distribution radiale $g(\vec{r})$ calculée selon l'équation (3.3). Elle représente la probabilité de rencontrer un atome j à une distance r d'un atome i. Pour une structure cristalline parfaite à 0 K, elle est caractérisée par des pics localisés aux positions atomiques du cristal considéré. Lorsque la température augmente, l'agitation thermique des atomes les fait osciller autour de leur position d'équilibre selon un certain déplacement quadratique moyen, ce qui va élargir ces pics. On représente sur la figure 3.7 la fonction de distribution radiale du molybdène calculée pour le molybdène à 300 K. On constate que les pics possèdent une certaine largeur, et sont tous localisés aux distances interatomiques attendues pour le cristal BCC de molybdène.

$$g(\vec{r}) = 4\pi || \vec{r} || \times |\rho(\vec{r}) - \rho_0| \tag{3.3}$$

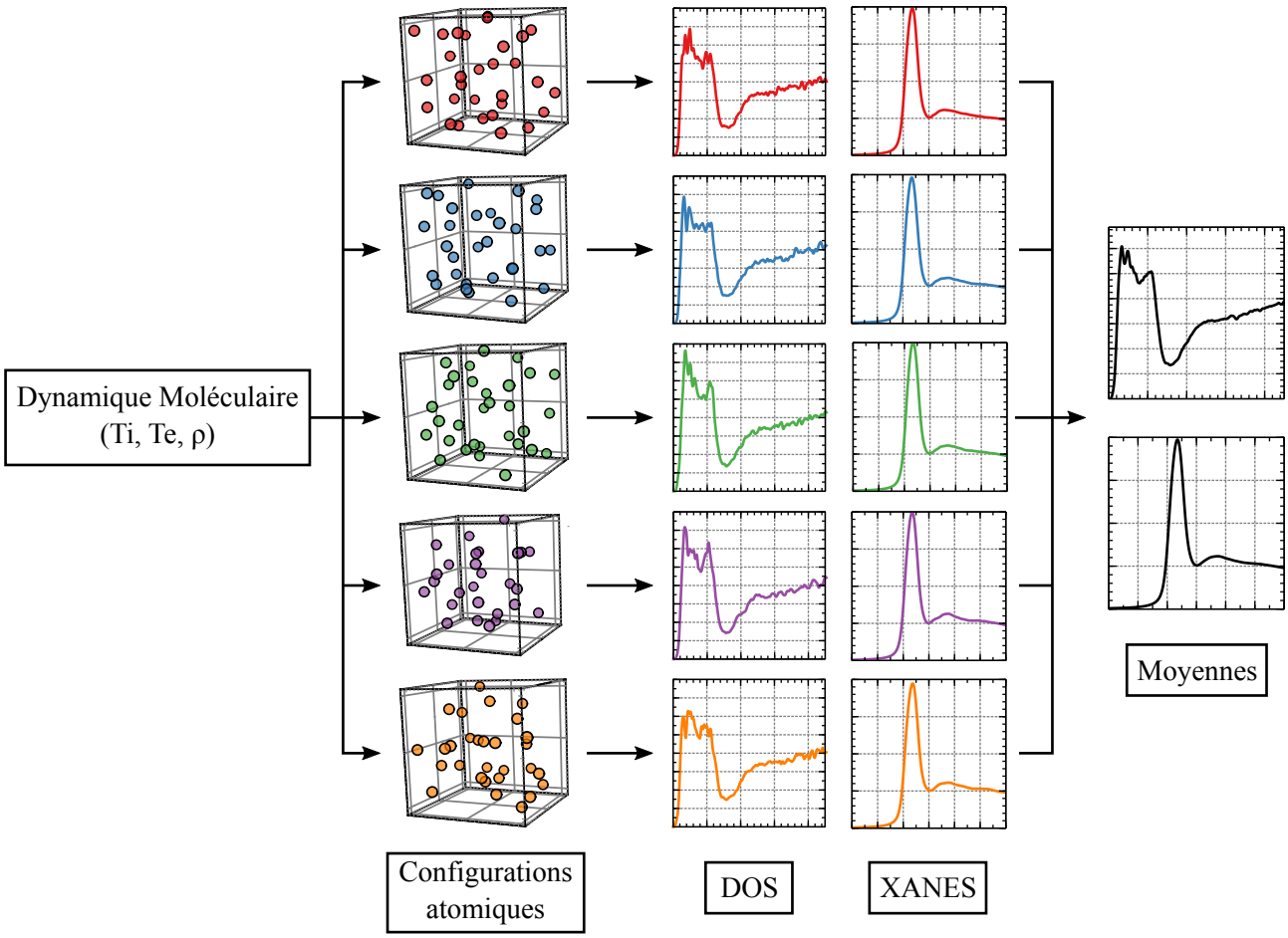

FIG. 3.5 – Synoptique de la procédure mise en place pour les simulations des spectres XANES, illustrée avec le cas $T_i = T_e = 0{,}5$ eV, $\rho = \rho_0$ et une boîte de 128 atomes. La dynamique moléculaire est réalisée dans un premier temps avec ces conditions thermodynamiques, et cinq configurations atomiques à l'équilibre sont extraites (on ne représente qu'une portion de la boîte de simulation sur le synoptique par soucis de clarté). Sur chacune de ces configurations, on réalise des calculs de densités d'états électroniques et de section efficace d'absorption X au niveau du seuil L_3 du molybdène. Les DOS et spectre XANES finaux sont issus d'une moyenne sur les cinq configurations atomiques.

3.2.2 Densité d'états électroniques du molybdène autour du potentiel chimique

Outre l'arrangement des atomes de la matière, la grandeur principale issue des calculs avec ABINIT est la densité d'états électroniques (DOS). Elle donne le nombre d'états électroniques par unité d'énergie. La DOS occupée représente la probabilité pour qu'un électron possède une énergie E, et est simplement le produit de la DOS par la distribution de Fermi-Dirac $f(E,T_e,\mu)$. De manière analogue, les états capables d'accueillir des électrons, ou DOS inoccupée g_{ino}, est donnée par l'équation (3.4) comme le produit du taux d'inoccupation de Fermi-Dirac $(1-f)$. Ce sont ces états qui vont être sondés par la spectroscopie XANES. On représente les densités d'états totale (DOS) et projetées sur les états s, p et d (PDOS) du molybdène à 300 K et à la densité solide sur la figure 3.8. Les données sont convoluées par une fonction gaussienne de 0,6 eV de largeur à mi-hauteur, afin de légèrement lisser les données). Les DOS et PDOS inoccupées sont représentées par la zone colorée sous les courbes.

$$g_{ino}(E,T_e,\mu) = \Big(1 - f(E,T_e,\mu)\Big)g(E) \tag{3.4}$$

On remarque que la DOS du molybdène est caractérisée par deux « sous-bandes » de part

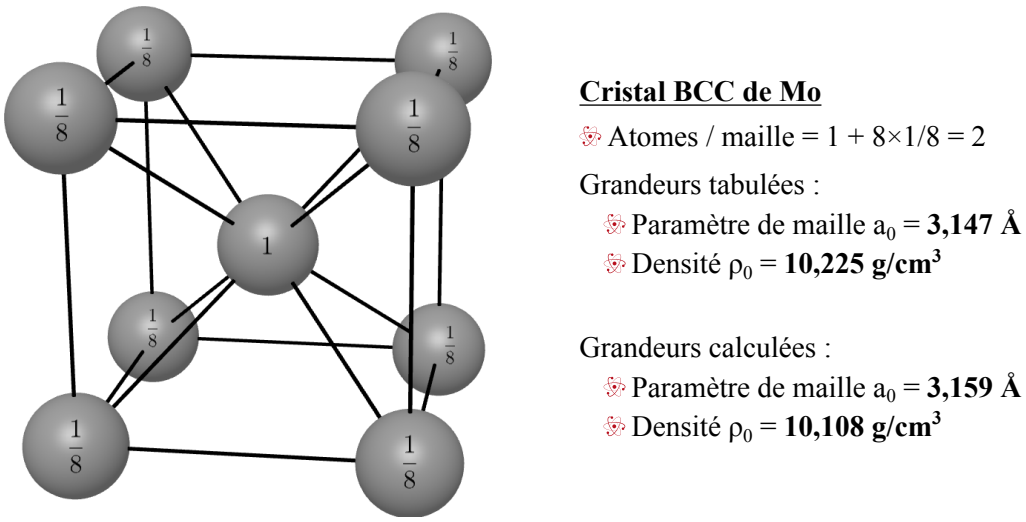

FIG. 3.6 – Maille primitive caractéristique d'une structure cristalline BCC. Cette structure est caractérisée par un atome central et huit atomes partagés par huit mailles voisines. Les grandeurs données pour le molybdène sont issues du tableau 3.1.

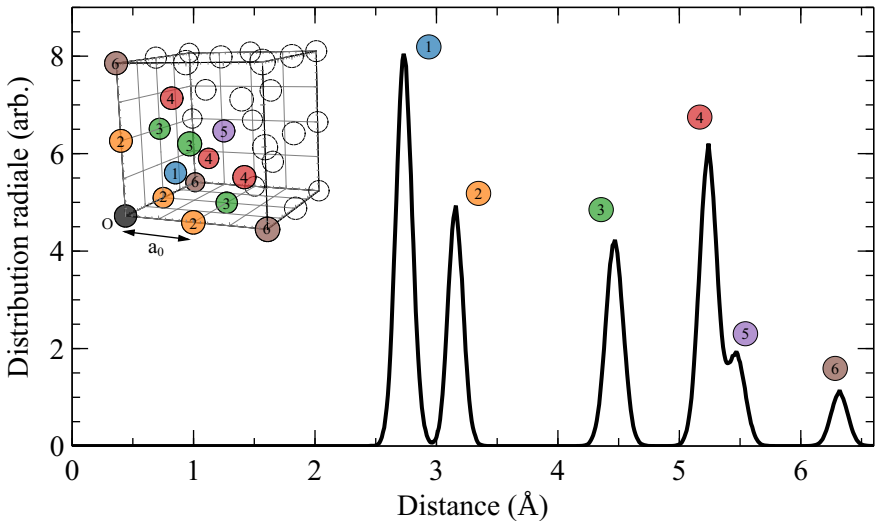

FIG. 3.7 – Fonction de distribution radiale, ou g(r), calculée pour le cristal de molybdène aux CNTP (ρ_0, 300 K). Les différents pics de la fonction sont associés aux atomes voisins de l'atome de référence (noté O) dans l'encart par des sphères de couleur numérotées.

et d'autre du potentiel chimique, caractéristiques de la bande 4d remplie à moitié. La partie de la DOS avant le potentiel chimique est composée principalement d'états d, avec une faible contribution de la part des états s et p. Elle est constituée de trois pics secondaires à –4,1 eV, –2,9 eV et –1,7 eV. La partie de la bande à 2,2 eV après le potentiel chimique, plus étroite que la précédente, est uniquement caractéristique des états d inoccupés. À plus haute énergie, la DOS du molybdène est caractérisée par un creux entre 5 et 10 eV, suivi d'un faible flanc à partir de 10 eV au delà de μ, d'une valeur moyenne d'environ 40% de l'amplitude du pic des états 4d inoccupés. Nous supposons que ce flanc est caractéristique d'une singularité de Van-Hove dans la structure de bande du molybdène, comme dans le cas des modulations après le seuil L_3 observées dans le cuivre [45]. Des simulations de la structure de bande du molybdène pour nos conditions permettraient de vérifier ce point. On note que la DOS totale calculée ici pour le molybdène BCC est en très bon accord avec celle donnée par Oelhafen *et al.* [168], représentée sur la figure 3.9.

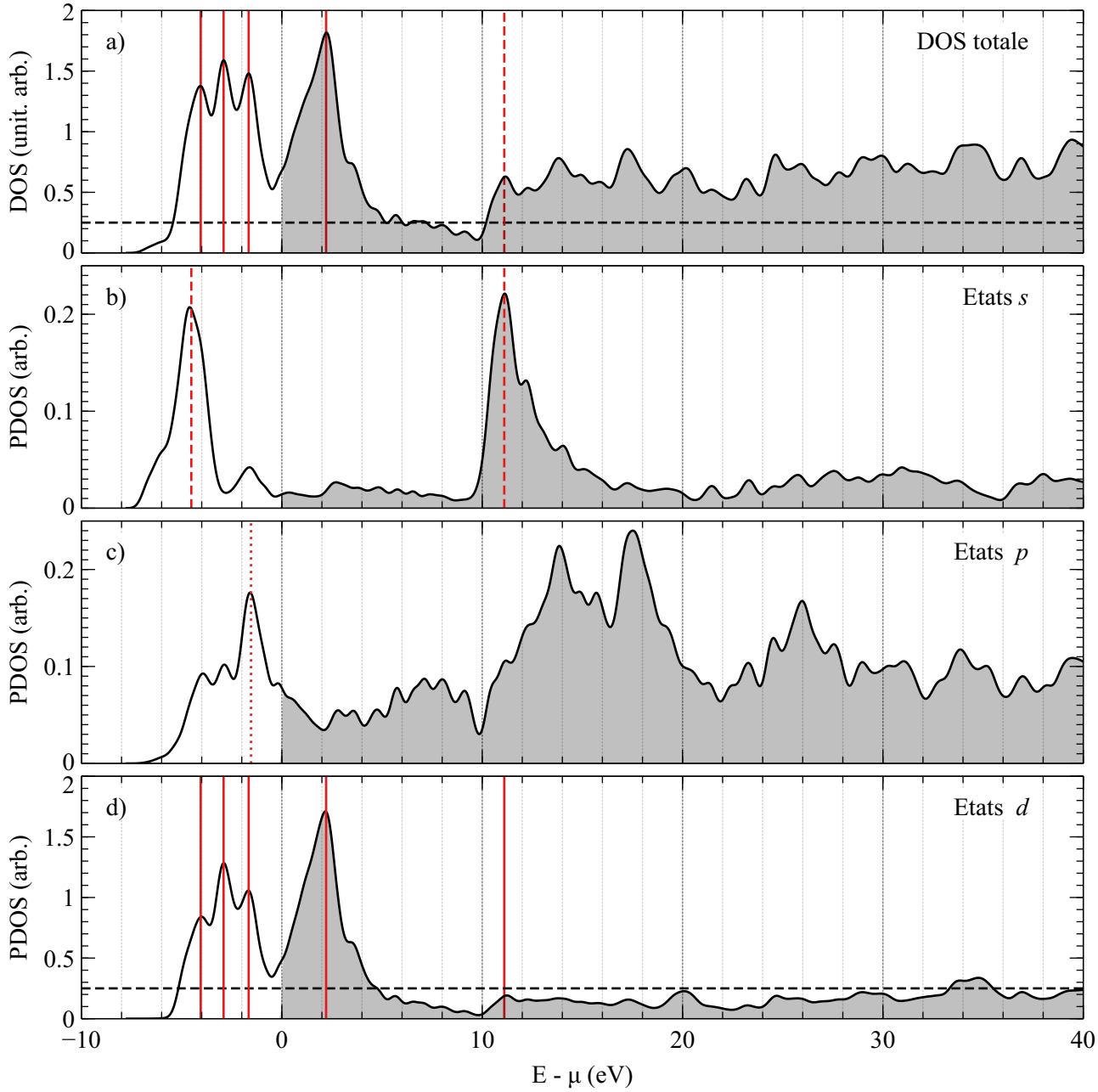

FIG. 3.8 – **a)** Densité d'états électroniques (DOS) du molybdène autour de le potentiel chimique, à $T_e = T_i = 300$ K et à la densité solide. La DOS inoccupée par les électrons est représentée par la zone colorée. Densités d'états électroniques projetés sur les états s (**b**), p (**c**) et d (**d**). Différents pics caractéristiques de chaque densité d'états projetés sont représentés sur les graphes par des tirets pour les états s, en traits pointillés pour les états p, et en traits pleins pour les états d. On représente l'échelle utilisée pour la DOS des états s et p sur les graphes **a** et **d** par un trait tireté horizontal.

3.2.3 Spectre XANES au seuil L_3 du molybdène à 300 K

Dans cette étude, l'absorption X du molybdène est explorée autour du seuil L_3, tabulé à 2520,2 eV [106]. La spectroscopie XANES qui nous intéresse est alors capable de sonder des états finaux s et d à partir d'un état initial $2p_{3/2}$ (règle de sélection dipolaire électrique $\Delta l = \pm 1$). Les motifs associés à la PDOS sur les états p ne sont donc pas visibles sur les spectres XANES au niveau du seuil L_3.

La position absolue en énergie d'un seuil d'absorption d'un atome dans son état fondamen-

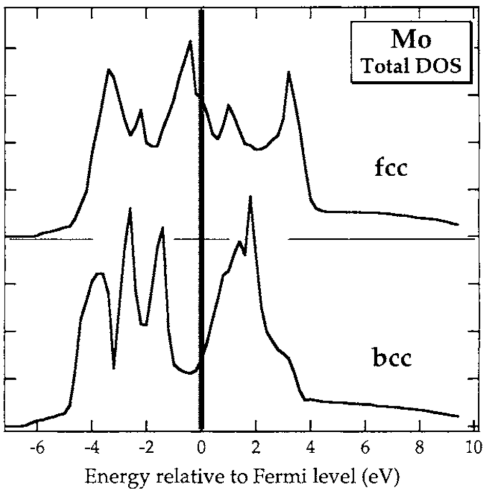

FIG. 3.9 – DOS totale du molybdène FCC et BCC à 300 K calculée par Oelhafen *et al.* [168].

tal (T=0 K) correspond, comme on l'a vu dans le chapitre 1, à la différence d'énergie entre un état électronique initial et un état final. Dans les simulations, l'énergie calculée est différente de celle trouvée dans la littérature, notamment à cause des approximations liées à l'utilisation de la DFT. Ces approximations induisent un décalage ΔE_{cg} en énergie entre les résultats des calculs et les données de la littérature aux conditions normales de température et de pression (densité solide, 300 K). On choisit de fixer la position du spectre à 300 K simulé par rapport au seuil L_3 du molybdène tabulé à 2520,2 eV, donnant un décalage systématique $\Delta E_{cg} = 9{,}694$ eV vers les hautes énergies. Ce même décalage est systématiquement utilisé quelles que soient les conditions de température et de densité simulées.

Le spectre XANES au seuil L_3 du molybdène calculé par DFT est représenté sur la figure 3.10 avec un spectre expérimental obtenu au CELIA lors d'une expérience préparatoire de février 2020 (voir au chapitre 4). On y représente également les densités d'états s et d tracées en regard.

Le spectre XANES a été calculé à partir d'un état initial 2p issu d'un calcul atomique. On tient compte de la largeur naturelle de la transition L_3 par une fonction lorentzienne de 1,56 eV de largeur à mi-hauteur, valeur issue d'un calcul atomique [199]. Les motifs caractéristiques des DOS projetées sur les états s et d se retrouvent sur le spectre XANES, et sont mis en évidence par des traits verticaux ou des flèches sur les deux graphes. On constate bien que la forme du spectre XANES est directement liée aux densités d'états projetés s et d accessibles depuis l'état 2p initial. Le spectre est principalement caractérisé par sa *white line* représentative des états 4d inoccupés, dont le maximum est situé à 2522,3 eV, et d'une largeur à mi-hauteur de 3,825 eV. Le spectre après la *white line* est caractérisé par une chute de l'absorption donnant un creux d'absorption vers 2530 eV, puis par un deuxième seuil de faible amplitude (augmentation de 10% de l'absorbance) vers 2531 eV. Il est composé à la fois du seuil visible sur les états d et aussi du pic caractéristique des états 5s inoccupés (voir figure 3.8). Les différences de formes entre les PDOS et le spectre XANES de la figure 3.10 sont dues à plusieurs facteurs. Par exemple, la convolution de la DOS par la fonction lorentzienne représentant l'élargissement naturel de la transition L_3, et aussi aux éléments de matrice de l'opérateur dipolaire électrique utilisé pour calculer la probabilité de transition entre l'état initial 2p et les états finaux, et des termes de phases (rétrodiffusions, voir ch. 1). Les motifs principaux représentés par des flèches ou des traits verticaux sur la figure 3.10, bien que lissés sur le spectre XANES, sont néanmoins bien

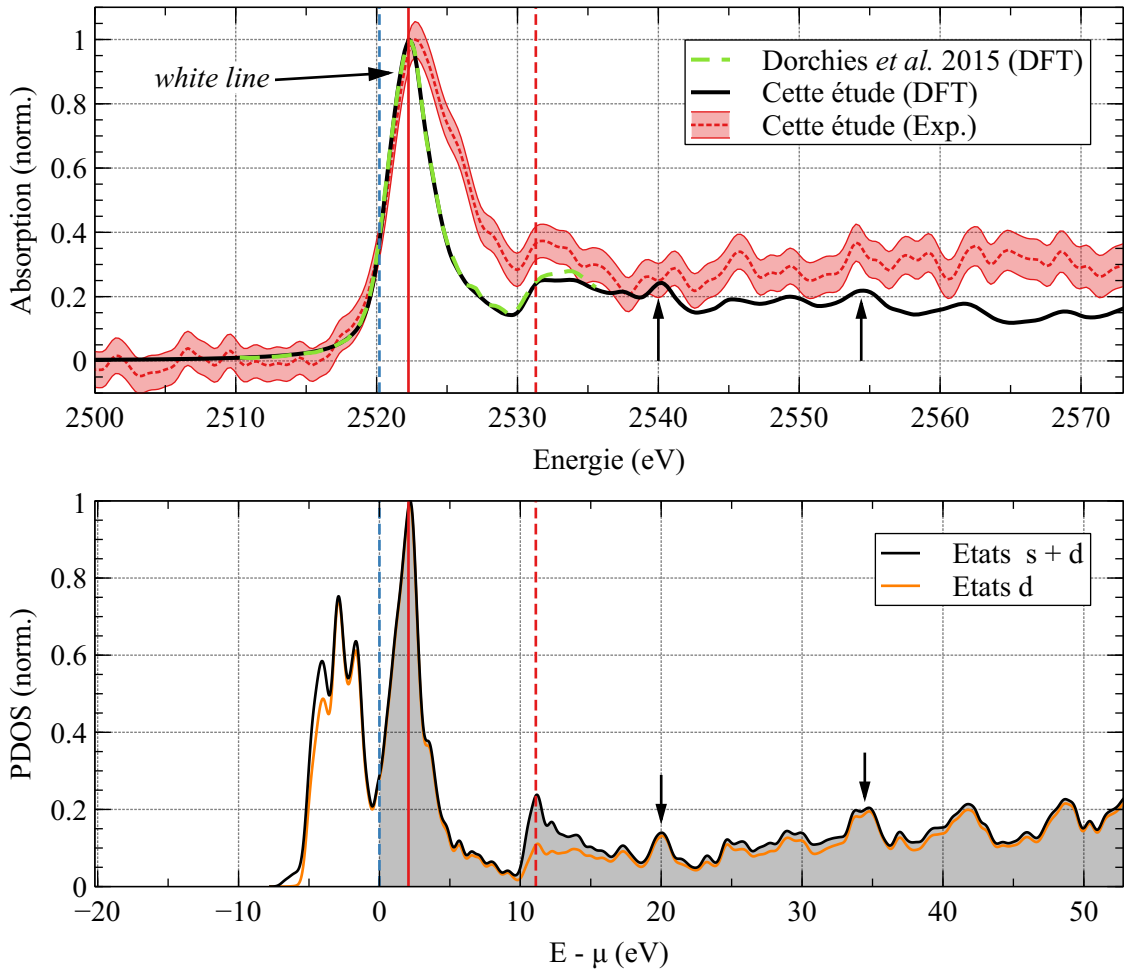

FIG. 3.10 – HAUT : Spectre XANES au flanc L_3 du molybdène calculé par DFT aux CNTP, comparé à un spectre expérimental obtenu au CELIA en février 2020 et au spectre calculé par DFT dans les mêmes conditions par Dorchies *et al.* [107] (tirets verts). La zone colorée autour de la courbe expérimentale représente son incertitude liée à la statistique de comptage de photon. BAS : Densités d'états électroniques projetés s et d autour du potentiel chimique, accessibles depuis un état p. Les états inoccupés sont représentés par la zone colorée. Les motifs remarquables entre les DOS et le XANES sont repérés par des traits ou des flèches verticaux.

retrouvés aux bonnes énergies entre la DOS et le XANES.

On constate une assez bonne concordance entre le front de montée du spectre calculé par DFT et le spectre expérimental sur du molybdène froid, ainsi qu'une excellente accord entre le spectre calculé dans cette étude et celui calculé par Dorchies *et al.* [107]. Les minces différences entre les spectres calculés par DFT proviennent du fait que dans leur étude, les auteurs ont utilisé une grille de points k différente de celle utilisée ici. Les motifs remarquables se retrouvent aux bonnes énergies, comme le maximum de la *white line* à environ 2523 eV et le début du flanc post-WL à 2532 eV. La *white line* expérimentale est plus large que celle calculée par DFT, probablement à cause de la résolution expérimentale et des filtres numériques appliqués (voir plus de détails dans le chapitre 4), mais l'investigation d'une telle différence n'a pas encore été identifiée avec certitude. On constate également que le niveau moyen d'absorption après la *white line* est plutôt bien reproduit par les simulations, quoique environ 5% à 10% plus bas que les mesures.

3.3 Effets de la densité et de la température sur les structures électronique et atomique du molybdène

L'objectif principal du travail présenté dans ce chapitre est la simulation du molybdène dans une gamme de configurations thermodynamiques (T_i,T_e,ρ). Ce type de simulations étant de longue haleine, une estimation des conditions thermodynamiques rencontrées expérimentalement est nécessaire pour optimiser les temps de calculs et couvrir suffisamment de cas (T_i,T_e,ρ) pour pouvoir interpréter les résultats expérimentaux. Le code hydrodynamique ESTHER a été utilisé pour estimer ces conditions. Une fois choisies, une batterie de simulations sont réalisées pour chaque cas. D'abord, la simulation de la dynamique moléculaire pour une condition (T_i,T_e,ρ) donnée, donnant accès à plusieurs configurations atomiques possibles. Ensuite, les sections efficaces d'absorption du rayonnement X et les densités d'états projetées sont calculées sur cinq de ces configurations atomiques pour chaque condition (T_i,T_e,ρ), afin d'obtenir une moyenne représentative pour les états les plus désordonnés.

3.3.1 Choix des conditions thermodynamiques de travail

Le choix des densités et températures de travail s'est fait en s'appuyant entre autres sur les résultats de simulations hydrodynamiques du code ESTHER. Ces calculs nous permettent d'estimer les conditions thermodynamiques auxquelles on s'attend dans une expérience pompe-sonde sur le molybdène. Dans ces simulations, des impulsions lasers (300 fs de durée à mi-hauteur, polarisation P, 30° incidence) viennent chauffer un échantillon composé d'une couche de molybdène de 30 nm ou 60 nm sur un substrat de 1 µm de plastique. Une sélection de quatre fluences laser jusqu'à 3 J/cm^2 sont représentées sur la figure 3.11 pour les deux épaisseurs de molybdène simulées. Le modèle à deux températures est utilisé dans les simulations hydrodynamiques, les coefficients de transports choisis sont issus des travaux de Lin *et al.* pour la capacité thermique des électrons C_e et pour le coefficient de couplage électron-ion G_{ei} [23], d'Anisimov et Rethfeld pour la conductivité thermique électronique κ_e [77], des équations d'état BLF pour la capacité thermique ionique C_i [79, 80] et de Touloukian pour la conductivité thermique ionique κ_i [82].

On y constate que pour la plus grande épaisseur, la densité varie entre 60% et 80% de la densité solide ρ_0 sur une échelle de 10 ps. Le travail s'est donc préférentiellement axé sur des densités de 8,09 g/cm^3 (0,8ρ_0) et 6,07 g/cm^3 (0,6ρ_0). Par choix, des densités plus faibles n'ont pas été explorées pour le moment. Concernant les températures, les simulations hydrodynamiques prévoient que T_e atteigne jusqu'à 6 eV, et T_i jusqu'à 2,5 eV, qui sont de toute manière dans la gamme des températures limites réalisables en général dans les simulations *ab initio* de dynamique moléculaire dans nos applications.

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

On rappelle que les calculs de structure électronique avec ABINIT se font sur un nombre limité d'électrons de valence. Nous avons ainsi considéré uniquement les six électrons des couches 4d et 5s dans les calculs, tous les autres étant gelés dans leur état atomique fondamental, calculé pour un atome unique. Or, en réalité, la structure électronique globale des atomes est modifiée en fonction de la densité et de la température. On qualifie ces effets de « relaxations ».

Le premier effet de relaxation auquel on s'intéresse est fonction de la densité. Lorsque la densité de la matière diminue, les distances interatomiques sont plus importantes. Dans ce cas, l'écrantage des potentiels atomiques diminue, provoquant un décalage de l'énergie de l'orbitale

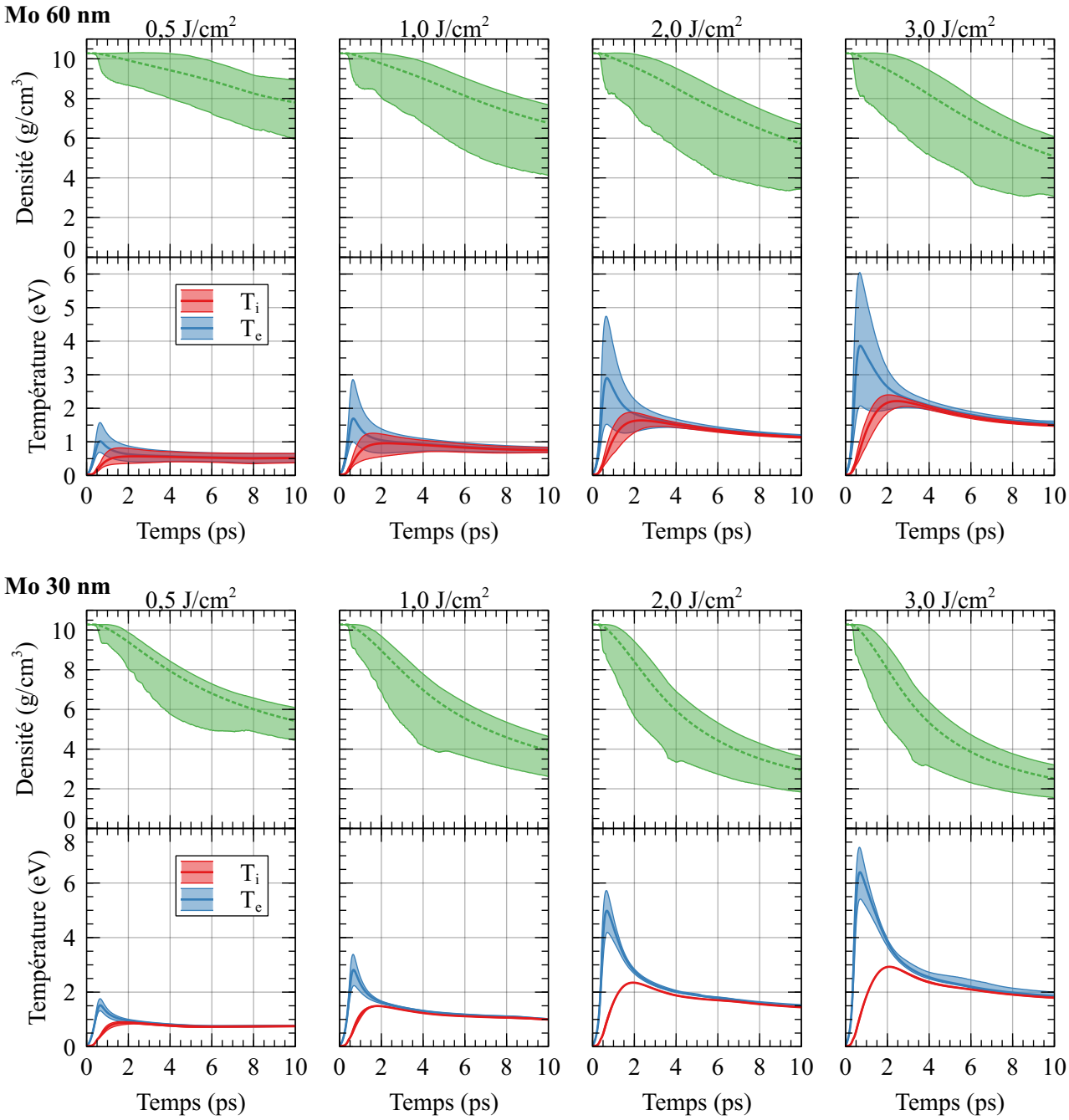

FIG. 3.11 – Évolution thermodynamique de cibles de molybdène de 60 nm (graphes du haut) et 30 nm (graphes du bas) pour différentes fluences laser incidentes, de 0,5 J/cm^2 à 3,0 J/cm^2 de gauche à droite. La densité et les températures des ions T_i et des électrons T_e moyennes dans les cibles sont représentées, les zones colorées sont les écarts à la moyenne rencontrés au sein de la cible.

2p vers les basses énergies (les électrons sont plus fortement liés à leur atome). Afin de quantifier ces effets, des calculs dits « tous-électrons » ont été réalisés en utilisant le code Wien2K [200] par Vanina Recoules (voir la réf. [107], notamment le *supplemental material*). Ces calculs ne considèrent aucun électron gelé, tous les états électroniques sont explicitement calculés, mais sont réalisés pour un atome isolé dans une maille BCC et à 0 K. Dans l'absolu et dans l'idéal, tous les électrons auraient dus aussi être considérés dans les calculs de DM *ab initio*, mais cela aurait allongé leur durée de manière considérable. On représente le décalage ΔE_ρ en fonction de la compression ρ/ρ_0 sur le graphe de la figure 3.12a, pour la sous-couche $2p_{3/2}$ du molybdène.

La densité solide $\rho_0 = 10{,}11$ g/cm^3 calculée plus haut est ici prise comme référence (pas de relaxation à cette densité). On constate que la relaxation de la sous-couche $2p_{3/2}$ est plutôt linéaire en fonction de la densité autour de la densité solide. Il s'est avéré que le pseudopotentiel utilisé dans les simulations *ab initio* présentées plus loin n'est pas compatible avec les données produites avec le code Wien2K. Faute de temps pour réaliser des simulations supplémentaires avant la fin de ma thèse, seules des descriptions simples et qualitatives des cas à faible densités seront donc faites dans ce chapitre. Aucune position absolue en énergie n'est exploitable dès que $\rho < \rho_0$.

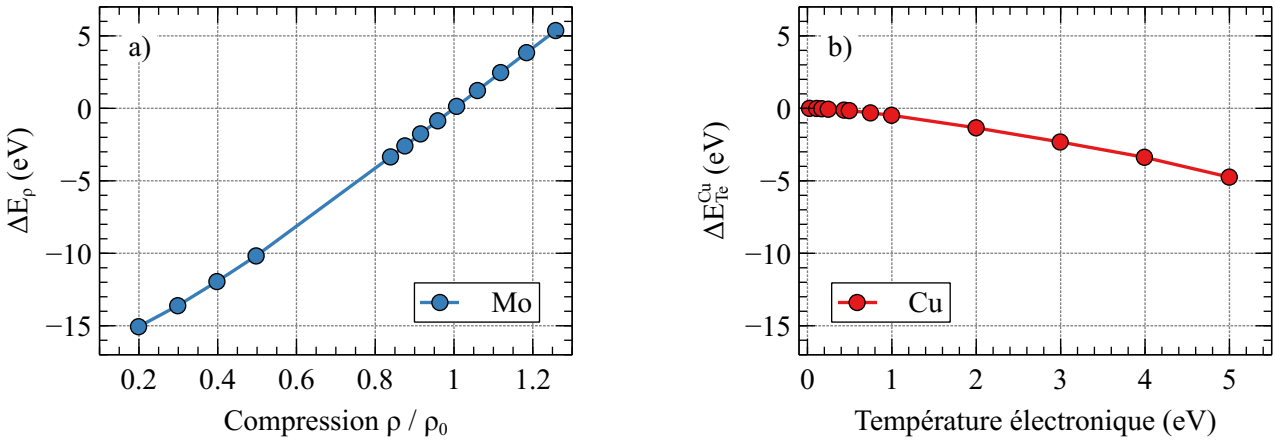

FIG. 3.12 – **a)** Relaxation de la sous-couche $2p_{3/2}$ du molybdène en fonction de la compression ρ/ρ_0. Données « tous-électrons » calculées avec le code Wien2K [200]. La densité solide de référence $\rho_0 = 10{,}11$ g/cm^3 est celle calculée par DFT avec le pseudopotentiel PBE. **b)** Relaxation de l'orbitale $2p_{3/2}$ du cuivre en fonction de la température électronique. Données issues de la thèse de N. Jourdain [73]

L'effet de la température électronique n'a pas été étudié ici, car il a été considéré que l'orbitale 2p du molybdène devait être peu influencée par la température modérée atteinte dans nos simulations *ab initio* (< 5 eV). À titre de comparaison, l'effet de la température électronique sur l'orbitale 2p du cuivre a été calculé par N. Jourdain et est représenté sur la figure 3.12b. On constate que l'effet de la température sur la relaxation de l'orbitale 2p du cuivre est limité à un décalage de la sous-couche $2p_{3/2}$ de quelques eV vers les basses énergies jusqu'à une température de 5 eV. Un effet très amoindri est attendu pour le molybdène, dont l'énergie de la couche 2p est à –2520 eV du potentiel chimique, bien plus importante que celle du cuivre qui est à –932 eV. Des simulations *ab initio* utilisant un ensemble PAW considérant tous les électrons du molybdène devront toutefois être conduites (sur un atome dans une maille BCC), afin de quantifier précisément l'effet de la température sur la relaxation de la couche 2p du molybdène. Cela permettra également de vérifier l'hypothèse faite dans nos calculs, négligeant l'effet de la température sur l'énergie du niveau 2p du molybdène.

En analysant les taux d'occupation des états électroniques décrits dans les simulations, il s'avère que les premiers états 4d décrits par le pseudopotentiel PAW choisi commencent à se dépeupler dès que la température électronique dépasse 1 eV. Le taux d'occupation du premier état décrit est $> 99{,}9\%$ pour 1 eV, 97,1% pour 2 eV, 92,3% pour 3 eV et 80,3% pour 5 eV. Faute de temps pour réaliser de nouvelles simulations tenant compte de plus d'électrons de valence, seules les simulations pour $T_e \leqslant 2$ eV sont exploitables.

3.3.3 Cas hors-équilibre thermique $T_e \geqslant T_i = 300$ K

Les premières situations étudiées sont dans les cas hors-équilibre thermique, lorsque $T_e \geqslant T_i = 300$ K et à la densité du solide. On représente les DOS et PDOS s et d pour les différents cas simulés respectivement sur les figures 3.13 et 3.14. L'évolution de la DOS en fonction de la température est mise en évidence sur la figure 3.15. Les spectres XANES pour ces conditions sont représentés sur la figure 3.16.

La première observation que l'on peut faire sur les DOS et PDOS du molybdène hors-équilibre thermique est que la forme générale des densités d'états n'est pas significativement modifiée par l'augmentation de T_e (figs. 3.13 et 3.14). Une augmentation du potentiel chimique μ est observée lorsque T_e augmente, ce qui provoque un décalage de la DOS vers les hautes énergies sur la figure 3.15. La différence la plus notable est liée au dépeuplement des états avant le potentiel chimique au profit d'états de plus haute énergie lorsque T_e augmente, via la distribution de Fermi-Dirac.

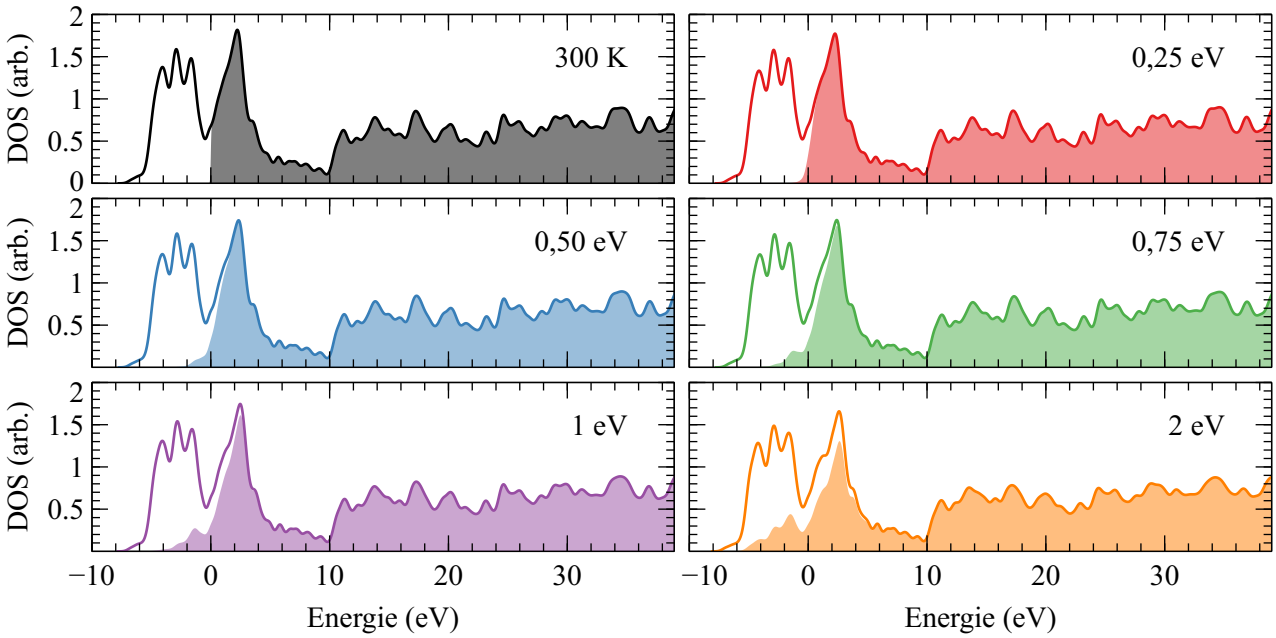

FIG. 3.13 – DOS électronique du molybdène dans les cas où $T_e \geqslant T_i = 300$ K et à la densité solide. Les zones colorées correspondent aux états inoccupés. L'énergie de référence est le potentiel chimique μ pour chaque cas.

Ces observations se retrouvent sur les spectres XANES de la figure 3.16. On constate qu'à mesure que la température électronique augmente, une augmentation du potentiel chimique μ décale légèrement le spectre vers les hautes énergies, de 0,3 eV pour le cas $T_e = 2$ eV par exemple. Les structures après le flanc à 10 eV de la *white line* (nommées post-WL par la suite) sont conservées malgré l'augmentation de T_e, comme on l'observe également sur les DOS.

On constate aussi sur la figure 3.16 l'apparition d'un épaulement avant la *white line* (nommé épaulement pré-WL pour la suite), qui est caractéristique d'un état hors-équilibre par la forme de la DOS en deux « sous-bandes » séparées par un creux. En effet, comme on le détaille plus loin, la DOS perd cette structure en deux parties lorsque T_i augmente. L'effet de la température des électrons sur l'épaulement pré-WL est assez faible en comparaison de la montée du pré-seuil dans le cas du cuivre WDM (chapitre 2). Cela est dû au fait que pour le cuivre, la DOS inoccupée après la bande d est faible en comparaison de l'amplitude de la bande d (le

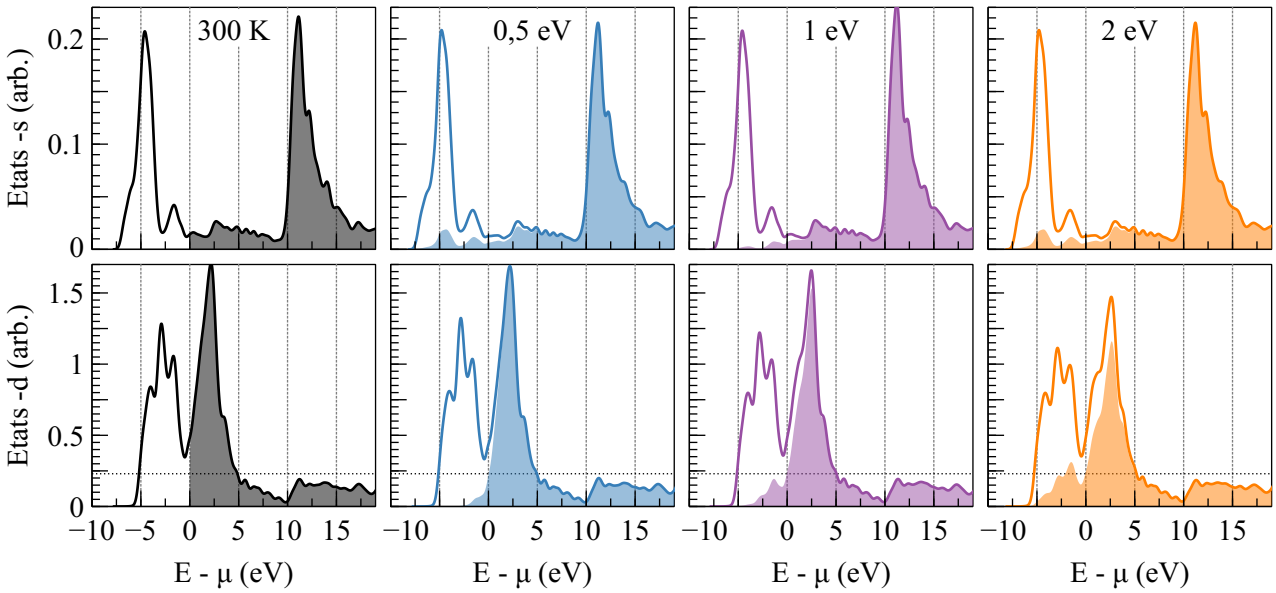

FIG. 3.14 – DOS électronique du molybdène projetée sur les états s (haut) et d (bas) pour $T_e \geqslant T_i = 300$ K et à la densité solide. Un trait pointillé horizontal à 0,25 électrons/eV/atome sur les PDOS d représente l'échelle utilisée pour les graphes des PDOS s. Les zones colorées correspondent aux états inoccupés. L'énergie de référence est le potentiel chimique μ pour chaque cas

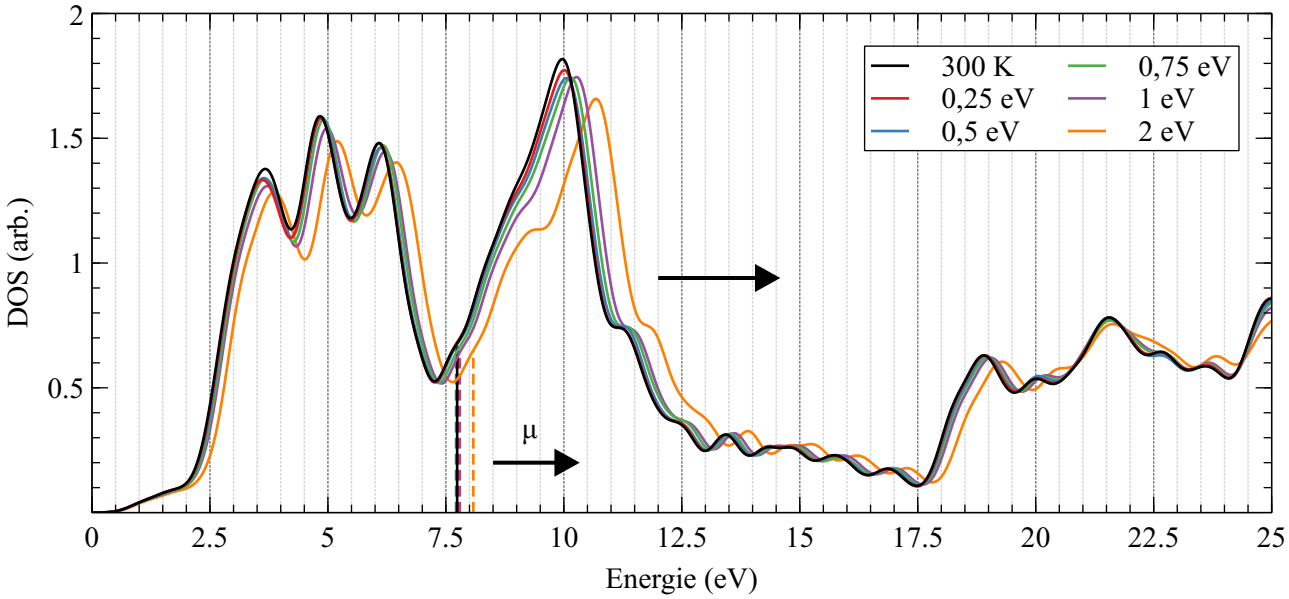

FIG. 3.15 – DOS électronique du molybdène dans les cas où $T_e \geqslant T_i = 300$ K et à la densité solide. Le potentiel chimique μ est reporté sur l'axe des abscisses avec des traits tirés pour chaque T_e.

potentiel chimique est après la bande d qui est remplie complètement). Dans le cas du molybdène, le potentiel chimique coupe la bande d en deux parties occupée / inoccupée d'amplitudes relativement égales. Les changements dans la DOS à cause de T_e sont alors moins visibles dans le molybdène que dans le cuivre.

On observe également une chute de l'amplitude de la *white line* lorsque T_e augmente, traduisant le dépeuplement des états avant le potentiel chimique (apparition de l'épaulement) au profit de ceux de plus haute énergie (chute de la WL) pour un nombre total d'électrons qui se

conserve. Les structures post-WL sont faiblement affectées par l'augmentation de T_e, ne faisant que se décaler à cause de l'augmentation du potentiel chimique. Les modifications du spectre XANES du molybdène hors-équilibre sont relativement peu importantes lorsque T_e augmente par rapport au cas à l'équilibre thermique (voir plus loin), puisqu'il faut dépasser l'électron-volt pour observer une chute d'au moins 10% de l'amplitude de la *white line*. La détection expérimentale d'un état hors-équilibre du molybdène via son spectre XANES requerrait ainsi un grand rapport signal sur bruit.

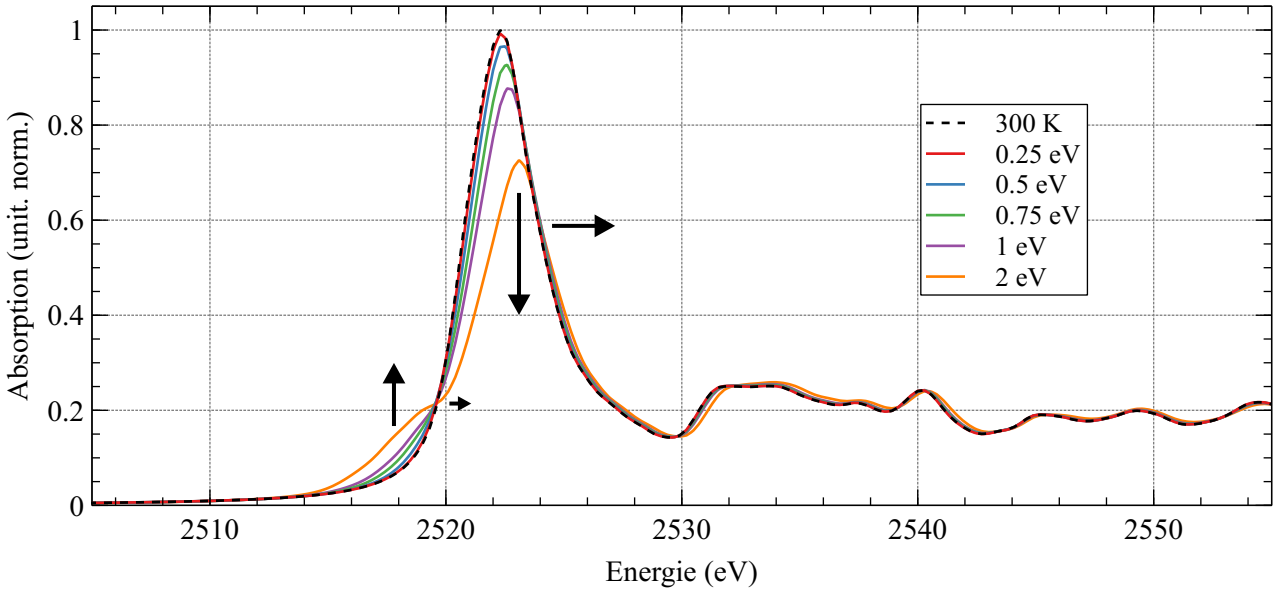

FIG. 3.16 – Spectre XANES autour du seuil L_3 du molybdène calculé par DFT, hors-équilibre thermique $T_e \geqslant T_i = 300$ K.

3.3.4 Cas à l'équilibre thermique $T_e = T_i$

On s'intéresse maintenant au cas à l'équilibre thermique $T_i = T_e$ et à la densité solide. Contrairement aux cas hors-équilibre avec $T_i = 300$ K, on représente pour les cas à l'équilibre la fonction de distribution radiale en fonction de la température des ions sur la figure 3.17, puisque la structure atomique va être fortement affectée par l'augmentation de la température des ions. On représente aussi les DOS et PDOS s et d pour les différents cas simulés respectivement sur les figure 3.18 et 3.19. L'évolution de la DOS en fonction de la température est mise en évidence sur la figure 3.21. Les spectres XANES pour ces conditions sont représentés sur la figure 3.22.

On étudie tout d'abord l'ordre atomique en fonction des conditions thermiques au travers de la fonction de distribution radiale g(r) de la figure 3.17. On constate que plus la température augmente, et plus les pics caractéristiques de la structure cristalline du molybdène s'élargissent, jusqu'à disparaître au delà de 0,25 eV, correspondant à la température de fusion du molybdène à pression atmosphérique (2890 K). À ce propos, on représente également sur la figure la g(r) dans le cas où $T_i = 0{,}25$ eV mais caractérisé par une configuration liquide. En effet, les simulations *ab initio* telles que conduites ici ne permettent pas d'obtenir une structure liquide à exactement la température de fusion de la matière. Pour obtenir une configuration liquide à $T_i = 0{,}25$ eV, on utilise comme positions atomiques de départ de la simulation des positions à l'équilibre d'un cas à haute température (0,5 eV dans notre cas), qu'on sait être caractéristique d'un liquide désordonné (en étudiant sa g(r) par exemple). On constate bien cet aspect désordonné

caractéristique du liquide sur la figure 3.17 (courbe rouge foncé) par rapport aux quelques pics restant sur la g(r) pour $T_i = 0{,}25$ eV à état encore solide (courbe rouge).

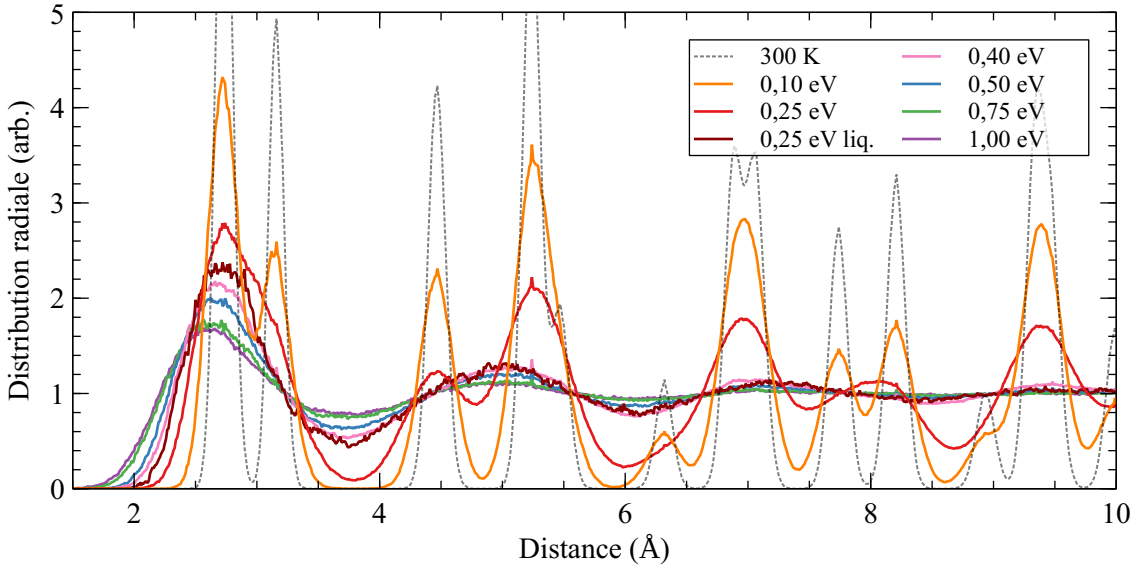

FIG. 3.17 – Fonction de distribution radiale g(r) pour différentes température des ions T_i à la densité solide $\rho = 10{,}11$ g/cm^3. On représente pour $T_i = 0{,}25$ eV les cas où la structure est encore cristalline (rouge) et le cas où la structure est liquide (rouge foncé) mais à la densité du solide. La g(r) à 300 K est représentée en traits pointillés.

Les DOS et PDOS du molybdène à l'équilibre thermique sont bien plus modifiées que dans le cas hors-équilibre. Sur la figure 3.18, on constate que les modulations caractéristiques des états à 300 K après la *white line* s'atténuent très rapidement dès 0,25 eV, le flanc secondaire à 10 eV lui même disparaissant dès que $T_i > 0{,}25$ eV. De plus, les deux « sous-bandes » caractéristiques des états 4d s'élargissent et se confondent pour ne former qu'une bande unique relativement plate d'environ 15 eV de large, comme on le voit sur les PDOS de la figure 3.19. Cette perte de structure de la DOS en deux parties a également été observée lors d'expériences de spectroscopie de photoélectrons [201, 202] et reliée à la structure d'un état liquide. On constate de plus sur la figure 3.18 que le pic caractéristique des états 5s inoccupés s'atténue fortement lorsque T_i augmente, et disparaît presque complètement pour $T_i = 1$ eV. Le flanc à 10 eV du potentiel chimique s'atténue aussi grandement jusqu'à $T_i = 1$ eV, où les PDOS s et d ne présentent plus qu'un plateau relativement constant.

Sur la figure 3.20, en comparant les DOS et PDOS du molybdène dans les cas où $T_i = 0{,}25$ eV mais pour des structures atomiques différentes (solide ou liquide), on constate effectivement que la DOS pour une configuration liquide ne présente pas les multiples pics que l'on peut retrouver sur la DOS d'une configuration solide. La configuration liquide semble également contribuer à la réduction des deux pics de la bande 4d en un unique plateau, comme on l'observe sur la figure 3.19 pour l'augmentation de la température entre les configurations liquides à 0,75 eV et 1 eV.

De manière générale, on constate sur la figure 3.21 que l'augmentation de la température des ions provoque un adoucissement global de la DOS en faisant disparaître les motifs de pics et de creux caractéristiques du molybdène à 300 K, notamment au niveau du flanc post-WL, et aussi au niveau de la forme de la DOS en deux parties autour du potentiel chimique qui tendent à ne former qu'une large bande d'autant plus rapidement que T_i et le désordre ato-

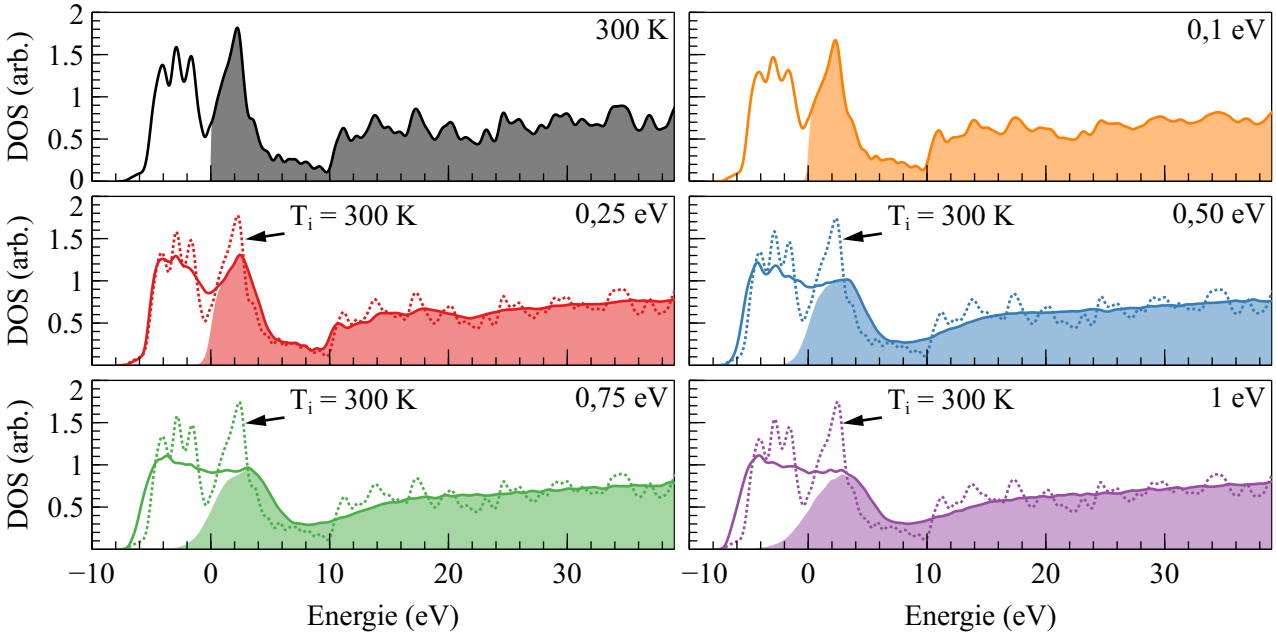

FIG. 3.18 – DOS électronique du molybdène dans les cas où $T_e = T_i$ et à la densité solide. Les zones colorées correspondent aux états inoccupés. L'énergie de référence est le potentiel chimique μ pour chaque cas.

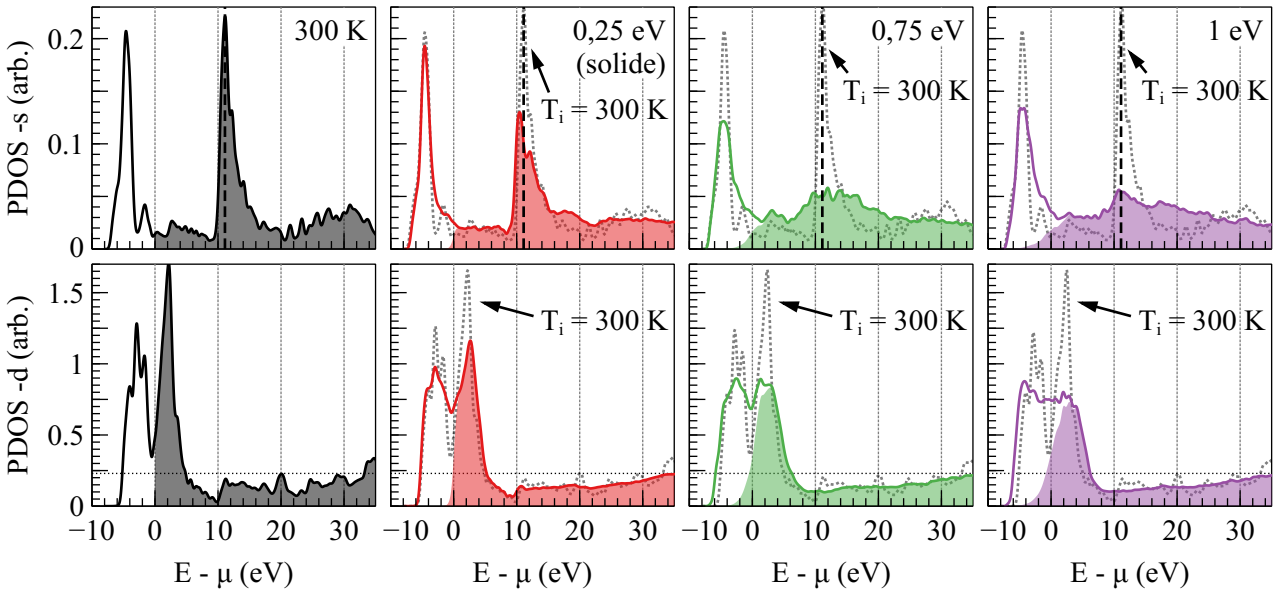

FIG. 3.19 – DOS électronique du molybdène projetée sur les états s (haut) et d (bas) pour $T_e = T_i$ et à la densité solide. Un trait pointillé horizontal sur les PDOS d représente l'échelle utilisée pour les graphes des PDOS s. Les zones colorées correspondent aux états inoccupés. L'énergie de référence est le potentiel chimique μ pour chaque cas.

mique augmentent. Cette bande unique a également tendance à s'élargir lorsque T_i augmente.

En observant maintenant les spectres XANES du molybdène pour les cas à l'équilibre thermique, on retrouve des changements dans la structure des spectres que l'on peut aisément associer aux modifications des DOS et PDOS étudiées plus haut. On observe en effet une forte chute de l'amplitude de la *white line*, plus importante que dans le cas hors-équilibre. Cela est la conséquence à la fois de la modification de la DOS caractéristique des états d après le potentiel chimique, et de la distribution de Fermi-Dirac qui s'élargit lorsque T_e augmente. La perte de

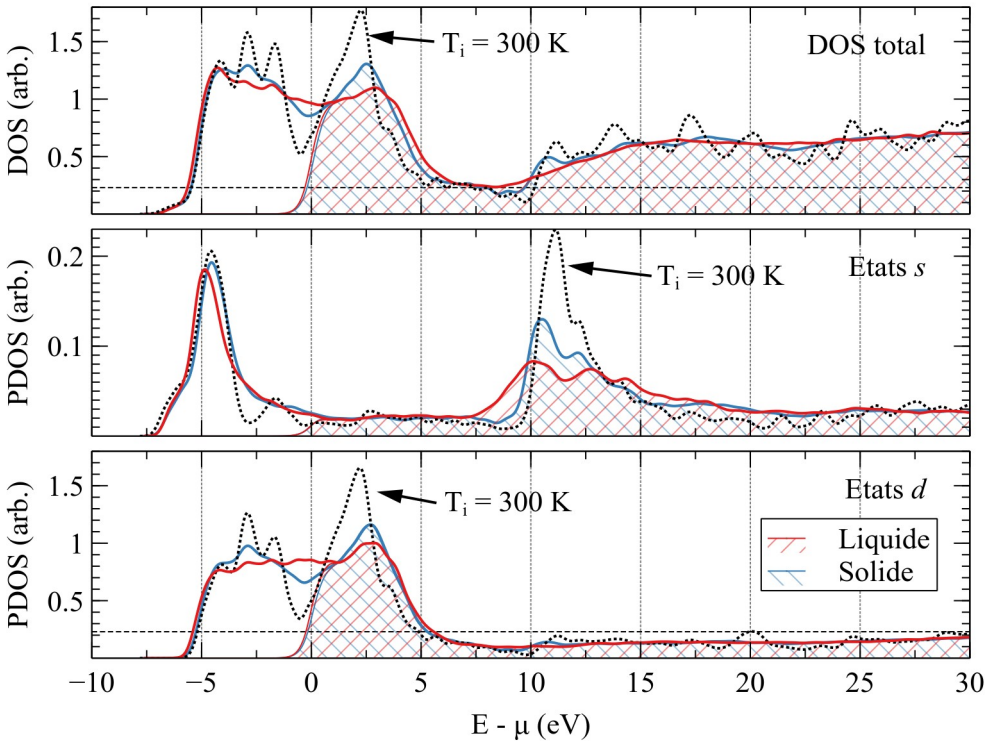

FIG. 3.20 – DOS et PDOS s et d électronique du molybdène pour $T_e = T_i = 0{,}25$ eV (environ la température de fusion du molybdène à pression atmosphérique), dans un cas où la configuration atomique est caractéristique d'un solide (bleue) ou d'un liquide (rouge). On représente les états inoccupés par les zones hachurées.

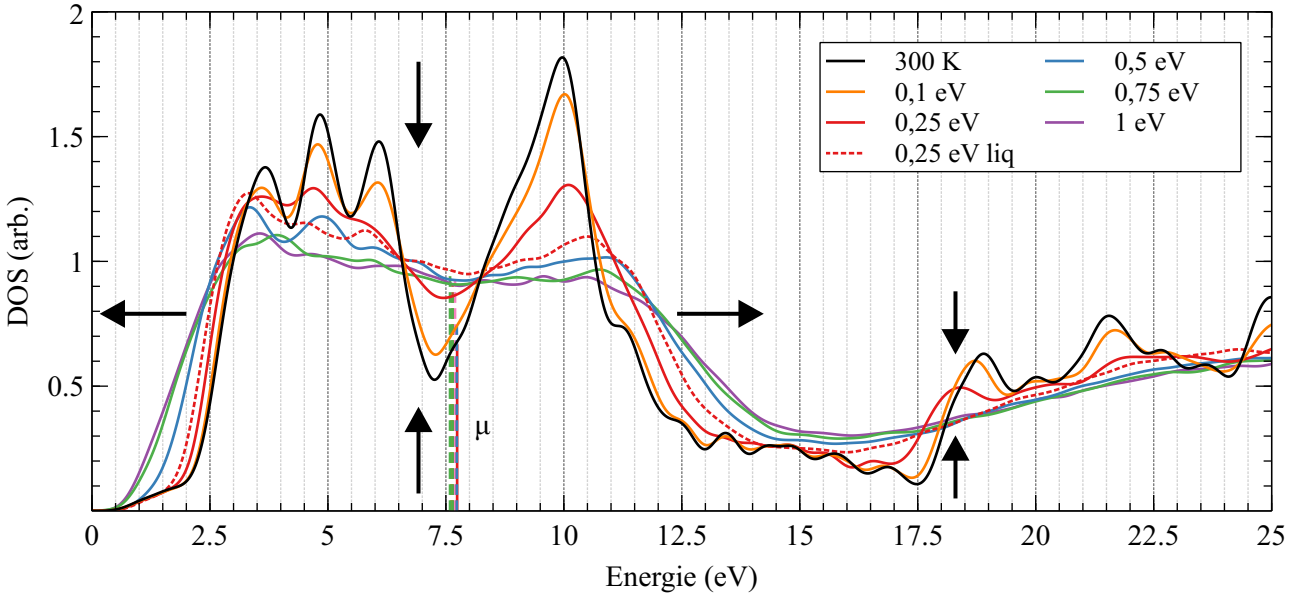

FIG. 3.21 – DOS électronique du molybdène dans les cas où $T_e = T_i = 300$ K et à la densité solide. Le potentiel chimique μ est reporté sur l'axe des abscisses avec des traits tirés pour chaque T_e.

la structure solide provoque également une chute de l'amplitude de la *white line* d'environ 10% entre la courbe à 0,25 eV pour une configuration solide (trait plein rouge) et celle à 0,25 eV pour une configuration liquide (pointillés rouges). Cela est dû à la disparition de la structure en deux « sous-bandes » de la DOS des états 4d au profit une large bande unique, d'amplitude plus faible que celles des « sous-bandes » initiales.

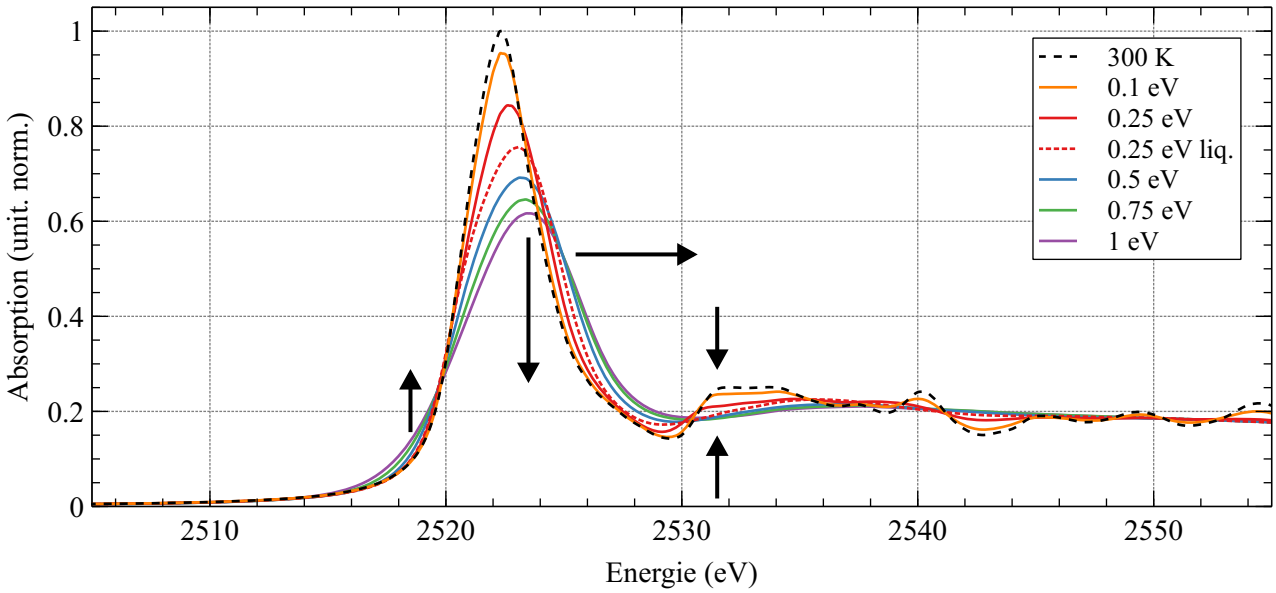

FIG. 3.22 – Spectre XANES autour du seuil L_3 du molybdène calculé par DFT, à l'équilibre thermique $T_e = T_i$ et à la densité solide.

Un décalage de la *white line* vers les hautes énergies et son élargissement est aussi visible à mesure que T_i augmente, élargissement qui s'observe également sur la DOS. Les structures et le flanc post-WL s'atténuent rapidement lorsque T_i augmente, jusqu'à ne former qu'un plateau relativement constant après la *white line* dès la perte d'une configuration atomique solide, comme l'attestent les courbes à $T_i = 0{,}25$ eV en configuration solide et liquide. Ce phénomène rappelle celui observé sur les structures post-seuil du cuivre, qui disparaissent lorsque la structure solide est perdue. Cela est dû à ce qu'on nomme des singularités de Van-Hove dans la structure de bande de la matière, qui sont responsable de certains seuils dans la DOS et donc dans le spectre XANES [45]. Une étude de la structure de bande du molybdène dans les conditions thermodynamique considérées ici pourrait répondre à cette hypothèse.

Cette modification de la DOS en deux parties au profit d'une unique large bande relativement plate fait aussi que l'épaulement observable sur les spectres XANES hors-équilibre n'est ici plus visible. Seule une inflexion de la WL au niveau du seuil L_3 est alors observable, et caractéristique de la pente de la distribution de Fermi-Dirac des électrons. Un accès direct à la température serait alors possible par cette dernière observable dans le cas à l'équilibre thermique. La disparition de l'épaulement pré-WL serait aussi caractéristique de l'observation d'un état à l'équilibre thermique du molybdène, caractéristique de la modification de la DOS, passant d'une structure en deux « sous-bandes » en une bande unique et large autour du potentiel chimique.

3.3.5 Cas à faible densité $\rho < \rho_0$

On s'intéresse maintenant au cas où la densité du molybdène est plus faible que la densité solide, représentant la phase de détente de la matière après une interaction laser. On rappelle ici que le pseudopotentiel n'est pas compatible avec les données de relaxation de la couche 2p calculées avec le code Wien2K. Par conséquent, seules des descriptions qualitatives seront faites sur les DOS, PDOS et les spectres XANES. Les positions absolues en énergie, que ce soit sur les DOS ou les spectres XANES, ne sont pas exploitables dans cette section. On note que le

cas à $T_i = T_e = 1$ eV et $\rho = 0{,}6\rho_0$ a été réalisé sur une boîte de 54 atomes et non 128 comme pour les autres simulations.

La première observation que l'on peut faire est que pour une même température T_i, la g(r) (fig. 3.23) est peu modifié par la densité. Seul un léger décalage de tous les pics vers les grandes valeurs de r est observé, traduisant simplement les distances interatomiques plus importantes lorsque ρ diminue.

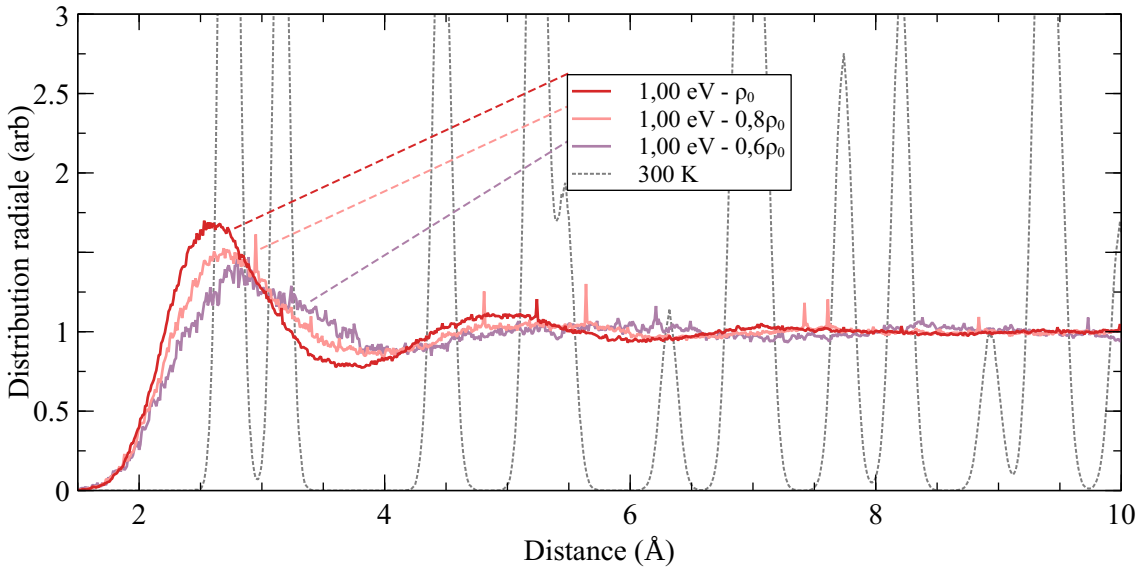

FIG. 3.23 – Fonction de distribution radiale G(r) pour $T_i = 1$ eV et différentes densités. La G(r) à 300 K est représentée en traits pointillés.

L'évolution des densités d'états électroniques avec une densité plus faible est représentée sur la figure 3.24 pour les PDOS s et d. La première observation est que les DOS projetées sur les états s ne sont pas fortement modifiées avec la diminution de la densité. Une faible diminution de l'amplitude du pic caractéristique des états 5s occupés est visible sur les résultats pour $T_i = 1$ eV. Pour les DOS projetées sur les états d, la forme globale ne semble pas être modifiée pour $T_i \leqslant 0{,}75$ eV entre les cas à 10,11 g/cm^3 et 8,09 g/cm^3. Pour une même température, la largeur de la bande 4d semble toutefois se réduire à mesure que la densité diminue, et devient plus haute qu'à la densité solide, afin de conserver le nombre total d'états électroniques.

Les DOS totales dans le cas où $T_i = 1$ eV et pour des densités de 10,11 g/cm^3, 8,09 g/cm^3 et 6,07 g/cm^3 sont représentées sur la figure 3.25. On observe un rétrécissement de la largeur de la bande d, et une augmentation de son amplitude lorsque ρ diminue, comme observé sur les DOS projetées sur les états d plus haut.

Sur la figure 3.26, on représente les spectres XANES dans le cas où $T_i = 1$ eV et pour trois densités différentes. On insiste sur le fait que la position absolue en énergie des cas où $\rho < \rho_0$ n'est pas exploitable. On constate, comme reflet de la DOS, que la *white line* augmente très légèrement en amplitude, et s'affine lorsque la densité diminue. Cela est cohérent avec les observations faites par Dorchies *at al.* [107].

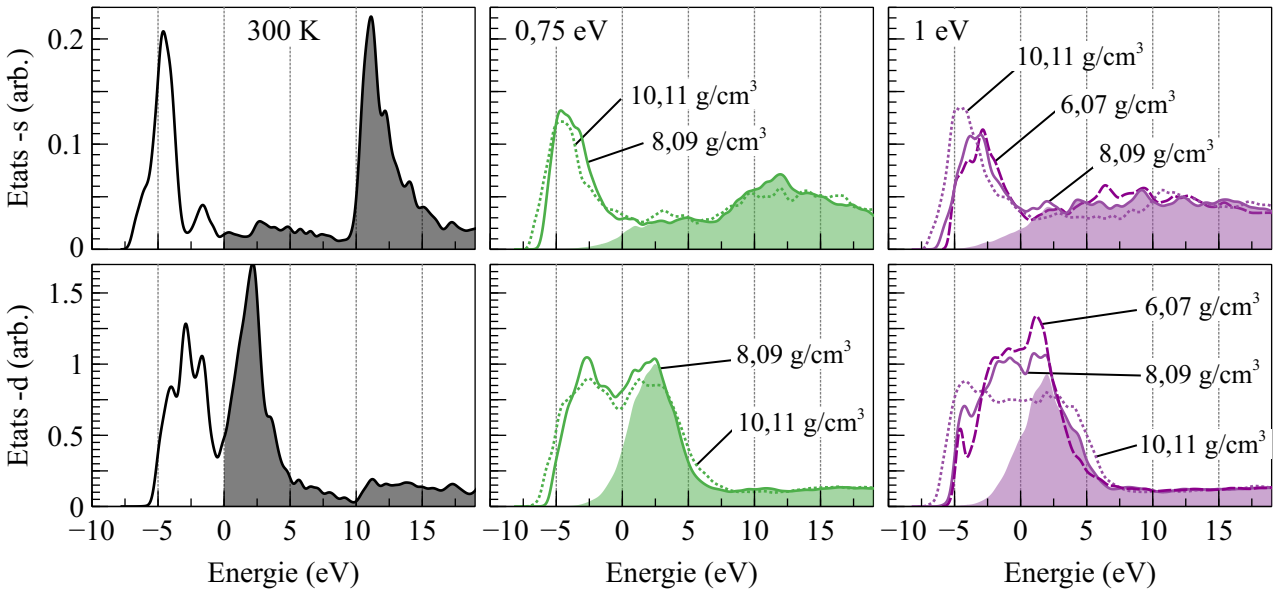

FIG. 3.24 – DOS électronique du molybdène projetée sur les états s (haut) et d (bas) pour $T_e = T_i$ et à la densité solide. Les zones colorées correspondent aux états inoccupés. On rappelle qu'ici la position absolue en énergie des cas où $\rho < \rho_0$ n'est pas exploitable.

.

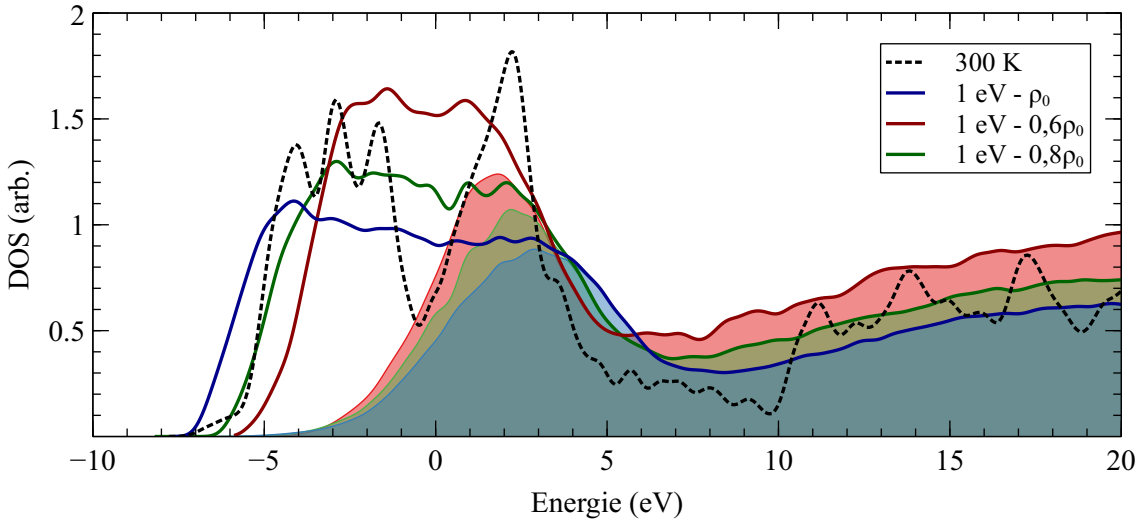

FIG. 3.25 – DOS électronique du molybdène dans les cas où $T_e = T_i$ et pour $\rho = 0{,}8\rho_0$ et $\rho = 0{,}6\rho_0$. On rappelle qu'ici la position absolue en énergie des cas où $\rho < \rho_0$ n'est pas exploitable.

3.4 Bilan des modifications du spectre XANES du molybdène WDM

Le point central de ce chapitre est la mise en place de diagnostics reliant des modifications quantitatives et/ou qualitatives des spectres XANES avec la structure électronique, l'arrangement des atomes, la densité, les températures T_e et T_i, pouvant être utilisés lors des expériences de spectroscopie XANES résolues en temps. Tous les spectres XANES produits sont normalisés en amplitude par rapport au spectre à 300 K. Malgré le fait que les cas à faible densité ou pour des températures électronique supérieures à 2 eV ne soient pas exploitables, un certain nombre d'observations peuvent être faites.

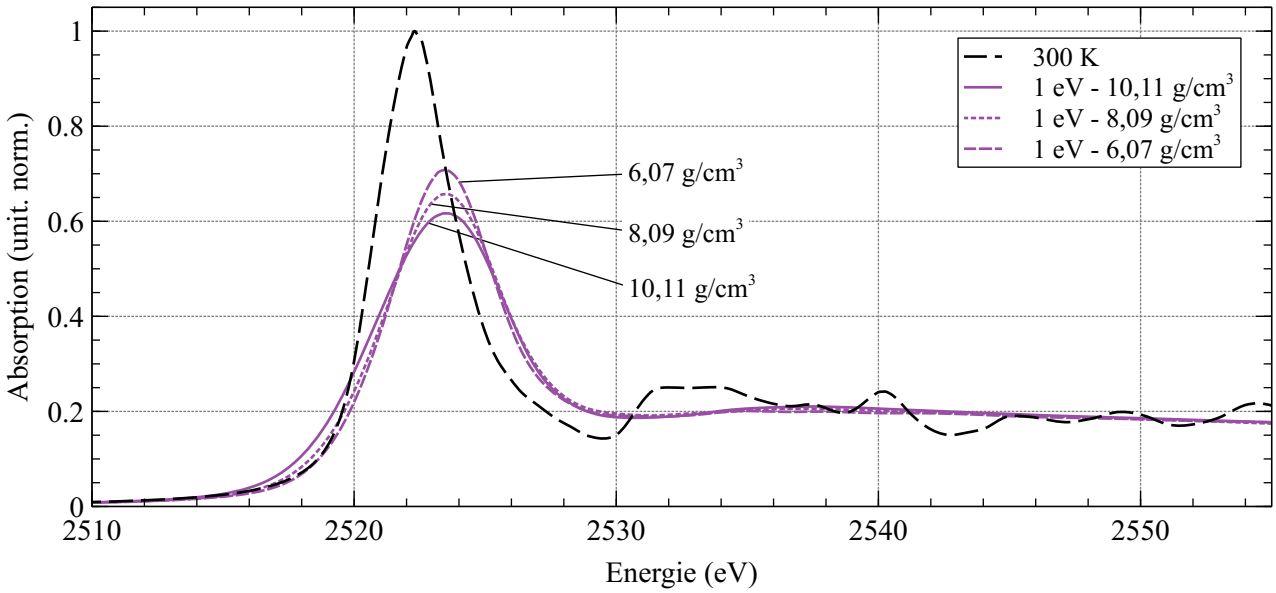

FIG. 3.26 – Spectre XANES autour du seuil L_3 du molybdène calculé par DFT, à l'équilibre thermique $T_e = T_i = 1$ eV pour plusieurs densités. On représente également en trait tireté noir le spectre XANES du molybdène aux CNTP. On rappelle qu'ici la position absolue en énergie des cas où $\rho < \rho_0$ n'est pas exploitable.

3.4.1 Amplitude de la *white line*

L'un des premiers constats que l'on puisse faire sur les spectres XANES, est la chute de l'amplitude de la WL lorsque la température augmente. Il s'agit là de la différence majeure, facilement mesurable sur un spectre expérimental. Malheureusement, ce diagnostic est dépendant à la fois de la température des électrons T_e, des ions T_i. Une observation, similaire à celle effectuée dans le travail de Dorchies *et al.* [107], a également mis en évidence que cette chute de la *white line* est moins prononcée lorsque la densité diminue. La où la dépendance de l'amplitude avec la température est à peu près linéaire après 0,25 eV dans les cas hors-équilibre, l'évolution de cette amplitude en fonction de la température est moins évidente dans le cas à l'équilibre.

Comme ce diagnostic est multifactoriel, il faut le coupler à un ou plusieurs autres diagnostics permettant par exemple de savoir si l'on se trouve en présence de matière froide $T_i = 300$ K, de configuration solide, hors-équilibre thermique, à faible densité, etc.

3.4.2 Décalage en énergie de la *white line*

Nous avons vu que le spectre XANES se décalait légèrement vers les hautes énergies lorsque T_e augmente (0,3 eV de décalage pour $T_e = 2$ eV), à cause du décalage du potentiel chimique dans le même sens. De plus, on a vu que lorsque T_i augmente, la DOS du molybdène s'élargit, décalant de ce fait la densité d'états inoccupés légèrement vers les hautes énergies. D'après Dorchies *et al.* [107], un décalage du spectre vers les basses énergies est également attendu lorsque la densité diminue, d'environ -0,9 eV pour $\rho = 5$ g/cm^3 à environ -1,8 eV pour $\rho = 2{,}5$ g/cm^3 (ces deux valeurs sont déterminées pour $T_i = T_e = 1$ eV).

S'il est mesurable, ce faible décalage du spectre vers les hautes énergies serait caractéristique d'un état à la densité solide mais chaud, tandis qu'un décalage relativement plus important vers les basses énergies serait caractéristique d'un état à plus faible densité.

3.4.3 Épaulement pré-*white line*

Un diagnostic déjà utilisé pour le cuivre, consiste à déterminer l'intégrale entre les spectres chauds et les spectres froids avant le potentiel chimique (ou pré-WL). La statistique de Fermi-Dirac que suivent les électrons affecte en effet le spectre en faisant apparaître un épaulement proche de la WL vers les basses énergies. En calculant l'intégrale de cet épaulement, on sonde directement les électrons ayant « quitté » leur état à 300 K avant le potentiel chimique au profit d'états de plus haute énergie sous l'effet de la température électronique.

Cet épaulement apparaît de manière peu importante en comparaison du pic pré-seuil du cuivre [8] lorsque la température des électrons augmente. Cela est dû au fait que la DOS des métaux nobles est caractérisée par une bande d intense et localisée avant le potentiel chimique, suivie par un fond de faible amplitude, tandis que pour le molybdène le potentiel chimique coupe la bande d en deux parties de relativement égale amplitude. Le changement du taux d'occupation à cause de T_e dans ce dernier cas est moins prononcé en comparaison du cuivre ou de l'or par exemple. De plus, cet épaulement semble uniquement caractéristique de T_e hors-équilibre thermique pour le molybdène, puisqu'on s'attend à le voir disparaître en même temps que la forme de la DOS en deux parties au profit d'une large bande unique autour du potentiel chimique lorsque T_i et le désordre atomique augmentent. La mesure expérimentale de cette intégrale pré-WL pourrait permettre une détermination directe de T_e, uniquement dans le cas $T_e \geqslant T_i = 300$ K. Dans le cas où T_i augmente, il faudrait davantage s'intéresser à la pente de l'inflexion de la *white line* au niveau du potentiel chimique, qui représente la pente de la distribution de Fermi-Dirac. L'observation expérimentale de l'épaulement pré-WL semble néanmoins délicate, car il faut être capable de mesurer une augmentation de l'absorbance de 8% environ entre le cas à 300 K et le cas $T_e = 2$ eV, $T_i = 300$ K.

3.4.4 Structures et flanc post-*white line*

Sur le spectre froid à 300 K, on constate une multitude de structures après la WL, dont un minimum local suivi d'un flanc juste après la WL. On constate sur les spectres pour lesquelles T_e augmente alors que $T_i = 300$ K que ces structures sont inchangées par la température des électrons. En revanche, dès lors que T_i et le désordre atomique augmentent, ces structures commencent à disparaître, et ne sont plus visibles lorsque $T_i > 0{,}25$ eV. En étudiant les fonctions de distribution radiale pour chaque condition thermodynamique sur les graphes de la figure 3.17, il apparaît que cela correspond à la perte d'une structure ionique ordonnée caractéristique du solide. De plus, en analysant les DOS pour ces mêmes conditions, la séparation entre les deux pics des états 4d de part et d'autre du potentiel chimique disparaît progressivement lorsque T_i augmente et pour les configurations atomiques désordonnées.

Également, les modulations au delà du potentiel chimique sur la DOS à 300 K sont de plus en plus adoucies lorsque le désordre atomique augmente, et disparaissent sous l'effet d'une configuration liquide. On établit ainsi un lien direct entre les modulations post-WL, dont le flanc secondaire à 2530 eV, et la structure ionique. On détient ici un diagnostic permettant de distinguer si nous sommes en présence de matière ordonnée et solide, ou bien désordonnée et liquide. En revanche, il faut être capable de résoudre expérimentalement l'amplitude du flanc post-WL du molybdène froid, soit une augmentation de 10% de l'absorbance en 1 ou 2 eV de résolution. En effet, la résolution spectrale expérimentale peut provoquer une diminution de l'amplitude de ce flanc (une pente de plus en plus douce apparaît), à cause du lissage que cette résolution induit sur les données.

3.5 Cartographie des simulations réalisées

On représente sur la figure 3.27 les différents cas simulés pour le molybdène avec ABINIT. Chaque point correspond à un calcul de dynamique moléculaire *ab initio*, et cinq calculs de section efficaces d'absorption et de PDOS. Le temps de production d'une série de données complète (dynamique, XANES et densités d'états) est d'environ un mois (hors parallélisations), sans compter les phases de calculs préliminaires et la productions des différents pseudopotentiels à tester. On rappelle ici que les simulations pour des températures supérieures à 2 eV, et pour des densités autres que celle du solide, doivent être refaites en utilisant un pseudopotentiel mieux adapté, tenant compte de davantage d'électrons de valence.

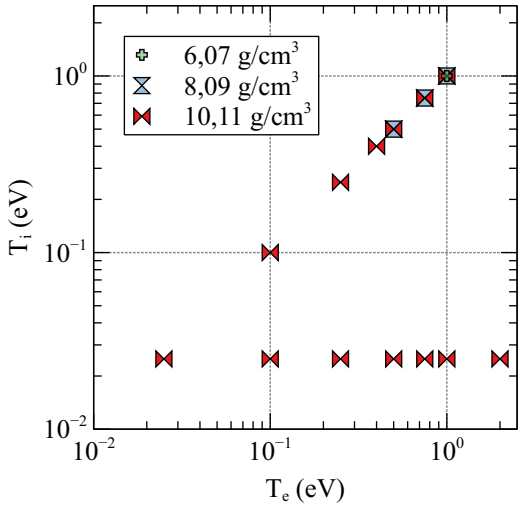

FIG. 3.27 – Cartographie des simulations réalisées. On rappelle que les simulations dans les cas où $\rho < \rho_0$ doivent être réalisées de nouveau avec un pseudopotentiel mieux adapté à leur description.

3.6 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de simulations *ab initio* sur le molybdène dense et tiède à l'équilibre et hors-équilibre thermique. Nous avons simulé par dynamique moléculaire plusieurs configurations atomiques en fonction des conditions thermodynamiques (T_i, T_e, ρ) attendues dans les expériences. Nous avons ensuite calculé les densités d'états électroniques et les sections efficaces d'absorption X au niveau du seuil L_3, associés à chacune de ces configurations.

Le spectre XANES du molybdène froid (à 300 K et à la densité solide) est caractérisé par un intense pic d'absorption appelé *white line*. Celui-ci est lié à la densité d'états de sa bande 4d remplie à moitié, qui est caractérisée par deux « sous-bandes » de part et d'autre du potentiel chimique. Un faible flanc secondaire après la *white line* est également prévu par les calculs vers 2530 eV, correspondant à une augmentation de 10% de l'absorbance, que l'on retrouve aussi sur les PDOS s et d. Ce flanc est suspecté être caractéristique d'une singularité de Van-Hove dans le spectre de bande du molybdène. Après ce flanc, des modulations de faible amplitude sont visibles et semblent caractéristiques de la structure ionique, puisqu'elles disparaissent pour les cas où la configuration atomique devient celle d'un liquide.

Dans les cas où la température des électrons augmente mais celle des ions reste froide, la forme générale du spectre après la *white line* n'est pas modifiée. En revanche, un léger décalage du spectre vers les hautes énergies est observable, qui est dû à l'augmentation du potentiel chimique vers les hautes énergies. La *white line* chute en amplitude lorsque T_e augmente, au profit d'un épaulement qui apparaît au niveau du pied de la *white line* vers les basses énergies, et augmente faiblement avec T_e en comparaison du pic pré-seuil observé sur le cuivre. Cet effet est simplement dû au taux d'occupation modifié par la statistique de Fermi-Dirac pour les électrons, conjugué à la forme de la bande 4d en deux parties relativement égales séparées par un creux.

Dans le cas à l'équilibre thermique, la forme du spectre XANES après la *white line* est fortement modifiée avec l'augmentation du désordre atomique, et toutes les structures piquées disparaissent à l'état liquide. L'observation de la disparition de ces motifs peut être un diagnostic de la perte de la phase solide. De plus, on constate une forte modification de la densité des états 4d lorsque la température des ions augmente. La structure en deux « sous-bandes » de part et d'autre du potentiel chimique disparaît progressivement à mesure que T_i et le désordre atomique augmentent, pour ne donner qu'une large bande, qui s'élargit davantage lorsque T_i augmente. Cela provoque un élargissement de la *white line* du molybdène, en même temps qu'une diminution de son amplitude du fait de la statistique de Fermi-Dirac et de la modification de la structure de la DOS.

Lorsque la densité du molybdène diminue, les premières observations que nous permettent de faire nos résultats sont que la *white line* augmente en amplitude et s'affine légèrement. Ceci se retrouve sur les densités d'états électroniques, qui présentent une bande 4d moins large et plus grande, conservant le nombre total d'états, lorsque ρ diminue.

Des simulations supplémentaires sont envisagées pour pallier les problèmes qu'ont soulevés les simulations actuelles. Des simulations utilisant un pseudopotentiel PAW considérant les états 4s et 4p n'ont pas pu être menées faute de temps pour les états à haute température électronique $T_e > 2$ eV et à faible densité. Les simulations à l'équilibre thermique pour $T_i > 1$ eV sont également importantes à réaliser, afin de prolonger le domaine thermodynamique couvert par nos simulations. Des cas hors-équilibre thermique pour $T_i > 300$ K seraient également utiles pour quadriller davantage le diagramme de la figure 3.27 et ainsi avoir une plus grande base de données à laquelle comparer les futurs spectres expérimentaux. Une expérience de spectroscopie XANES sur le molybdène WDM, décrite dans le chapitre suivant, nous a donné l'opportunité de mettre à profit les résultats des simulations présentées ici.

Chapitre 4

Expérience de spectroscopie XANES sur du molybdène dense et tiède au CELIA

« [...] les religions scientifiques ont le précieux avantage de toujours réussir leurs miracles et d'exaucer, à la demande, des malédictions mortelles [...] »

Isaac Asimov, Le Cycle de Fondation, tome 1.

4.1 Contexte, objectifs et principes de l'expérience 122
4.1.1 Contexte scientifique et objectifs 122
4.1.2 Principe de l'expérience 122
4.2 Dimensionnement des échantillons de molybdène 123
4.2.1 Substrat de plastique 123
4.2.2 Estimation des incertitudes et optimisation des épaisseurs de travail . 124
4.2.3 Estimation des conditions thermodynamiques accessibles 126
4.2.4 Choix des épaisseurs de travail 130
4.3 Dispositif expérimental 133
4.3.1 Laser ECLIPSE et station XANES 133
4.3.2 Impulsions de chauffage et cibles de molybdène 133
4.3.3 Sonde de rayonnement X et spectromètre 135
4.3.4 Superposition spatiale et synchronisation temporelle des impulsions . 142
4.4 Mesures d'absorption laser du molybdène 145
4.4.1 Dispositif expérimental 145
4.4.2 Mesures des transmissions froides des échantillons 148
4.4.3 Réflectivité du molybdène en fonction de la fluence de chauffage . . . 149
4.5 Spectroscopie XANES de résolution picoseconde sur le molybdène dense et tiède 151
4.5.1 Routine d'acquisition 151
4.5.2 Traitements numériques 153
4.5.3 Analyse des données 156
4.5.4 Résultats 161
4.6 Discussions, interprétations et perspectives 166
4.6.1 Effet du chauffage sur le spectre XANES du molybdène 166
4.6.2 Sensibilité au bruit 168
4.6.3 Perspectives de travail 169
4.7 Conclusion 169

4.1 Contexte, objectifs et principes de l'expérience

4.1.1 Contexte scientifique et objectifs

Les données expérimentales sur le comportement des métaux dans le régime WDM sont encore rares et limitées à quelques matériaux, en particulier hors-équilibre. La structure électronique joue *a priori* un rôle central dans ce régime. Quelques travaux ont été rapportés sur l'aluminium [13, 83, 203–206] (métal simple, dont la structure électronique est proche d'un gaz d'électrons libres), ou encore sur l'or [27, 72, 174] et le cuivre [9, 20, 39, 45, 48, 74], tous deux des métaux nobles caractérisés par une bande de valence d pleine. Nous avons choisi d'étudier ici le molybdène en tant que métal de transition prototype, caractérisé par une bande de valence d à moitié pleine.

À ma connaissance, aucune étude ne s'est penchée sur les propriétés du molybdène dans le régime dense et tiède hormis l'expérience prospective de Dorchies *et al.* en 2015 [107], et encore moins dans le régime hors-équilibre. Les auteurs ont réalisé une expérience de spectroscopie XANES sur le X-FEL LCLS à Stanford, ainsi qu'une expérience de FDI au CELIA mesurant la détente du molybdène chauffé dans les même conditions expérimentales. Les deux expériences ont été couplées grâce à des simulations numériques hydrodynamiques avec le code ESTHER, et *ab initio* avec le code Abinit. L'expérience au LCLS consistait en la mesure du spectre XANES d'un échantillon de molybdène de 100 nm au niveau du seuil L_3, chauffé par des impulsions laser de 300 fs FWHM et 8 J/cm^2 sous une incidence de 12°. Les spectres XANES du molybdène ont été mesurés pour quelques délais après le chauffage laser, et comparés aux résultats des simulations *ab initio* et hydrodynamiques. Bien que cohérents aux délais longs avec ces simulations, les premiers résultats suggèrent que le spectre XANES du molybdène, mesuré 5 ps après le chauffage laser, est davantage reproduit par les simulations pour un état hors-équilibre où T_e atteint quelques eV, $T_i = 300$ K et une densité solide que par un état liquide à l'équilibre thermique comme cela est attendu en utilisant les simulations hydrodynamiques. Les auteurs soulignent que d'autres résultats sont nécessaires pour conclure sur un éventuel retard à la fusion dans le molybdène, potentiellement dû à son état WDM hors-équilibre.

Le travail de ce chapitre s'inscrit donc dans la continuité de ce résultat. Après avoir mené une batterie de simulations *ab initio* sur le molybdène présentées dans le chapitre précédent, il est maintenant question de réaliser une expérience de spectroscopie XANES résolue en temps sur le molybdène dense et tiède, si possible hors-équilibre. L'objectif est de mesurer le spectre XANES de ce métal à différents instants après le chauffage laser. Les résultats expérimentaux sont interprétés en utilisant les spectres XANES produits par les simulations *ab initio*. Des mesures d'absorption de l'énergie laser sont également réalisées, afin de contraindre les simulations hydrodynamiques, utilisées pour estimer les conditions thermodynamiques atteintes par le molybdène au cours de l'expérience, comme nous l'avons fait pour le cuivre dans le chapitre 2.

4.1.2 Principe de l'expérience

Trois expériences pompe-sonde de spectroscopie XANES ont été réalisées au CELIA sur le molybdène. La première réalisée en 2018 avait pour but de concevoir la source de rayonnement X. La deuxième est une expérience préparatoire réalisée en février 2020, et l'expérience principale a été conduite en décembre 2020. Le principe de celle-ci, illustré par le synoptique de la figure 4.1, est relativement similaire à celui de l'expérience décrite dans le chapitre 2 du point de vue physique, mais présente des différences sur la disposition géométrique des faisceaux et

sur le type de source utilisée.

Des échantillons de molybdène, déposé sur un substrat de plastique, sont chauffés par des impulsions laser de 300 fs de durée. Ils sont sondés par du rayonnement X picoseconde issu du rayonnement d'un plasma thermique à différents délais Δt par rapport au chauffage. L'objectif est de mesurer le spectre XANES au niveau du seuil L_3 du molybdène à différents délais après le chauffage, et d'étudier toutes modifications des spectres du molybdène chauffé par rapport au spectre du molybdène froid. On souhaite ensuite comparer ces spectres XANES expérimentaux aux spectres produits par les simulations *ab initio* présentées au chapitre 3, afin d'en déduire les conditions physiques correspondantes à un délai pompe-sonde donné, en termes de conditions thermodynamiques, de structure électronique, de structure atomique, etc.

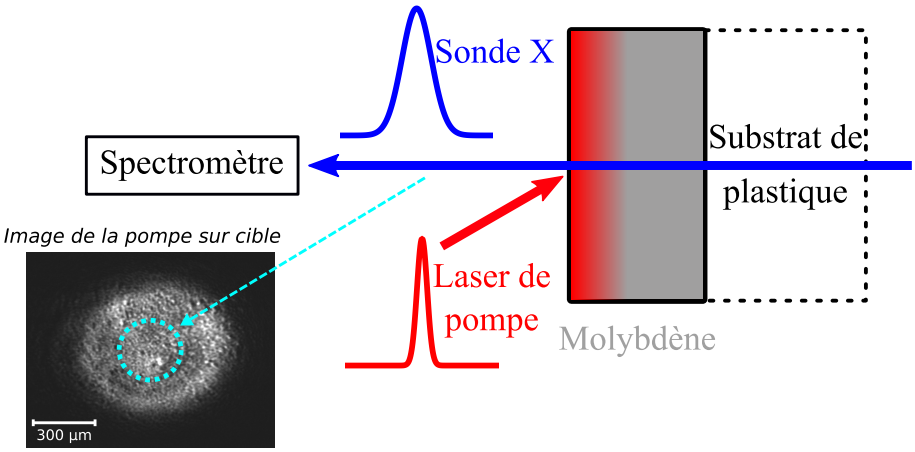

FIG. 4.1 – Synoptique représentant le principe de la mesure des spectre XANES du molybdène sur la station expérimentale du CELIA.

4.2 Dimensionnement des échantillons de molybdène

Les échantillons de molybdène ont été dimensionnés selon une contrainte principale, la statistique de comptage des photons. Il faut que celle-ci soit suffisante pour permettre de distinguer les modifications du spectre XANES au cours du chauffage. Pour cela, il faut que le nombre de photons détectés sur le spectromètre soit le plus élevé possible, mais aussi que les changements dans le spectre XANES du molybdène soit suffisamment important pour se distinguer du bruit. On doit donc estimer le nombre de photons nécessaire pour distinguer ces changements, et dans un second temps les conditions expérimentales pour atteindre les conditions thermodynamiques discriminables par nos diagnostics.

4.2.1 Substrat de plastique

Avant de s'intéresser aux dépôts de molybdène en eux-mêmes, il a fallu modifier le type de substrat utilisé par rapport aux dépôts de cuivre (voir en annexe A pour le procédé de fabrication des cibles par évaporation). En effet, le molybdène doit être beaucoup plus chauffé que le cuivre pour être évaporé ($T_{vap}^{atm} = 4\ 885$ K), ce qui implique d'avoir un substrat suffisamment résistant pour supporter les contraintes d'un dépôt à si haute température. Après discussion avec Emmanuel Blanc [a] qui s'occupe de réaliser nos dépôts métalliques, il est apparu que plus l'épaisseur de molybdène à déposer est grande et plus l'épaisseur de substrat doit être

a. Institut de Physique Nucléaire, Service Couches Minces, Orsay

importante également. L'utilisation de *Mylar* comme dans l'expérience sur le cuivre s'avère problématique dans ce cas, car une épaisseur de plusieurs μm de Mylar dispose d'une transmission assez faible autour du seuil L_3 du molybdène. Du polypropylène (PP) a été choisi à sa place, car il est moins absorbant (voir figure 4.2) bien qu'il soit moins résistant aux contraintes thermiques.

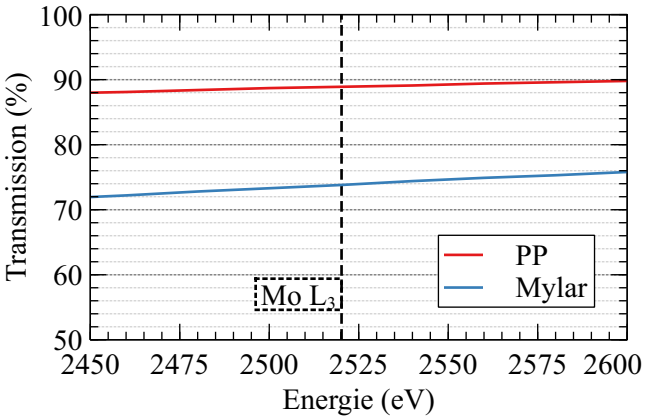

FIG. 4.2 – Transmission d'une épaisseur de 10 μm de polypropylène et de Mylar autour du seuil L_3 du molybdène. Données issues du CXRO.

4.2.2 Estimation des incertitudes et optimisation des épaisseurs de travail

On rappelle que le dimensionnement des échantillons se fait principalement en fonction de la statistique de comptage des photons. On cherche à avoir le plus grand nombre de photons possible détectés par la caméra pour diminuer l'incertitude sur les spectres (faible absorption donc un échantillon fin), tout en s'assurant que l'absorption soit suffisamment élevée pour distinguer les différents motifs d'intérêt sur le spectre XANES (échantillon épais). L'incertitude liée à la statistique de comptage des photons dépend de l'amplitude des motifs sur le spectre XANES auxquels on s'intéresse. On estime donc l'incertitude acceptable en fonction des observables établies dans le chapitre 3.

Nombre d'échantillons disponibles

Dans un premier temps, on évalue le nombre de tirs maximal réalisable sur un échantillon en fonction de la taille de la zone chauffée, de la taille de la zone ablatée, et de la surface totale disponible sur un échantillon. En se basant sur les expériences passées, on choisit donc d'espacer tous nos tirs d'un pas fixe de 1 mm sur l'échantillon. On mesure la zone utile d'un cadre d'échantillon à (85×28) mm^2 dans notre configuration. Cela conduit à un nombre de 2325 tirs par échantillon au maximum. Durant l'expérience, nous avons réalisé un trou sur un échantillon avec une impulsion de chauffage dans les conditions nominales de chauffage (énergie maximale et diaphragme $\varnothing = 15$ mm avant le compresseur de la voie de chauffage, voir la description du dispositif plus loin). En éclairant ce trou à l'aide d'une impulsion de chauffage de très faible énergie (mais sans diaphragme), on le visualise sur une caméra pour mesurer ses dimensions. Connaissant le grandissement du dispositif, on détermine que le trou réalisé a un diamètre horizontal de $[1053 \pm 23]$ μm, et un diamètre vertical de $[863 \pm 19]$ μm (voir l'image du trou en figure 4.3a). En revanche, la tache laser mesure 715 μm de diamètre horizontal, et la zone sondée mesure 290 μm de diamètre (voir la section 4.3.3), on peut donc se permettre

que deux trous se chevauchent légèrement sur l'échantillon (voir en figure 4.3b), tant que cela ne l'endommage pas dans sa globalité (le substrat peut se fragiliser et s'éventrer en cas de tirs trop rapprochés). Le pas de 1 mm par tir sur l'échantillon est alors justifié.

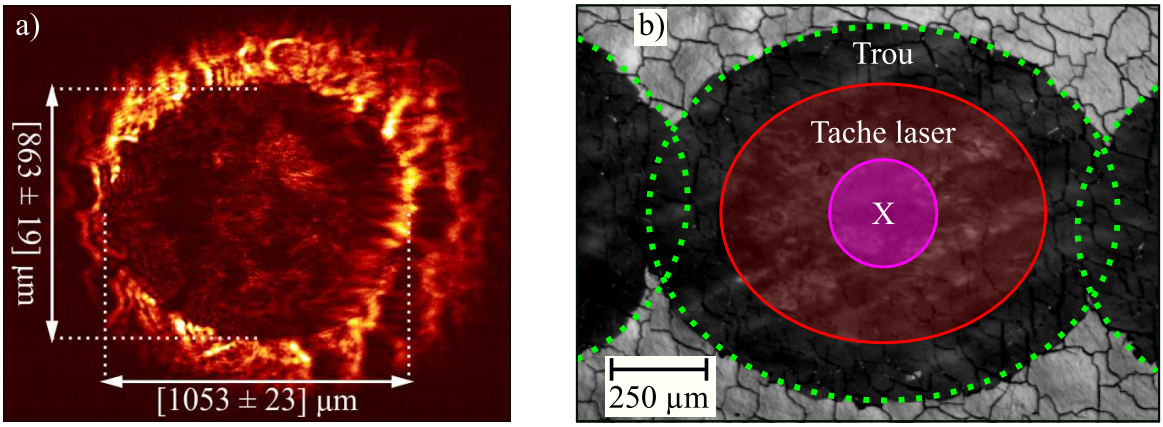

FIG. 4.3 – **a)** Image d'un trou dans un échantillon de molybdène réalisé par un tir de chauffage nominal, puis éclairé par une impulsion de chauffage d'énergie réduite. **b)** Image au microscope d'un trou après l'expérience. On délimite par des traits pointillés verts la zone ablatée (trou), la zone chauffée par une ellipse rouge et la zone sondée par les rayons X par un cercle bleu.

Observation de la chute d'amplitude de la *white line* du molybdène chauffé

La chute de la *white line* du molybdène chauffé est la principale observable étudiée, car elle est celle qui est la plus facile à résoudre (voir chapitre 3). La chute d'amplitude de la WL est significativement mesurable si la somme des incertitudes associées au spectre froid δA^f et au spectre chaud δA^c est inférieure à l'amplitude de la chute de la *white line* du molybdène $A^f - A^c$. Les coefficients d'absorption au maximum de la WL sont μ^f_{mo} et μ^c_{mo}, déterminés par rapport aux spectres issus des simulations *ab initio* fixés avant et après la WL par rapport aux données du CXRO. Le nombre de photons N_0 incidents sur l'échantillon nécessaire pour distinguer cette chute aux incertitudes près est donné par l'équation (4.1), et dépend des températures T_e et T_i comme nous l'avons vu au chapitre 3. On note les indices pp pour les grandeurs associées au polypropylène et mo pour le molybdène. Les courbes du nombre de photons nécessaire en fonction de l'épaisseur de molybdène traversé et des températures T_e et T_i mises en jeu, d'après l'équation (4.1), sont données sur les graphes de la figure 4.4. On y constate que l'épaisseur optimale pour la statistique de comptage de photons est environ de 300 nm quel que soit le cas considéré. En revanche, lors du chauffage par laser, une telle épaisseur conduit à un chauffage fortement hétérogène au sein de la cible et une faible montée en température moyenne (voir plus loin). L'épaisseur maximale visée est alors autour de 100 nm comme dans le cas du cuivre, ce qui donne une température maximale observable via la chute de la WL d'environ 0,75 eV hors-équilibre et environ 0,1 eV à l'équilibre.

$$\frac{\delta A^f + \delta A^c}{A^f - A^c} < 1 \quad , \quad \delta A = \sqrt{\frac{1 + \exp(e_{pp}\mu_{pp} + e_{mo}\mu_{mo})}{N_0}}$$

$$N_0 > \left(\frac{\sqrt{1 + \exp(e_{pp}\mu_{pp} + e_{mo}\mu^f_{mo})} + \sqrt{1 + \exp(e_{pp}\mu_{pp} + e_{mo}\mu^c_{mo})}}{e_{mo}\left(\mu^f_{mo} - \mu^c_{mo}\right)} \right)^2 \tag{4.1}$$

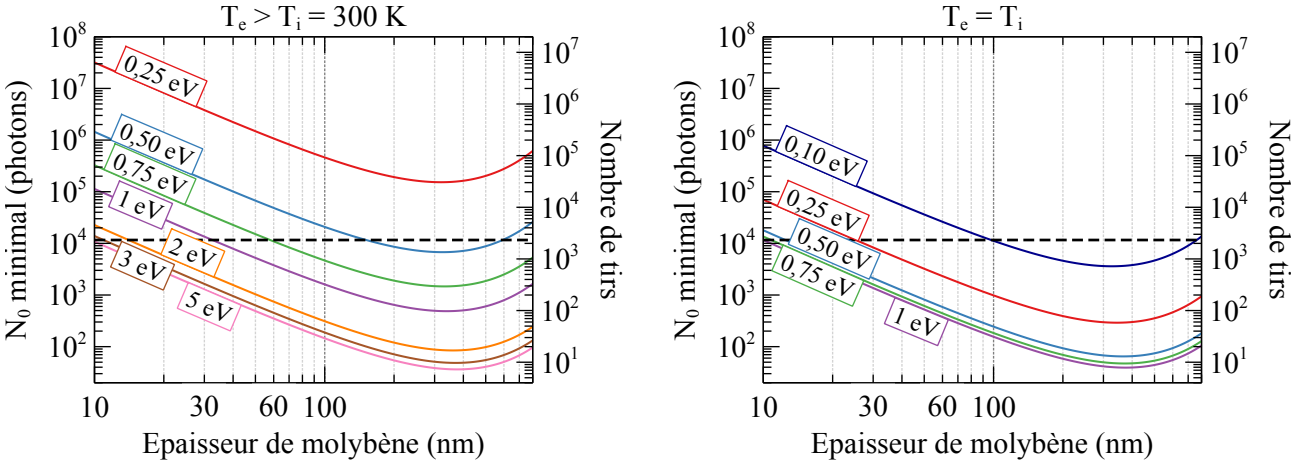

FIG. 4.4 – Nombre de photons incidents nécessaires pour distinguer la chute de la WL selon les conditions de températures du molybdène chaud hors-équilibre thermique $T_e > T_i = 300$ K (gauche) et à l'équilibre thermique $T_e = T_i$ (droite). Le molybdène est à la densité solide ρ_0. On représente par un trait horizontal pointillé noir le nombre maximal de tir réalisable par échantillon (2325). Le nombre de photons est converti en nombre de tirs en utilisant la valeur de 5 photons/eV/tir mesuré pour un spectre incident moyen sur la caméra CCD lors d'une expérience préparatoire de février 2020.

4.2.3 Estimation des conditions thermodynamiques accessibles

Afin d'estimer les conditions thermodynamiques moyennes (T_e, T_i, ρ) accessibles lors de l'expérience en fonction de l'épaisseur de molybdène utilisé, des simulations hydrodynamiques avec le code ESTHER [78] ont été réalisées. Les modifications des spectres XANES du molybdène chauffé étant subtiles, il faut les exacerber au plus possible en travaillant à relativement haute température, quitte à dépasser celles explorées dans les simulations *ab initio*.

Les simulations avec le code ESTHER ont été réalisées pour quatre épaisseurs de molybdène (30 nm, 60 nm, 90 nm et 120 nm) et quatre fluences laser différentes jusqu'à la fluence maximale accessible dans les expériences (de 0,5 J/cm^2 à 3 J/cm^2 par pas de 0,5 J/cm^2). L'absorption du laser selon les différents cas n'est pas exposée ici, mais est détaillée pour les cas expérimentaux dans la section 4.4. Le modèle à deux températures est utilisé, les coefficients de transports choisis sont issus des travaux de Lin *et al.* pour la capacité thermique des électrons C_e et pour le coefficient de couplage électron-ion G_{ei} [23] (comparés aux coefficients pour le cuivre sur la figure 4.5), d'Anisimov et Rethfeld pour la conductivité thermique électronique κ_e [77], des équations d'état BLF pour la capacité thermique ionique C_i [79, 80] et de Touloukian pour la conductivité thermique ionique κ_i [82]. Les simulations utilisent les mêmes paramètres laser que dans l'expérience (voir plus loin pour la description détaillée du dispositif). Les impulsions laser sont gaussiennes de 300 fs à mi-hauteur, arrivant avec un angle de 30° par rapport à la normale sur la surface de l'échantillon, et sont polarisées P (champ électrique dans le plan d'incidence). Le dépôt d'énergie laser dans la matière est résolu par les équations de Helmholtz à chaque pas de temps (20 fs).

On calcule à l'issue des simulations les valeurs moyennes des températures électronique T_e, ionique T_i et de la densité ρ, qui sont reportées pour chaque type d'échantillon et chaque fluence étudiée dans les figures 4.6 à 4.9. On représente les écarts moyens calculés de manière indépendante pour les valeurs inférieures et supérieures à la moyenne par les zones colorées autour des courbes, afin de visualiser l'inhomogénéité des grandeurs dans l'échantillon. On représente également en traits pointillés les seuils de détectabilité de la chute de la WL hors-équilibre et à

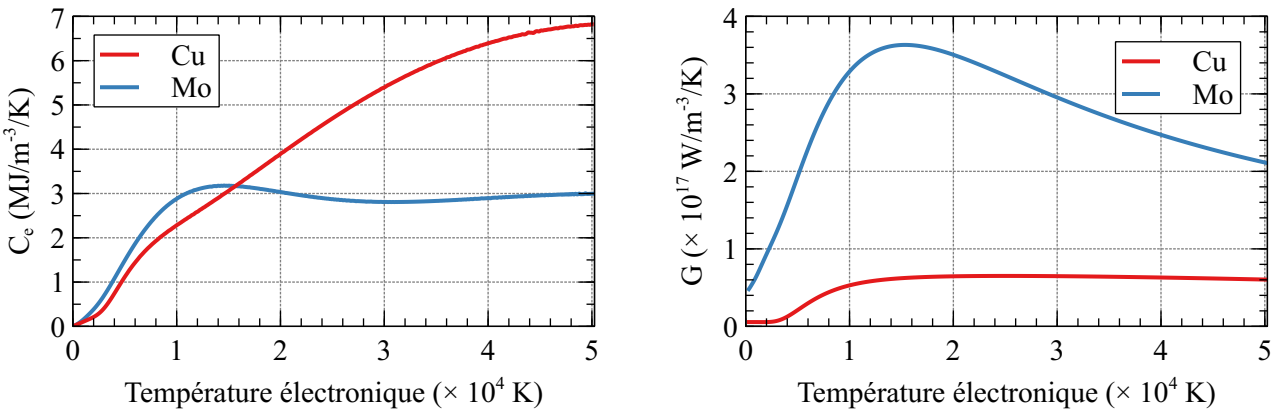

FIG. 4.5 – Capacité calorifique des électrons C_e (gauche) et coefficient de couplage électron-ion (droite) en fonction de la température électronique. Données issues de Lin *et al.* [23].

l'équilibre thermique, en fonction de l'épaisseur de molybdène, selon les données de la figure 4.4.

On remarque sur ces figures que le temps au bout duquel la température électronique atteint son maximum est d'environ 700 fs quelles que soient les épaisseurs de molybdène et les fluences de chauffage. Cette valeur est plus courte que la durée du dépôt laser dans les simulations fixée à 900 fs (3 × FWHM), faisant apparaître le fait que les électrons ont échangé de l'énergie avec le réseau de manière significative avant la fin du dépôt d'énergie (le coefficient de couplage G_{ei} devient très élevé à mesure que T_e augmente). Comme attendu, on constate que pour une même fluence de chauffage, plus la couche de molybdène est fine, plus les températures sont élevées et homogènes (plus grande densité d'énergie absorbée sur l'épaisseur totale). Par exemple, l'inhomogénéité de la température électronique dans l'échantillon de 30 nm ne dépasse pas quelques pourcents de la valeur moyenne de T_e, tandis que pour l'échantillon de 120 nm, les valeurs de températures en surface peuvent être trois fois plus élevées que la température moyenne dans l'échantillon.

On constate aussi que plus la fluence des impulsions est basse, et plus le chauffage est homogène et la température est faible. Cela peut être à cause du coefficient C_e du molybdène qui augmente avec la température. Plus le chauffage est important, plus la température atteinte par les électrons est élevée, et donc plus le coefficient C_e sera important, ce qui ralentit le chauffage comme dans le cas du cuivre discuté à la fin du chapitre 2. Cet effet doit en revanche être moins prononcé que pour le cuivre, car un plateau est atteint à trois fois la valeur froide à partir de 1 eV pour le molybdène, là où C_e continue d'augmenter au delà de 1 eV pour le cuivre.

En comparant les températures moyennes des simulations et le critère de détectabilité de la chute de la WL présenté en figure 4.4, on constate que peu de cas permettent la mesure significative d'une telle chute, en particulier hors-équilibre thermique. Ce régime transitoire existe pendant une durée $\lesssim$ 3 ps, qui est relativement court, à cause du coefficient G qui augmente fortement avec la température (voir figure 4.5), et très proche de notre résolution temporelle optimale de 2,5 ps. Seules les épaisseurs de 30 nm et 60 nm permettent une mesure significative hors-équilibre, pour des fluences laser d'au moins 2 J/cm^2. Á l'équilibre, tous les cas semblent permettre une mesure de la chute de la WL. Il faut cependant rappeler que le seuil de détectabilité est défini pour une émissivité optimale de la source X, sans source d'incertitude autre que la statistique de comptage des photons, et en utilisant complètement un échantillon. L'utilisation d'une fluence maximale semble nécessaire afin de s'assurer de mesurer des modifications dans

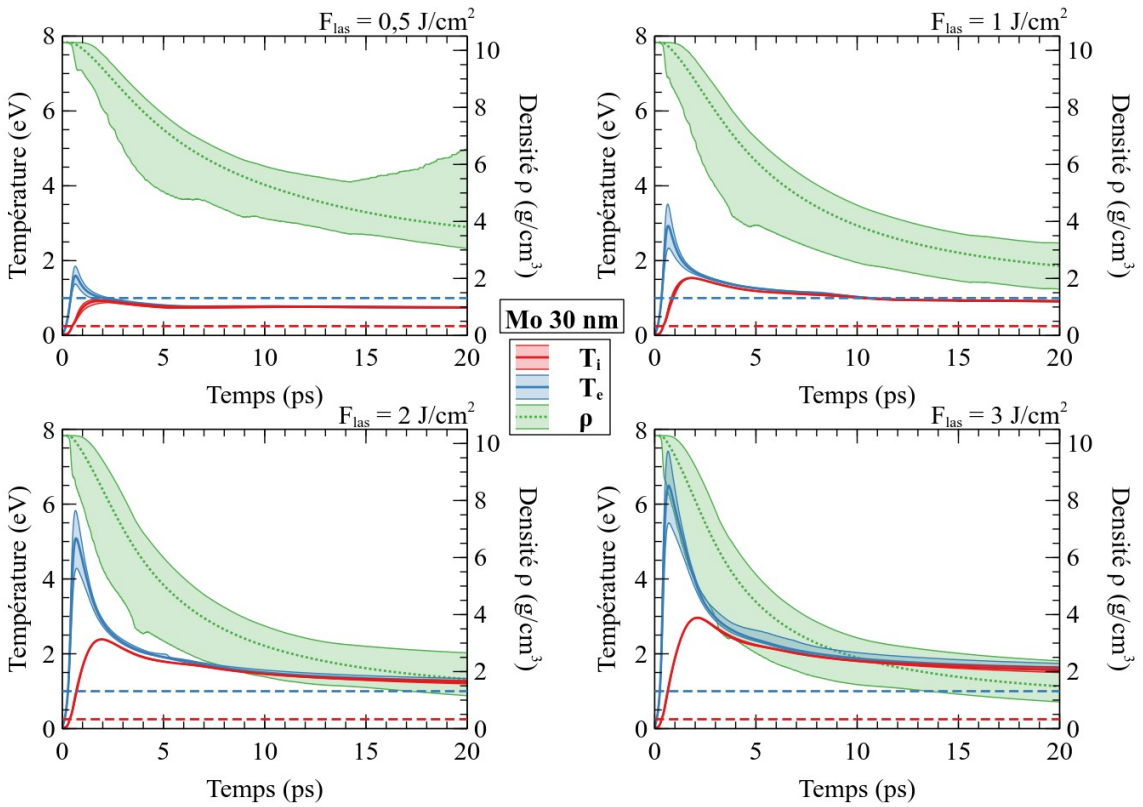

FIG. 4.6 – Valeurs moyennes dans l'épaisseur des échantillons des températures électronique T_e, ionique T_i et de la densité ρ dans un échantillon de 30 nm de molybdène, calculées avec le code ESTHER. Les zones colorées autour des courbes principales représentent les écarts moyens calculés de manière indépendante pour les valeurs inférieures et supérieures à la moyenne. Les traits pointillés horizontaux représentent le seuil de détectabilité de la chute de la WL hors-équilibre (bleu) et à l'équilibre thermique (rouge) selon la statistique de comptage des photons en fonction de l'épaisseur de l'échantillon.

les spectres XANES de manière significative, qui est d'environ 3 J/cm^2 dans notre cas.

La densité de l'échantillon chute rapidement lorsque la fluence de chauffage augmente, davantage et de manière plus homogène pour les échantillons fins. Puisqu'on vient de voir qu'il fallait chauffer l'échantillon au maximum de nos capacités, on s'intéresse aux cas où la fluence vaut 3 J/cm^2 dans les simulations. Pour l'échantillon de 30 nm, la densité chute jusqu'à 50% de la densité solide en environ 4 ps (pour rappel, notre résolution temporelle est estimée à 2,5 ps). De plus à 30 nm, on constate une augmentation de la densité moyenne pour la fluence de chauffage de 0,5 J/cm^2 vers 14 ps. Cette remontée de pression est due à un changement d'état d'une partie de l'échantillon du plasma au liquide. La chute de densité est plus lente pour les échantillons épais, mais conduit tout de même à de faibles densités, non couvertes par les simulations *ab initio* du chapitre 3. Le travail sur une épaisseur de 90 nm permet de conserver une densité moyenne relativement élevée ($> 0{,}6\rho_0$) jusqu'à environ 13 ps pour la fluence maximale de 3 J/cm^2. On peut également observer une surdensité sur les échantillons d'épaisseur $\geqslant$ 90 nm entre 5 ps et 10 ps, correspondant à une onde de choc comprimant l'arrière de l'échantillon sur le substrat de plastique.

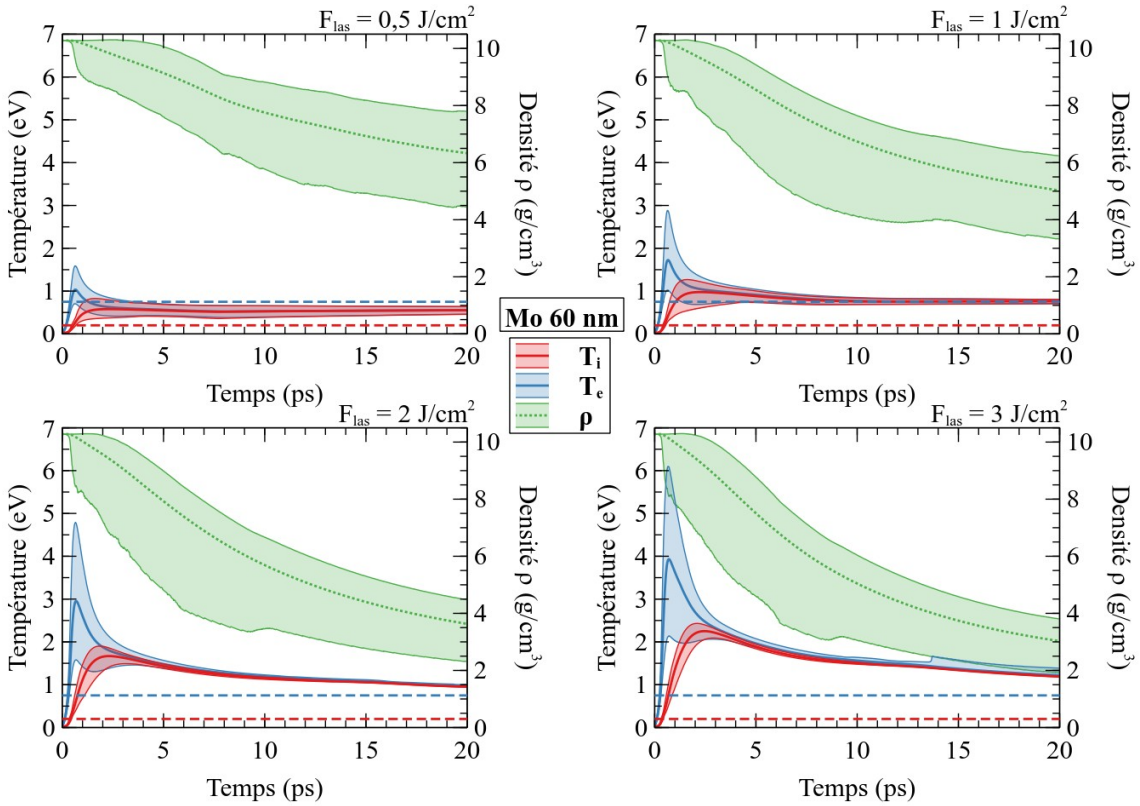

FIG. 4.7 – Même figure que 4.6 mais pour 60 nm de molybdène.

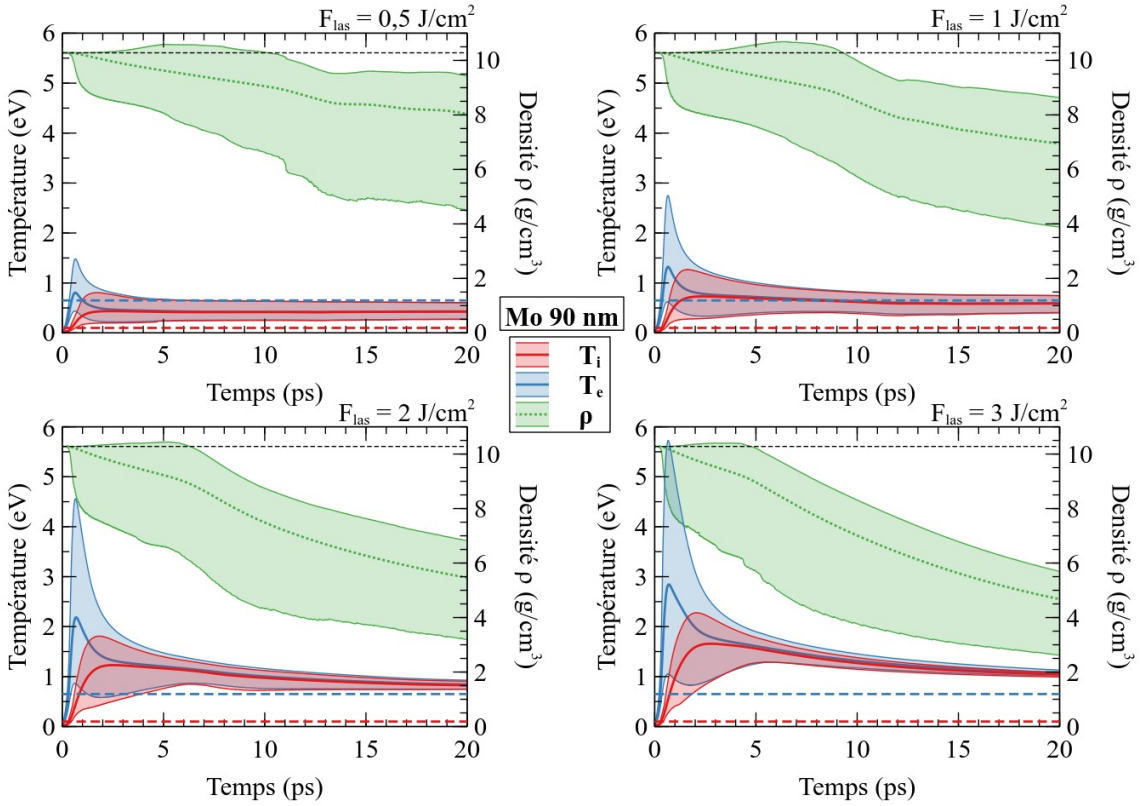

FIG. 4.8 – Même figure que 4.6 mais pour 90 nm de molybdène.

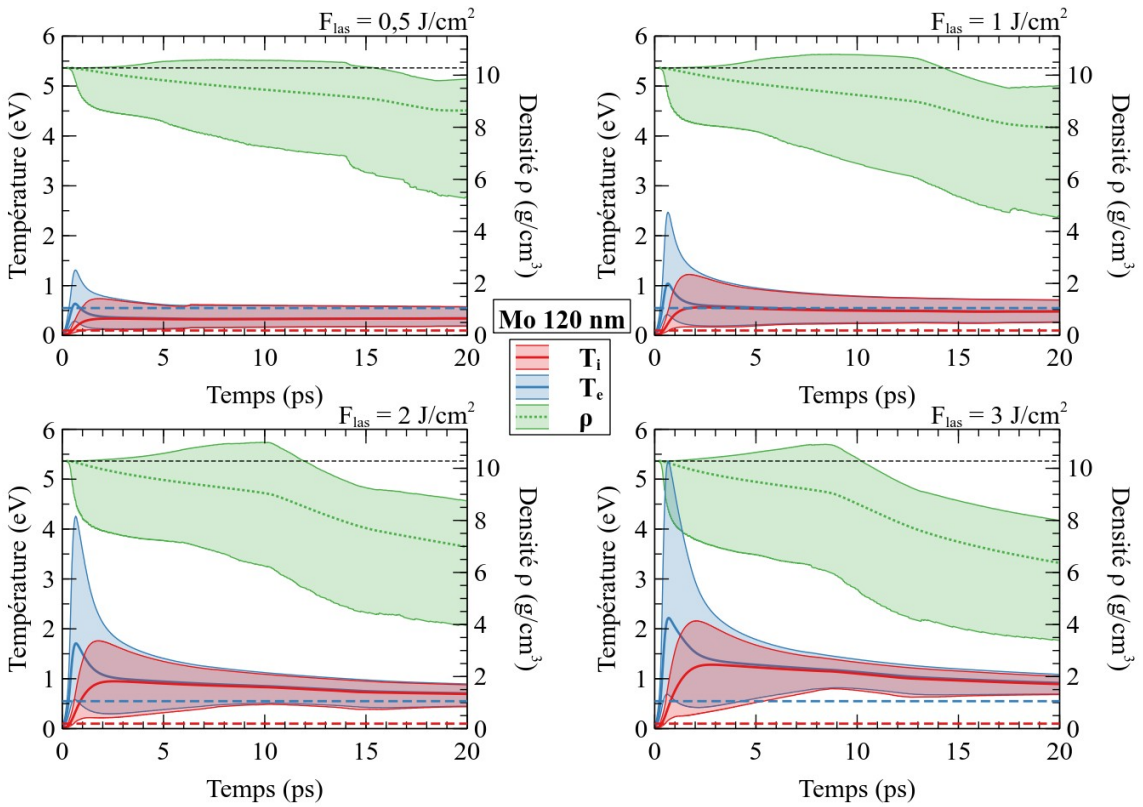

FIG. 4.9 – Même figure que 4.6 mais pour 120 nm de molybdène.

4.2.4 Choix des épaisseurs de travail

Nous avions initialement l'intention de travailler sur trois épaisseurs différentes : 30 nm, 60 nm et 90 nm de molybdène déposés sur un substrat de 4 μm (pour 30 nm de molybdène) et 8 μm (pour 60 nm et 90 nm de molybdène) d'épaisseur. Les épaisseurs de 30 nm et 60 nm permettent de mesurer significativement la chute de la *white line* sur les spectres XANES, et l'épaisseur de 90 nm permet d'étudier un chauffage davantage hétérogène, et de conserver une densité moyenne relativement élevée. Il est inenvisageable d'utiliser des épaisseurs de 300 nm pour optimiser la statistique de comptage de photon, comme sur les données de la figure 4.4, à causes de contraintes de fabrication décrites ci-dessous.

Le choix final des épaisseurs de travail a cependant dû tenir compte d'imprévus lors de la fabrication des échantillons. Les substrats de 4 μm n'ont pas résisté aux contraintes thermiques lors des dépôts (photographies en figure 4.10a), et seuls quelques substrats de 8 μm ont tenu. Les dépôts de 90 nm de molybdène ont, quant à eux, tous échoué avant d'atteindre l'épaisseur visée, provoquant la rupture du plastique comme on peut le voir sur les photographies de la figure 4.10b. Nous avons donc choisi de ne travailler que sur des épaisseurs de 30 nm et 60 nm malgré le plus faible rapport signal sur bruit attendu à ces épaisseurs, et d'augmenter les épaisseurs des substrats utilisés.

Nous travaillons donc avec deux types d'échantillons différents : les premiers sont composés d'un dépôt de 30 nm de molybdène sur 8 μm de polypropylène, et les seconds sont composés de 60 nm de molybdène déposé sur 12 μm de polypropylène.

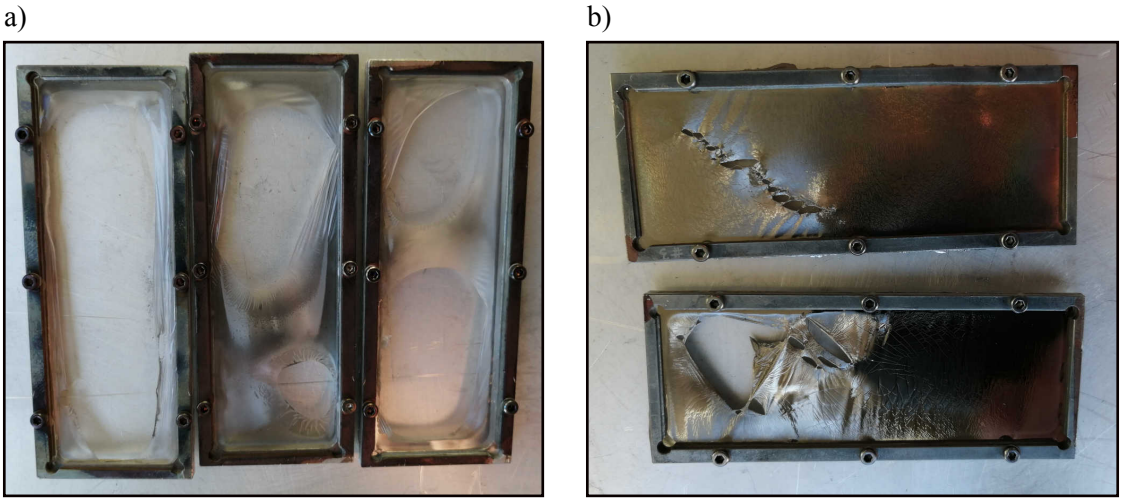

Fig. 4.10 – **a)** Photographie de cadres d'échantillon avec 4 μm de polypropylène fondu sous les contraintes du dépôt de molybdène. **b)** Photographie de deux échantillons éventrées lors d'une tentative de dépôt de 90 nm de molybdène sur 8 μm de polypropylène.

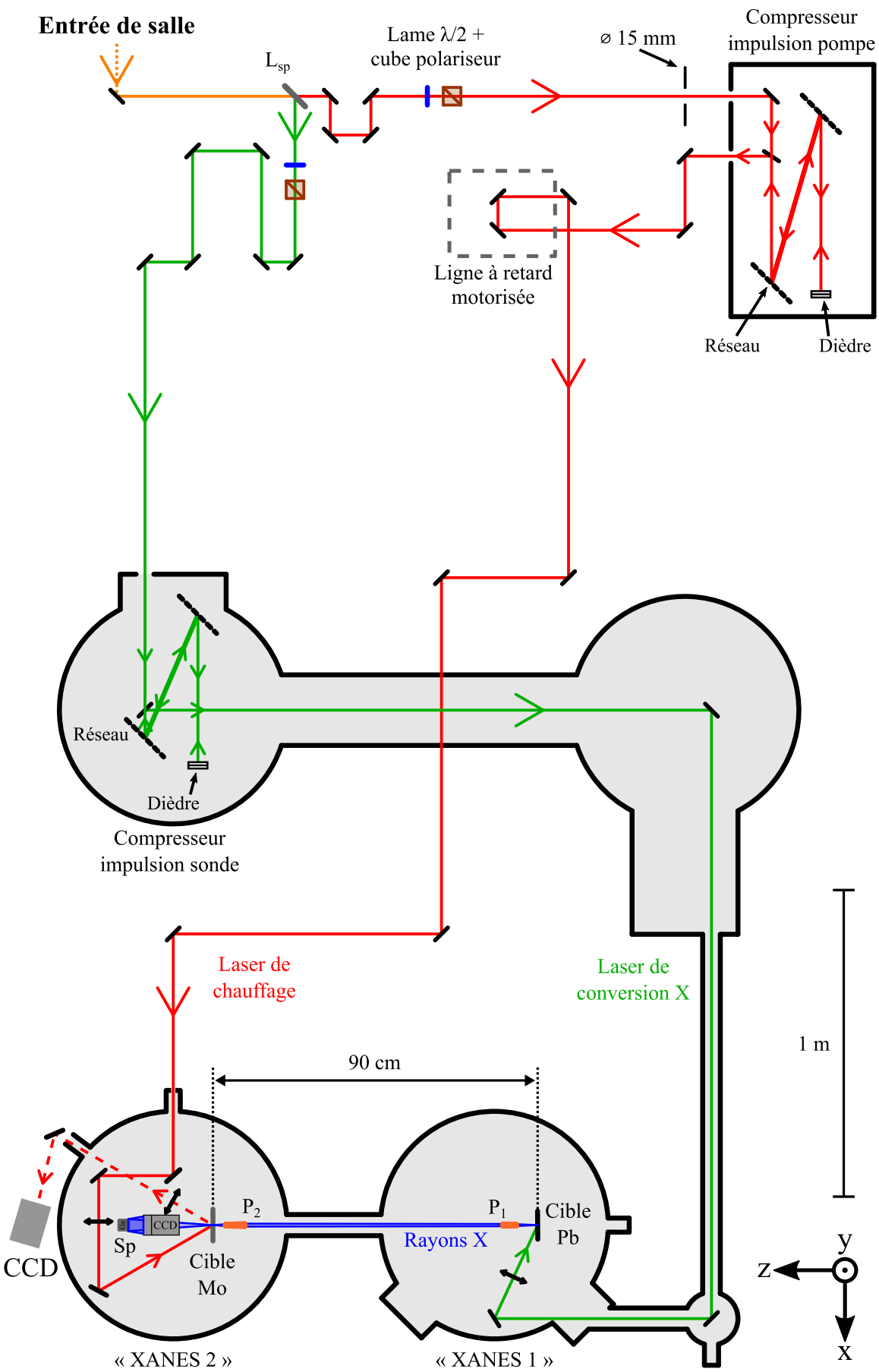

FIG. 4.11 – Schéma à l'échelle de la salle « ECLIPSE 3 » et de la station XANES, vue de dessus. Les zones grisées sont sous vide.

4.3 Dispositif expérimental

4.3.1 Laser ECLIPSE et station XANES

La station expérimentale de spectroscopie XANES du CELIA a été conçue par L. Lecherbourg, F. Dorchies et N. Federov [118]. Cette station est couplée au laser ECLIPSE du CELIA. Ce laser possède une longueur d'onde centrale de 800 nm, et délivre des impulsions de 30 fs à mi-hauteur jusqu'à des énergies d'environ 250 mJ en entrée de la salle expérimentale « ECLIPSE 3 ». Un schéma de la salle est présenté sur la figure 4.11.

L'impulsion en entrée de salle est dédoublée à l'aide d'une lame séparatrice (L_{sp}) en une impulsion pompe (en rouge sur le schéma) et une impulsion sonde (en vert sur le schéma), permettant de ne pas avoir de gigue temporelle (*jitter* en anglais) entre les deux impulsions. La lame utilisée peut être changée pour modifier la fraction de l'énergie envoyée sur chaque voie (chauffage ou sonde) en fonction des besoins expérimentaux. L'énergie de chaque impulsion peut être choisie au début du dispositif en modifiant l'orientation d'une lame demi-onde placée en amont d'un cube polariseur (transmet la polarisation P). Les impulsions pompe et sonde sont ensuite dirigées vers deux compresseurs optiques distincts, permettant de modifier leur durée sur une plage de 30 fs à 10 ps environ. Une ligne à retard motorisée constituée d'un couple de miroirs est située après le compresseur de la voie de chauffage. Elle permet d'allonger ou de réduire le chemin optique des impulsions de pompe, afin de modifier leur délai relatif avec les impulsions de sonde. Les impulsions sont ensuite dirigées vers la station XANES, composée de deux enceintes sous vide. La première (« XANES 1 ») est utilisée pour produire le rayonnement X via l'interaction de l'impulsion sonde, composée de la majorité de l'énergie du laser, avec une cible de plomb ($Z = 82$) placée sur un support motorisé. Les rayons X produits par le plasma de plomb sont transportés jusqu'à l'échantillon de molybdène dans l'enceinte « XANES 2 », à une distance de 90 cm, par un couple de polycapillaires P_1 et P_2. L'échantillon de molybdène est placé sur un porte-échantillon motorisé identique à celui utilisé au LOA et décrit dans le chapitre 2. Dans cette dernière enceinte se trouve également le spectromètre composé d'un cristal et d'une caméra CCD, et un hublot de sortie permettant à l'impulsion pompe réfléchie sur la cible d'être visualisée sur une caméra CCD à l'extérieur de l'enceinte.

4.3.2 Impulsions de chauffage et cibles de molybdène

L'impulsion laser de pompe est utilisée en tant qu'impulsion de chauffage pour porter la cible de molybdène dans le régime WDM. Avant d'entrer dans le compresseur de la voie de chauffage, cette impulsion passe par un diaphragme dont on choisit le diamètre en fonction des besoins. En fonctionnement nominal, un diaphragme de diamètre 15 mm est utilisé, le plan de celui-ci est imagé sur celui de l'échantillon. Cela permet d'obtenir un profil spatial à bords francs pour le chauffage, comme lors de l'expérience précédente sur le cuivre (ch. 2). Au sein du compresseur, la durée des impulsions est réglée à 300 fs à mi-hauteur, afin d'éviter les effets non linéaires lors de la traversée des hublots et des lentilles de focalisation.

Contraste temporel des impulsions

En sortie du compresseur, l'impulsion peut être dirigée vers un autocorélateur dit « 3ω », utilisé pour mesurer le profil temporel des impulsions, et plus particulièrement le contraste temporel au pied de l'impulsion. La connaissance de ce contraste est importante car s'il est trop élevé, il peut induire un pré-plasma sur la cible de conversion X, ce qui ne permet pas

d'obtenir une stabilité dans le temps satisfaisante pour la génération des rayons X.

Le principe de cette mesure est de séparer l'impulsion incidente en deux impulsions d'égale amplitude, d'en retarder une par rapport à l'autre, et de les faire interagir dans un milieu non-linéaire (comme un cristal) pour générer une troisième impulsion. L'une des deux premières impulsions est au préalable doublée en fréquence (à 2ω) avant le recouvrement, afin de générer l'harmonique d'ordre 3 ($\omega + 2\omega \rightarrow 3\omega$). Le doublage en fréquence permet d'augmenter la dynamique de la mesure. En analysant cette dernière impulsion, dont l'amplitude dépend du recouvrement des deux premières, il est possible de reconstruire le profil temporel de l'impulsion originale. Plusieurs mesures de ce type ont été réalisées durant l'expérience, montrant un contraste plat et relativement constant entre 3×10^{-6} et 4×10^{-6} (voir sur la figure 4.12). Ce type de mesure a été réalisé tous les jours avant l'acquisition des données pour vérifier la stabilité du système.

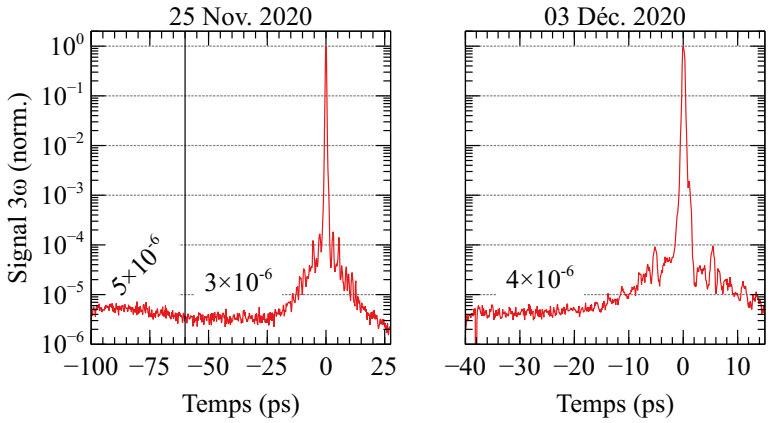

FIG. 4.12 – Signal 3ω mesuré par l'autocorrélateur pour trois dates durant l'expérience. Le niveau moyen du contraste pré-impulsion est indiqué sur chaque graphe.

Profil spatial des impulsions

En fonctionnement nominal de l'expérience, l'impulsion n'est pas dirigée vers l'autocorrélateur mais vers une ligne à retard motorisée juste après le compresseur de la voie de chauffage (voir figure 4.11). Cela nous permet de retarder ou d'avancer temporellement l'impulsion pompe par rapport à l'impulsion sonde, afin de scanner les délais pompe-sonde facilement. L'impulsion est ensuite dirigée vers l'enceinte « XANES 2 ». Á l'intérieur de celle-ci, l'impulsion est focalisée vers la cible sous une incidence de 30° par rapport à la sonde X (voir plus loin), à l'aide d'une lentille de 500 mm de focale. Cette dernière permet d'imager le diaphragme de 15 mm situé en amont du compresseur sur la cible, pour obtenir un profil spatial *top-hat* à bords francs. La tache de chauffage sur la cible est mesurée par une caméra CCD (Andor) visualisant la réflexion de l'impulsion pompe sur la cible. On représente sur la figure 4.13 l'image du faisceau de chauffage réfléchi sur la caméra Andor ainsi que ses profils spatiaux horizontal (axe x) et vertical (axe y). Le grandissement γ dans les directions horizontale X et verticale Y a été déterminé en repérant le centroïde d'un trou net sur une cible d'aluminium pour différentes positions latérales et verticales du support de cible :

$$\gamma_{\mathrm{x}} = [2{,}27 \pm 0{,}02]\ \mu\mathrm{m/pixel}$$
$$\gamma_{\mathrm{y}} = [1{,}86 \pm 0{,}03]\ \mu\mathrm{m/pixel}$$

En ajustant les profils spatiaux horizontal et vertical par des fonctions super-gaussienne (4.2a), on détermine la largeur des profils par l'équation (4.2b).

$$\mathrm{SG_p(x)} = \mathrm{A} \times \exp\left(-\left[\frac{(\mathrm{x}-\mathrm{x_0})^2}{2\sigma^2}\right]^{\mathrm{p}}\right) \tag{4.2a}$$

$$\mathrm{FWHM_{SG}} = 2\sqrt{2\sigma^2(\ln 2)^{1/\mathrm{p}}} \tag{4.2b}$$

La tache laser (mesurée sur une image unique) possède ainsi un diamètre horizontal $\varnothing_{\mathrm{x}}$ et vertical $\varnothing_{\mathrm{y}}$ estimés à :

$$\varnothing_{\mathrm{x}} = [715 \pm 25]\ \mu\mathrm{m}$$
$$\varnothing_{\mathrm{y}} = [600 \pm 25]\ \mu\mathrm{m}$$

Les incertitudes considérées ici sont estimées en observant différentes tâches laser à différents endroits de l'échantillon. Ces valeurs sont bien supérieures à la largeur à mi-hauteur de la tache focale des rayons X de 290 μm, nous assurant de toujours sonder une zone chauffée (voir section suivante). On note que la zone ablatée est 50% plus grande que la zone chauffée. Sur l'image de la figure 4.13a, les motifs visibles sur la zone chauffée sont liés des défauts de réflectivité de la cible, et ne reflètent pas l'homogénéité spatiale du faisceau. L'imagerie du faisceau de chauffage directement sur une caméra dans le plan de la cible n'a pas pu être réalisée pour des raisons pratiques.

Énergie et fluence des impulsions de chauffage

Sur la voie de chauffage, l'énergie des impulsions a été mesurée de manière régulière pendant l'expérience. Afin de connaître l'énergie incidente sur la cible, il faut connaître la transmission des différents éléments situés sur la voie de chauffage. Le compresseur est la partie qui réduit le plus la transmission de la ligne optique. Sa transmission a été mesurée à $[62 \pm 2]$%. La transmission de la voie de chauffage entre la sortie du compresseur et l'échantillon a également été mesurée à $[70 \pm 2]$%. L'énergie des impulsions pompe incidentes sur la cible est mesurée régulièrement durant l'expérience entre $[12{,}5 \pm 1{,}5]$ mJ. En utilisant les dimensions de la tache de chauffage établies plus haut, on trouve une fluence incidente :

$$\mathrm{F_{inc}} = [3{,}7 \pm 0{,}7]\ \mathrm{J/cm^2}$$

4.3.3 Sonde de rayonnement X et spectromètre

Source plasma thermique de plomb

Dans la première enceinte, le plasma de plomb créé et chauffé par l'impulsion laser sonde émet du rayonnement X par des processus décrits dans le chapitre 1. Dans notre cas, il s'agit des transitions 4f – 3d du plomb donnant un spectre continu autour de 2,5 keV et large d'environ 200 eV à mi-hauteur (voir figure 4.14). L'impulsion laser sonde est focalisée sur la cible de plomb à l'aide d'une lentille semi-convexe, donnant une tache d'environ 15 μm de diamètre à mi-hauteur sur la cible. Le passage de l'impulsion sonde au travers de la lentille induit des effets non-linéaires dans celle-ci pour des durées d'impulsion $\lesssim$ 200 fs. Ils rapprochent le point focal de la lentille vers cette dernière, faisant chuter l'intensité du rayonnement X produit. En dehors de ce régime restreint, à énergie laser constante, l'intensité du rayonnement X émis par le plasma thermique augmente avec la durée des impulsions, comme on le remarque sur la figure 4.14. Dans l'objectif d'obtenir une source la plus émissive possible, une durée d'impulsion

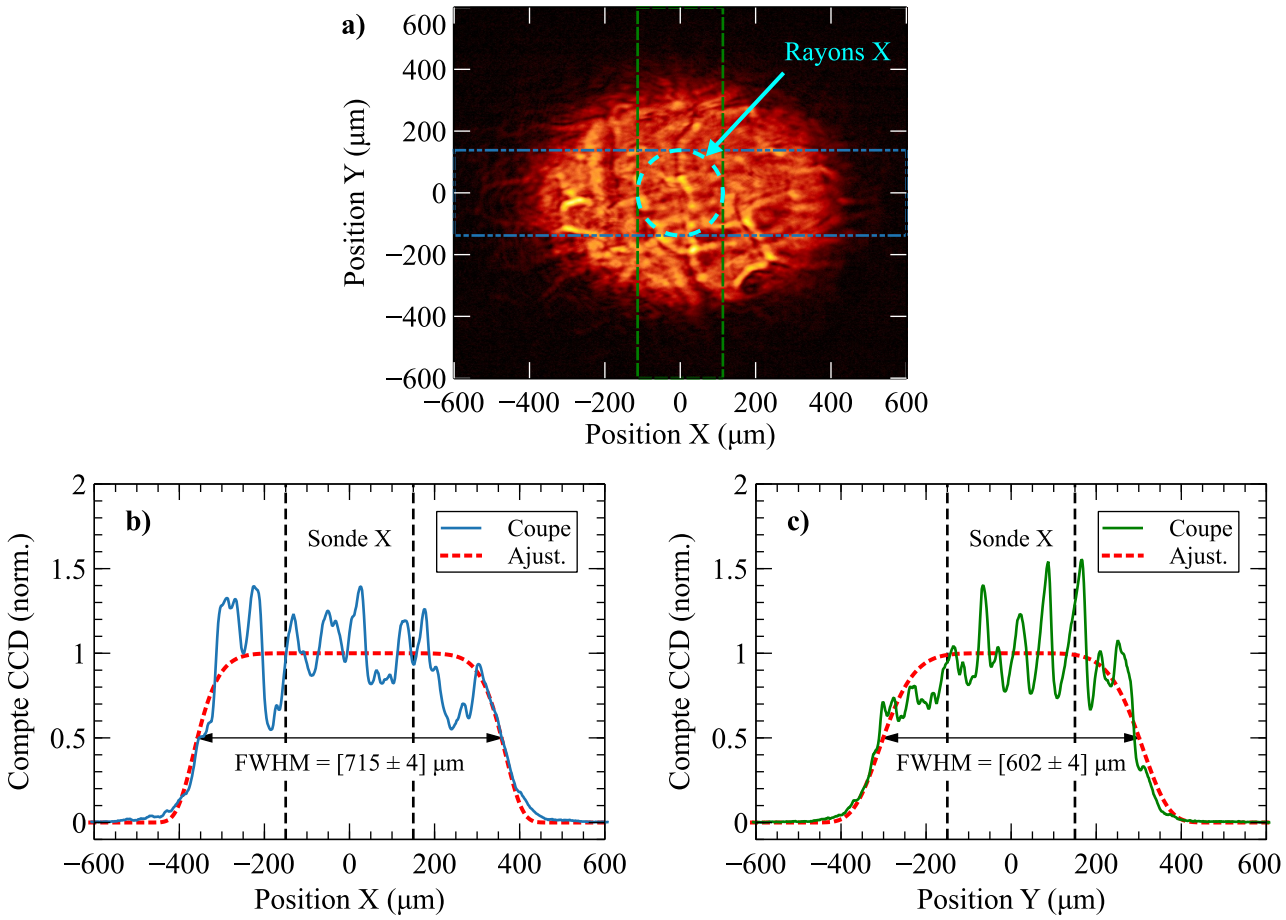

FIG. 4.13 – **a)** Image de la zone chauffée sur la cible, mesurée par réflexion sur une caméra CCD en dehors de l'enceinte n°2. On représente les zones dans lesquelles les coupes spatiales ont été réalisées par des traits pointillés bleus (projection sur l'axe X) et verts (projection sur l'axe Y). La zone sondée par les rayons X (à mi-hauteur de la tache focale) est représentée par le cercle en tirets bleus clairs. Profils spatiaux et leur ajustement super-gaussien projetés sur l'axe horizontal X (**b**) et vertical Y (**c**).

maximale de $\sim$ 10 ps est alors la plus appropriée. En revanche, du point de vue de la résolution temporelle, on cherche à avoir une source X de courte durée. Puisque le plasma sera chauffé tant qu'il reçoit de l'énergie du laser, il ne faut donc pas utiliser des impulsions trop longues. Un maintien prolongé d'une température élevée par une longue impulsion laser produira aussi une longue émission de rayons X. Un compromis sur une durée de 3 ps à mi-hauteur des impulsions sondes a été fait pour cette expérience, conduisant à une durée des impulsions X estimée à $[2{,}5 \pm 0{,}5]$ ps RMS, soit $[6 \pm 1]$ ps à mi-hauteur dans l'expérience préliminaire de 2018.

Transport du rayonnement X vers la cible

Le rayonnement X produit par l'interaction des impulsions laser avec le plasma de plomb est émis de manière relativement isotrope dans tout l'espace (le rayonnement émis vers l'intérieur de la cible est en partie réabsorbé). Le spectromètre étant placé loin de la source X pour diminuer l'effet des photons X durs sur la caméra, le niveau de signal mesuré à $\sim$1,5 m d'une source X isotrope serait trop faible du point de vue de l'émissivité pour la spectroscopie XANES. Afin de récolter un maximum de rayonnement X tout en travaillant éloigné de la source à cause du bruit généré par le plasma, un couple de polycapillaires de borosilicate est utilisé pour collecter le rayonnement proche de la cible, le rediriger puis le concentrer sur l'échantillon à sonder. Un schéma et une photographie de l'entrée d'un polycapillaire sont présentés en figure 4.15.

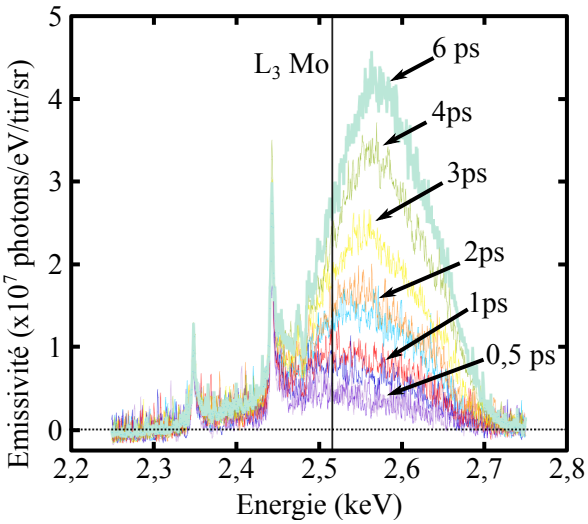

FIG. 4.14 – Émissivité de la source plasma thermique de plomb autour du seuil L_3 du molybdène mesurée sur la station XANES du CELIA en 2018 par F. Dorchies et H. Leroux. Différents niveaux de signal moyennés sur 100 tirs sont représentés avec la durée des impulsions sondes qui les ont produits.

Les capillaires à l'intérieur sont arrangés dans une géométrie en nid d'abeille. Une série de réflexions totales collimate les rayons X en sortie de P_1, en direction du second polycapillaire P_2 situé dans l'enceinte « XANES 2 ». Le premier polycapillaire P_1 est positionné de sorte que son foyer (distance focale de 70 mm) coïncide avec la source X sur la cible de plomb. Un film de polypropylène de 8 μm est placé devant l'entrée de P_1 pour le protéger des débris de plomb à l'issue de l'interaction de l'impulsion sonde avec la cible de conversion. Une couche de plomb se dépose au fur et à mesure des tirs sur ce film de protection, qui doit être changé régulièrement (typiquement à chaque changement de d'échantillon de molybdène, soit quelques milliers de tirs). Dans le même esprit, la lentille de focalisation des impulsions sondes sur la cible de conversion de plomb est nettoyée à une fréquence similaire. Dans la première enceinte, on dispose également d'un spectromètre identique à celui de la deuxième enceinte, composé d'un cristal de germanium et d'une caméra CCD en configuration de Johann. Il est utilisé pour mesurer le spectre émis à chaque tir, mais il est malheureusement très sujet au bruit des X durs et donc rarement utilisé en dehors des tirs de réglage.

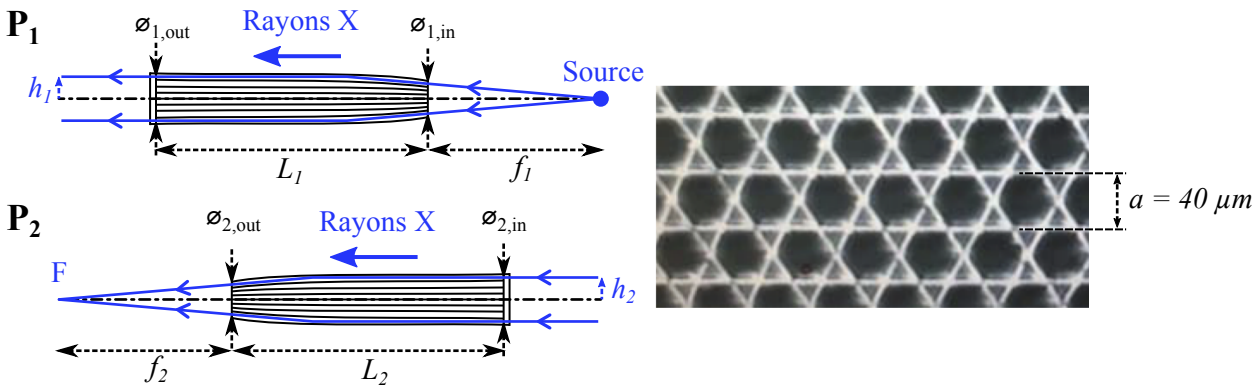

FIG. 4.15 – Schéma des polycapillaires P_1 et P_2 (gauche) et vue au microscope de l'entrée d'un polycapillaire, constitué d'un assemblage en nid d'abeilles de capillaires en borosilicate (droite). Figures et image adaptées de la réf. [118]

Dans l'enceinte « XANES 2 », le polycapillaire P_2 collecte le rayonnement X collimaté

par P_1 et le refocalise vers la cible de molybdène sous incidence normale, depuis l'arrière de l'échantillon par rapport à l'impulsion pompe (les deux impulsions sont contre-propagatives). Au point focal, la tache des rayons X dans le plan de la cible possède un profil gaussien d'une largeur à mi hauteur de $[290 \pm 50]$ μm (voir figure 4.16). La cible de molybdène est alignée au point focal de P_2.

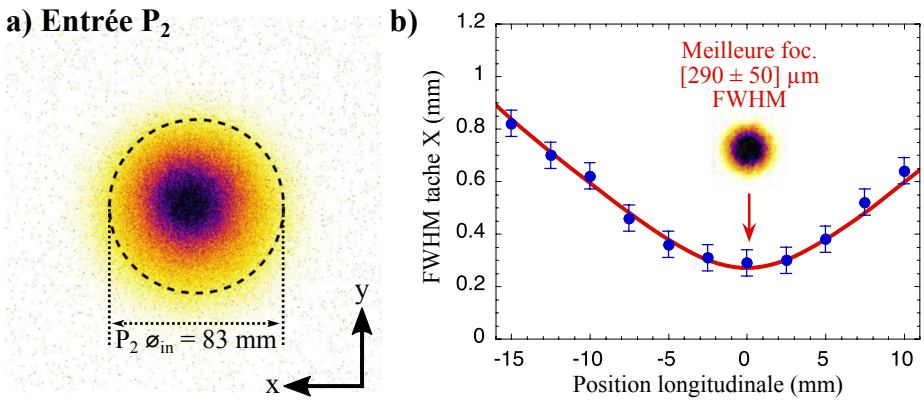

FIG. 4.16 – Image de la tache X intégrée sur 5 tirs laser sur un plasma de cuivre à l'entrée du polycapillaire P_2, dont le diamètre d'entrée est représenté par le cercle en trait pointillé noir (a). Largeur à mi-hauteur de la tache X proche du foyer de P_2 (b). Figures adaptées de la réf. [118].

L'alignement des polycapillaires est un point délicat qui est régulièrement vérifié durant l'expérience, afin de toujours maximiser la transmission du couple P_1/P_2. Chaque polycapillaire est porté par une monture motorisée en translations latérale (x) et verticale (y) et aussi en rotation autour de ces mêmes axes. En pratique, seulement les translations sont ajustées sur le polycapillaire P_1, et les rotations sur P_2. Ils sont préalignés en utilisant un laser d'alignement suivant le même trajet optique que l'impulsion sonde, réfléchie par un miroir venant temporairement remplacer la cible de plomb. Une pointe de référence d'alignement est située dans chaque enceinte. Le faisceau d'alignement est aligné sur ces deux pointes, sans les polycapillaires sur le trajet, en ajustant le miroir situé juste avant la première enceinte. On replace ensuite les polycapillaires un par un dans les enceintes. Les translations et les rotations de P_1 sont ajustées pour optimiser la transmission du laser d'alignement et l'envoyer sur la deuxième pointe. Le second polycapillaire est ensuite placé sur cet axe. Les polycapillaires sont maintenant grossièrement alignés. Un alignement plus fin est réalisé en utilisant les montures motorisées des polycapillaires, afin de mesurer un rayonnement X sur la caméra du spectromètre le plus intense possible. Dans une configuration optimale, la transmission du système P_1/P_2 a été mesurée en absolu par le passé [118], elle est donnée sur la figure 4.17. Elle est voisine de 10% au niveau du seuil L_3 du molybdène (2,52 keV).

Résolution temporelle

La résolution temporelle δt dans cette expérience est limitée par plusieurs paramètres. Le premier, et le plus important, est la durée de la source X. Cette durée n'a pas été mesurée pendant l'expérience. Cependant, des mesures ont été réalisées dans le passée sur des émissions X de plasmas de même type (émission de couche M d'un plasma de numéro atomique élevé), soit au moyen d'une caméra à balayage de fente, soit via des expériences pompe-sonde X. À chaque fois, la durée de l'impulsion de rayons X est supérieure à la durée de l'impulsion laser qui lui a donné naissance. Cette émission de rayonnement X dure tant que la température du plasma lui permet d'émettre dans la gamme d'intérêt. Pour le plomb, on l'estime à $\delta t_X \approx 6$ ps FWHM pour une impulsion laser de 3 ps de durée FWHM.

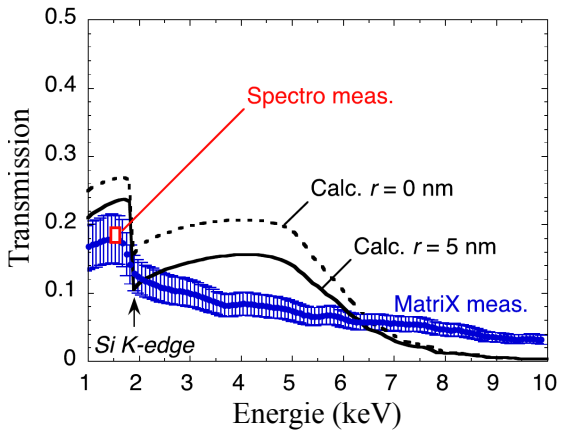

FIG. 4.17 – Transmission totale du couple de polycapillaires P_1/P_2. Figure issue de la réf. [118]. Les données mesurées sont représentées par les cercles bleus avec les barres d'erreur.

Le deuxième paramètre est un aspect géométrique, qui est dû à l'angle de 30° entre l'impulsion pompe et le rayonnement X. Une différence de marche du laser de pompe existe alors entre les deux extrémités latérales de la zone sondée, menant à un chauffage retardé de $\delta t_{angle} = \varnothing_X \sin(30°)/c = [480 \pm 80]$ fs.

Une autre contribution géométrique est liée au positionnement longitudinal de l'échantillon. Puisque les rayons X et l'impulsion pompe sont contre-propagatifs, un décalage du plan de l'échantillon dans le sens de propagation de la sonde induit un décalage temporel supplémentaire entre l'arrivée des impulsions pompe et sonde. Lorsqu'on parcourt la surface de l'échantillon, l'imperfection de sa planéité se traduit par un décalage longitudinal δz qu'il est possible de repérer par ailleurs sur la caméra qui image la réflexion des impulsions laser. En repérant le centroïde de la tache laser à différents endroits d'un échantillon de molybdène sur la caméra Andor, sa position fluctue de $\delta_x = 70$ μm en latéral, soit une fluctuation en profondeur (z) correspondante de $\delta z = 70/2\tan(30°) = 60$ μm (voir le schéma illustratif 4.18). Cette différence δz correspond à un délai supplémentaire $\delta t_{plan} = [\delta z + \delta z/\cos(30°)]/c = 430$ fs, lié à l'avance d'arrivée de la sonde X ($+\delta z$) et au retard de la pompe ($+\delta z/\cos(30°)$). On note également que le décalage latéral de 70 μm n'est pas problématique au regard de la taille de la zone chauffée.

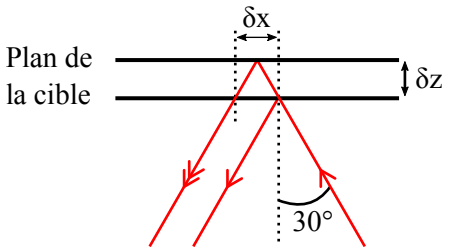

FIG. 4.18 – Schéma illustratif de la contribution du positionnement longitudinal de l'échantillon à la résolution temporelle.

L'incertitude sur la position de la ligne à retard de la voie de chauffage est très faible face aux autres contribution. Une incertitude $\delta_{lar} \sim 10$ μm sur cette position induit une incertitude sur le délai de la ligne à retard $\delta t_{lar} = 2\delta_{lar}/c = 67$ fs. La résolution temporelle estimée est alors donnée par la somme quadratique de ces différentes contributions indépendantes $\delta t_{tot} = \sqrt{\delta t_X^2 + \delta t_{angle}^2 + \delta t_{plan}^2 + \delta t_{lar}^2}$, soit $\delta t_{tot} = 6$ ps. On constate bien que la résolution temporelle est dominée par la durée de la source X plasma.

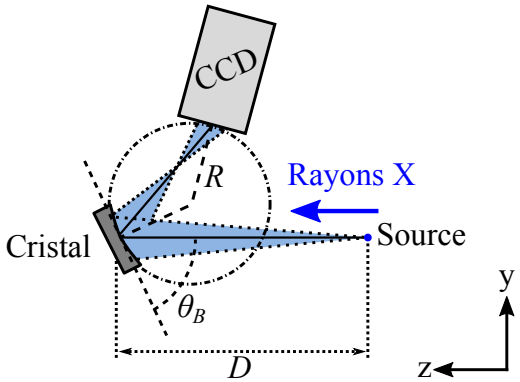

FIG. 4.19 – Spectromètre utilisé sur la station XANES. Il est constitué d'un cristal et d'une caméra CCD en configuration de Johann. Dans notre cas, le cristal est du germanium (111), dont l'angle de Bragg pour la WL du molybdène (2520,2 eV) est $\theta_B = 48{,}86°$. Figure adaptée de la réf. [118].

Le rayonnement transmis par le polycapillaire P_2 est récolté par un spectromètre (Sp sur la figure 4.11) constitué d'un cristal sphérique ($R_c = 142$ mm) de germanium (111) (paramètre 2d = 6,532 Å) et d'une caméra CCD en configuration de Johann comme représenté sur la figure 4.19. Les détails d'une telle configuration ont été donnés au chapitre 2. Le cristal est protégé des débris de molybdène par un film de 8 μm de polypropylène, et une plaque de plomb de 5 mm enveloppe la caméra CCD pour atténuer les rayons X durs en provenance de la source.

En utilisant la formule de Bragg, on obtient un angle d'incidence de 48,86° au niveau de la WL (2,520 keV). La réflectivité d'un cristal parfait de germanium (111) a été estimée pour E = 2,5 keV ($\theta_B = 49{,}34°$) en utilisant un calculateur en ligne [b] par Ludovic Lecherbourg et Charles Reverdin. Elle est représentée en fonction de l'angle d'incidence autour de 2,5 keV sur la figure 4.20, donnant une réflectivité intégrée de $2{,}7 \times 10^{-4}$ rad. Le pouvoir de résolution du cristal (calculé avec la largeur à mi-hauteur de sa courbe de balancement) est $\Delta E/E_0 \approx 3300$, soit une résolution spectrale de 0,76 eV. Dans le plan sagittal du cristal (qui ne disperse pas le rayonnement), l'intégralité du rayonnement X issu de P_2 est collecté : l'angle sagittal de collection du cristal est de 4,6° (cristal de 20 mm à 24 cm du point focal de P_2) pour une divergence du rayonnement X en sortie de P_2 de 3° selon la réf. [118].

L'efficacité totale du dispositif en terme de transmission du rayonnement X, de la source X jusqu'au détecteur, est finalement dûe :

- à l'angle solide de collection $\omega_{p1} = 4{,}2$ msr [118] du rayonnement X par le premier polycapillaire par rapport à l'angle solide d'émission $\Omega_X = 2\pi$ sr (demi-espace avant de la cible de conversion), soit une efficacité $\eta_{p1} = \omega_{p1}/\Omega_X = 6{,}7 \times 10^{-4}$;
- au film de 8 μm de polypropylène protégeant le polycapillaire P_1 ;
- à la transmission du couple de polycapillaires P_1 / P_2 ;
- à la cible composée d'une couche de molybdène et d'un substrat de polypropylène. Les deux types utilisés sont 30 nm de molybdène et 8 μm de polypropylène, et 60 nm de molybdène et 12 μm de polypropylène ;
- au film de 8 μm de polypropylène protégeant le cristal du spectromètre des débris de molybdène ;

b. https://x-server.gmca.aps.anl.gov

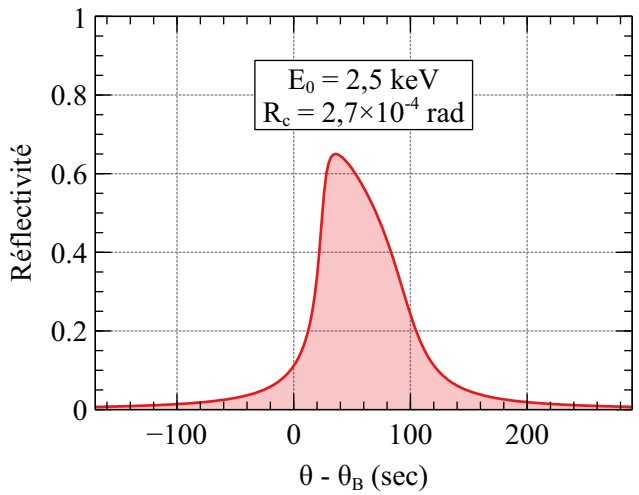

FIG. 4.20 – Courbe de balancement (ou « Rocking curve ») d'un cristal parfait de germanium (111) à 2,5 keV ($\theta_B = 49{,}34°$). La réflectivité intégrée est de $2{,}7 \times 10^{-4}$ rad, pour un pouvoir de résolution $\Delta E/E_0 \approx 3300$.

- à l'efficacité du cristal, caractérisée par la réflectivité intégrée du cristal $R_c = 0{,}27$ mrad par rapport à la divergence du rayonnement en sortie du second polycapillaire $\theta_{p2} = 53$ mrad [118], soit $\eta_c = R_c/\theta_{p2} = 5{,}1 \times 10^{-3}$. On suppose l'efficacité du cristal constante dans la gamme spectrale d'intérêt ;
- à la fenêtre de béryllium de 8 μm protégeant la caméra CCD ;
- à l'efficacité quantique QE de la CCD (modèle *ROPER MTE-1300B*), donnée par le constructeur, qui est de 91% à 2 500 eV.

Les différentes contributions à l'efficacité totale de la ligne de transport des X (sauf l'efficacité du cristal) sont représentées sur la figure 4.21 pour la cible de 60 nm de molybdène (la plus absorbante). Au niveau du seuil L_3, on obtient une efficacité totale des divers éléments sur le chemin des rayons X, de la source au détecteur, de $\eta = 2{,}0 \times 10^{-7}$. Durant l'expérience, une moyenne de 7 photons/eV/tir a été mesuré sur la caméra CCD au niveau du seuil L_3 du molybdène pour un spectre de référence. Cela correspond à un flux incident sur cible de $2{,}3 \times 10^3$ photons/eV/tir, et à une émissivité de la source de plasma de plomb par unité d'angle solide de $5{,}6 \times 10^6$ photons/eV/tir/sr.

Résolution spectrale estimée

En théorie, la géométrie du spectromètre (configuration de Johann) nous garantit une résolution spectrale indépendante de la taille de la source X (ici il s'agit de la tache des rayons X au point focal de P_2, donc dans le plan de l'échantillon). La résolution spectrale de notre dispositif est ainsi limitée par deux paramètres (voir la référence [118]) :

- la largeur à mi-hauteur de la courbe de balancement du cristal utilisé, calculée à $\delta E_{cr} = 0{,}76$ eV ;
- la taille d'un pixel sur la caméra du spectromètre $\delta E_{ccd} = 0{,}325$ eV, estimée à partir de la dispersion spectrale sur cette dernière, et mesurée par un étalonnage spectral (voir section 4.5.3).

La résolution spectrale totale est la somme quadratique de ces contributions indépendantes, soit $\delta E = \sqrt{\delta E_{cr}^2 + \delta E_{ccd}^2} = 0{,}83$ eV. Elle est inférieure à la largeur naturelle du seuil L_3 du

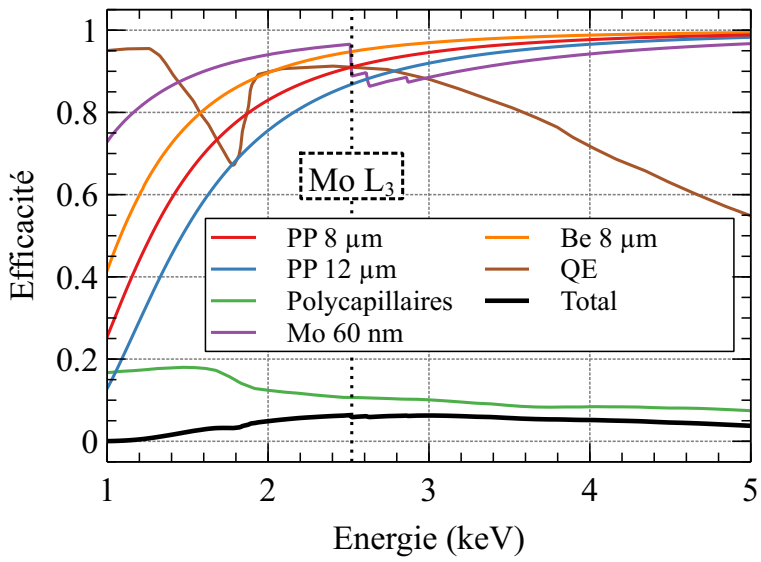

FIG. 4.21 – Efficacité (transmission ou réflexion) des éléments sur le trajet des rayon X. L'efficacité du cristal ($5{,}1 \times 10^{-3}$) n'est pas représentée.

molybdène, calculée à $\delta E_{vie,th} = 1{,}69$ eV à partir de la durée de vie de la lacune électronique de la couche $2p_{3/2}$, et mesurée à $\delta E_{vie,exp} = 2{,}2$ eV [114].

4.3.4 Superposition spatiale et synchronisation temporelle des impulsions

Superposition spatiale

Tout comme l'expérience sur le cuivre, la superposition spatiale est primordiale pour s'assurer de sonder une zone effectivement chauffée par les impulsions pompes. La synchronisation temporelle des impulsions pompe et sonde est également importante pour connaître leur délai relatif, mais moins critique que pour l'expérience avec la source bétatron puisque notre résolution temporelle est ici principalement limitée à 6 ps FWHM, par la durée des impulsions X.

La superposition spatiale de l'impulsion pompe et de l'impulsion de rayons X se fait en utilisant le trou au centre du porte-échantillon (identique à celui utilisé lors de l'expérience sur le cuivre au LOA, voir la figure 2.3). On commence par aligner à l'œil (à quelques centaines de micromètres près) ce trou avec le faisceau d'alignement utilisé pour aligner les polycapillaires. On vient ensuite mesurer le rayonnement X transmis par ce trou sur le spectromètre. En scannant les positions latérale et verticale du porte-échantillon (on ne touche pas aux polycapillaires), on repère les positions à ± 50 μm donnant un signal mesuré sur la CCD maximal. Le trou est alors centré sur le rayonnement X. L'impulsion pompe est ensuite alignée sur le trou du support de cible en ajustant le miroir situé à l'entrée de l'enceinte « XANES 2 » (figure 4.22).

Synchronisation temporelle

La synchronisation temporelle des impulsions de pompe (chauffage) et des impulsions de rayonnement X (sonde) au niveau du plan de l'échantillon n'est pas chose aisée. Pour s'en approcher, on considère la synchronisation entre l'impulsion laser pompe et l'impulsion laser sonde (qui produit le rayonnement X). La cible de conversion X est temporairement remplacée par un miroir, et la lentille de focalisation translatée sur son axe afin d'éviter d'endommager ce dernier. De plus, on travaille à énergie réduite. Au niveau du plan de l'échantillon, on place

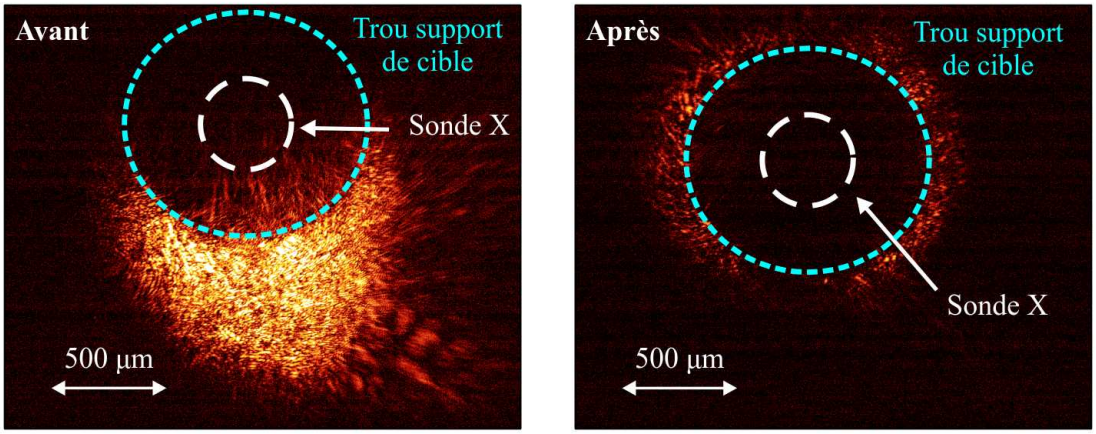

FIG. 4.22 – Images enregistrées sur la caméra Andor lors de l'alignement des impulsions de chauffage sur le trou au centre du support de cible (représenté par les traits pointillés bleu clairs), sans diaphragme sur la ligne laser. La zone sondée par les rayons X, sur laquelle le trou est centré, est représentée par le cercle en tirets blancs.

une lame de verre orientée à 15° par rapport à l'échantillon de molybdène, de telle sorte que la réflexion de l'impulsion pompe soit parallèle à la transmission de l'impulsion sonde (voir le schéma en figure 4.23). Ces deux impulsions sont dirigées vers une photodiode rapide (synchronisation grossière) ou vers une caméra CCD Andor (synchronisation fine).

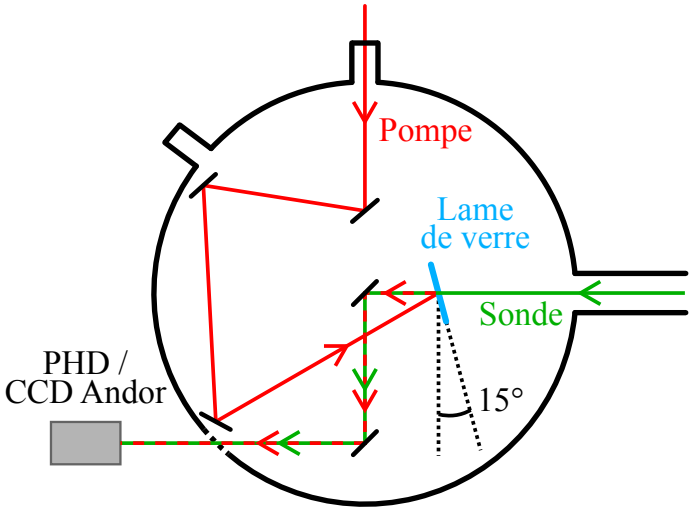

FIG. 4.23 – Schéma de l'enceinte « XANES 2 » lors de la mesure de synchronisation temporelle des impulsions pompe et sonde. La transmission de l'impulsion sonde au travers de la lame est superposée à la réflexion de l'impulsion pompe, et toutes deux sont envoyées sur une photodiode rapide (PHD) ou une caméra CCD.

Une première synchronisation grossière est réalisée en mesurant le décalage temporel entre les deux impulsions pompe et sonde sur une photodiode rapide pour plusieurs positions de la ligne à retard réglées à la main sur un rail millimétré. Les résultats de l'avance de la sonde sur la pompe sont représentés sur la figure 4.24. Ils sont ajustés par une fonction linéaire de pente $-2/c$, donnant une position de la ligne à retard pour laquelle les impulsions sont synchronisées avec une incertitude de ± 2 mm, correspondant à une incertitude de 13,3 ps sur la synchronisation avec cette méthode.

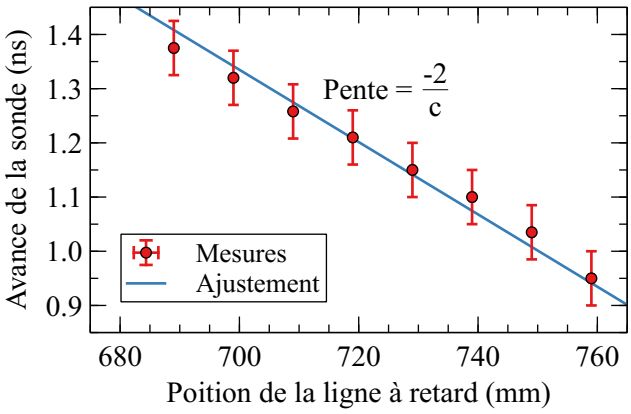

FIG. 4.24 – Avance de l'impulsion sonde sur l'impulsion pompe mesurée sur une photodiode rapide en fonction de la position de la ligne à retard de la voie de chauffage.

Un réglage plus fin de la synchronisation utilise l'interférence des deux impulsions pompe et sonde sur la caméra CCD. La procédure de synchronisation est similaire à celle décrite dans le chapitre 2. Les deux impulsions superposées spatialement vont interférer entre elles dans une plage temporelle aussi large que le recouvrement temporel des deux impulsions. Dans notre cas, le compresseur de la voie de chauffage est réglé pour obtenir des impulsions pompe de 300 fs à mi-hauteur, et le compresseur de la voie sonde est réglé pour obtenir des impulsions sondes de 3 ps à mi-hauteur. Des interférences sont donc attendues sur une plage temporelle d'un peu plus de 3 ps. En modifiant la position de la ligne à retard motorisée de la voie de chauffage, on scanne finement la plage temporelle pendant laquelle les franges d'interférences sont observables. On relève les deux positions extrêmes pour lesquelles les interférences cessent d'être visibles, la position intermédiaire est alors celle donnant le délai zéro. Sur la figure 4.25 sont représentées les impulsions pompe et sonde visualisées par la caméra Andor l'une sans l'autre, puis lorsqu'elles interfèrent. Les franges sont visibles nettement à $\pm$ 100 μm $\Leftrightarrow$ $\pm$ 670 fs autour de la position centrale, et commencent à être visibles à $\pm$ 300 μm $\Leftrightarrow$ $\pm$ 2 ps de part et d'autre de la position centrale, c'est à dire sur une plage temporelle comparable à la durée de l'impulsion sonde (3 ps FWHM). On estime l'incertitude de la position centrale (synchronisation) à $\pm$ 670 fs.

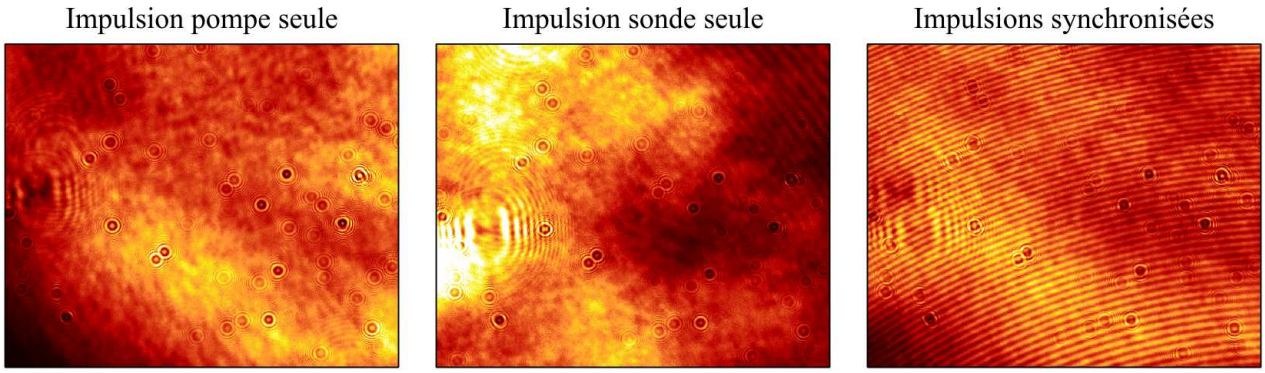

FIG. 4.25 – Images mesurées sur la caméra Andor lors de la synchronisation des impulsions pompe et sonde. On représente l'impulsion pompe seule (gauche), l'impulsion sonde seule (centre) et lorsque les deux impulsions interfèrent (droite).

Le trajet optique supplémentaire fait par l'impulsion sonde dans la lame de verre doit également être pris en compte. La lame mesure e_l = 1 mm d'épaisseur, l'indice optique du verre à 800 nm est n = 1,45, et l'angle d'incidence est de i = 15°. L'angle de réfraction induit dans le verre est r = 10°, le trajet optique supplémentaire δz de l'impulsion sonde est alors $\delta z = n \times e_l/\cos(r)$ = 1,48 mm, soit un retard de 5 ps en surface de la lame de verre. Cet

écart est compensable par un allongement du trajet optique de l'impulsion pompe, équivalent à augmenter la position de la ligne à retard de $\delta z/2 = 0{,}74$ mm.

Pour finir, il faut noter que l'impulsion X est plus longue (2,5 ps RMS = 6 ps FWHM) que l'impulsion laser qui la produit (3 ps FWHM). Si on suppose que le maximum de l'émission du rayonnement X est atteint lorsque l'impulsion laser atteint sa mi-hauteur descendante, les maxima de ces deux impulsions sont décalés, contribuant à retarder l'impulsion de rayonnement X par rapport à l'impulsion laser d'environ 1,5 ps (voir l'illustration sur la figure 4.26).

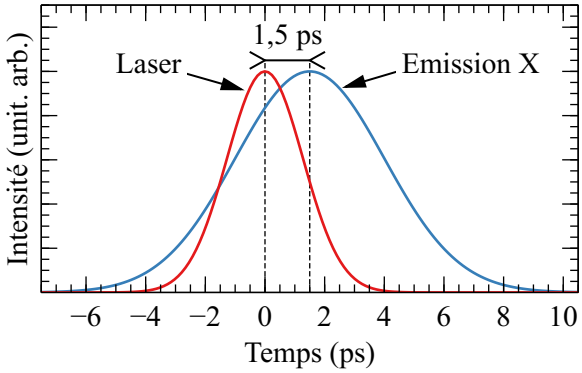

FIG. 4.26 – Illustration du décalage de l'émission du rayonnement X par rapport à l'impulsion laser qui lui donne naissance.

4.4 Mesures d'absorption laser du molybdène

Un objectif préliminaire de l'expérience a été la mesure de l'absorption laser par le molybdène en fonction de la fluence incidente. De la même façon que pour le cuivre (chapitre 2), l'idée est de contraindre l'énergie déposée dans l'échantillon prise en compte dans les simulations hydrodynamiques. Ce type de mesure est très délicat à réaliser, car elle nécessite l'utilisation simultanée de calorimètres étalonnés entre eux, et la caractérisation précise de la transmission des différentes voies optiques. Un calorimètre est utilisé pour déterminer l'énergie incidente sur la cible, un autre pour déterminer l'énergie réfléchie par la cible. Ne pouvant pas mesurer l'énergie réfléchie et l'énergie transmise simultanément pour des raisons d'encombrement du dispositif, nous avons mesuré cette dernière en incidence normale pour le molybdène froid (en dessous du seuil de dommage) pour chaque type de cible, et considéré cette valeur pour déterminer les absorptions aux différentes fluences de chauffage. Les incertitudes sur les mesures correspondent aux fluctuations de cinq mesures d'énergie successives dans les mêmes conditions expérimentales.

4.4.1 Dispositif expérimental

Les mesures calorimétriques ont été menées en utilisant deux calorimètres de même modèle (l'un étant plus ancien que l'autre). Le schéma de principe des mesures est représenté sur la figure 4.27a. Le miroir avant l'enceinte « XANES 2 » est remplacé par une lame séparatrice (LS) T_{20}/R_{80}, c'est à dire qu'à une incidence de 45°, elle transmet en théorie 20% de l'énergie et en réfléchit 80%. Un point délicat dans toute mesure calorimétrique, par lequel nous avons commencé, est l'étalonnage des appareils de mesures, qui peuvent donner des valeurs différentes pour une même configuration. Ensuite, nous avons mesuré les transmittance et réflectivité réelles de la lame séparatrice en réalisant des mesures croisées avec les deux calorimètres comme illustré sur les figures 4.27b et 4.27c.

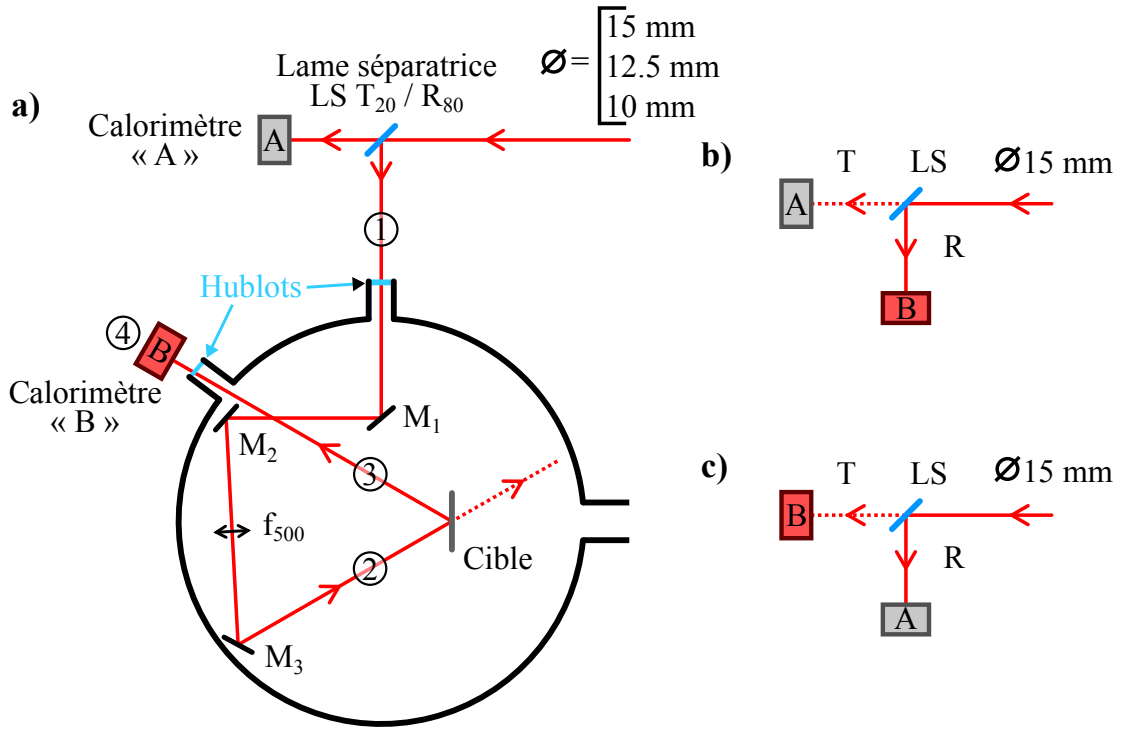

FIG. 4.27 – **a)** Schéma du dispositif lors des mesures calorimétriques. Les impulsions sont divisées en deux avant l'entrée dans l'enceinte par une lame séparatrice (LS) de 80% en réflexion et 20% en transmission. Le calorimètre « A » mesure l'énergie transmise par la lame séparatrice et sert de référence pour la mesure de l'énergie incidente. Le calorimètre « B » est utilisé pour mesurer l'énergie à différents endroits du dispositif : (1) position pour l'étalonnage des calorimètres, (2) position pour la mesure d'énergie incidente sur cible, (3) position pour la mesure d'énergie réfléchie et éventuellement diffusée (mesure à l'air), (4) position pour mesurer l'énergie réfléchie (mesures sous vide à différentes fluences de l'impulsion pompe). La comparaison (à l'air) entre les positions (3) et (4) permet d'évaluer la quantité d'énergie perdue par diffusion sur la cible et après le passage par le hublot de sortie de l'enceinte. **b)** et **c)** : schémas pour l'étalonnage des calorimètres.

Étalonnage des calorimètres et caractérisation de la lame séparatrice

En préliminaire de toute mesure, il faut s'assurer que les deux calorimètres utilisés donnent des valeurs d'énergie similaires aux incertitudes de mesure près, et caractériser précisément les coefficients de réflexion et de transmission de la lame séparatrice. Pour cela, on mesure l'énergie transmise par la LS avec un calorimètre et l'énergie réfléchie avec l'autre, puis on recommence en intervertissant les calorimètres (schémas 4.27b et 4.27c). On note C_A et C_B les coefficients d'étalonnage des calorimètres A et B respectivement, tels que les énergies mesurées E_A et E_B par ces calorimètres sont reliées à l'énergie « réelle » incidente sur les calorimètres E_A^i et E_B^i par les relations :

$$E_A = C_A E_A^i$$
$$E_B = C_B E_B^i$$

La configuration de la figure 4.27b se transcrit alors par l'équation (4.3a) et la configuration de la figure 4.27c par l'équation (4.3b), avec E_{inc} l'énergie incidente sur la lame séparatrice, T_{ls} la

transmittance et R_{ls} la réflectivité de la lame.

$$\mathcal{A} \equiv \frac{E_B}{E_A} = \frac{C_B E_{inc} R_{ls}}{C_A E_{inc} T_{ls}} \tag{4.3a}$$

$$\mathcal{B} \equiv \frac{E_A}{E_B} = \frac{C_A E_{inc} R_{ls}}{C_B E_{inc} T_{ls}} \tag{4.3b}$$

Les calorimètres donnent une mesure d'énergie pour chaque tir laser. On effectue une série de 50 tirs laser (5 secondes) pour chaque condition expérimentale. On évalue ainsi à chaque fois une valeur moyenne et un écart-type associée pour une énergie laser donnée. En réalisant de telles séries de mesures pour différentes valeurs de la lame $\lambda/2$ au début de la voie de chauffage, on calcule $\mathcal{A} = 2{,}96 \pm 0{,}05$ et $\mathcal{B} = 2{,}98 \pm 0{,}05$. Les deux valeurs sont identiques aux incertitudes près, les deux calorimètres sont étalonnés de manière identique ($C_A \approx C_B \approx 1$). Pour déterminer les transmittance et réflectivité de la lame séparatrice, on multiplie les équations (4.3a) et (4.3b), pour arriver à $R_{ls}/T_{ls} = R_{ls}/(1 - R_{ls}) = \sqrt{\mathcal{A} \times \mathcal{B}} = 2{,}97 \pm 0{,}03$, soit :

$$R_{ls} = [74{,}8 \pm 0{,}2]\% \tag{4.4}$$

$$T_{ls} = [25{,}2 \pm 0{,}2]\% \tag{4.5}$$

Transmitivités et réflectivités des éléments du dispositif

Pour la suite, le calorimètre « A » est toujours situé en transmission de la lame séparatrice, et le calorimètre « B » est utilisé pour mesurer l'énergie des impulsions à différents endroits du dispositif. Nous mesurons le rapport E_A/E_B pour ces configurations, et le comparons à la valeur établie plus haut correspondant à la mesure d'énergie juste avant le passage par le hublot d'entrée. Ainsi, nous avons mesuré : l'efficacité du transport de l'impulsion après son passage par le hublot d'entrée de l'enceinte et sa réflexion par les miroirs M_1 et M_2 à $[97 \pm 2]\%$, la transmittance de la lentille à $T_{len} = [96{,}4 \pm 0{,}7]\%$, et la réflectivité du miroir métallique M_3 à $[95{,}1 \pm 0{,}7]\%$. Cela correspond à une efficacité du transport dans l'enceinte η_t depuis l'extérieur de l'enceinte jusqu'à la cible :

$$\eta_t = [89 \pm 2]\%.$$

La différence entre l'énergie mesurée par le calorimètre « B » en réflexion de la cible et l'énergie réellement réfléchie par la cible est à prendre en compte. L'état de surface de la cible étant imparfait, la réflexion de l'impulsion pompe n'est pas entièrement spéculaire. Une partie de l'énergie réfléchie peut être perdue par diffusion dans toutes les directions de l'espace. De plus, le calorimètre se situe derrière un hublot possédant une certaine transmittance. Enfin, une partie des impulsions est rognée par le bord du hublot en sortie d'enceinte en utilisant le diaphragme ⌀ 15 mm avant le compresseur (comme lors les mesures de spectroscopie XANES), que nous avons estimée en utilisant des diaphragmes plus petits de ⌀ 12,5 mm et ⌀ 10 mm. Pour quantifier toutes ces pertes d'énergie, nous avons réalisé une série de mesures à faible fluence en plaçant le calorimètre proche de la cible sur le trajet des impulsions réfléchies (à 14 cm de distance de la cible, position ③ sur la figure 4.27a), et comparé les résultats avec des mesures pour le calorimètre placé derrière le hublot de sortie (position ④) pour chaque diaphragme utilisé. L'efficacité η_r (1 moins la combinaison des pertes) de la mesure d'énergie réfléchie à l'extérieur de l'enceinte (position ④) par rapport à l'énergie réellement réflechie par la cible est estimée par l'équation (4.6) avec $E_B^{(3)}$ et $E_B^{(4)}$ l'énergie mesurée par le calorimètre « B » lors des mesures d'énergie respectivement en position ③ et ④ (idem pour l'énergie E_A du calorimètre « A »). Les résultats en fonction des tailles de diaphragme sont reportés dans

le tableau 4.1. On constate une valeur similaire de l'efficacité pour les diaphragmes de 10 mm et 12,5 mm, et une valeur légèrement moindre pour le diaphragme de 15 mm.

$$\eta_r = \frac{E_B^{(4)} E_A^{(3)}}{E_A^{(4)} E_B^{(3)}} \tag{4.6}$$

Diaphragme	⌀ 10 mm	⌀ 12,5 mm	⌀ 15 mm
$\boldsymbol{\eta_r}$ **(%)**	92 ± 6	91 ± 5	88 ± 4

Tab. 4.1 – Tableau de l'efficacité des mesures de réflectivité de la cible de molybdène en fonction de la taille du diaphragme utilisé en entrée du compresseur de la voie de chauffage.

Ces mesures indiquent que la contribution principale vient du hublot de sortie non traité (4% de réflectivité par face), et que la diffusion par la cible est négligeable. Le coefficient η_r est utilisé par la suite dans les calculs d'énergie selon le diaphragme utilisé.

4.4.2 Mesures des transmissions froides des échantillons

Résultats

Ne pouvant pas mesurer l'énergie réfléchie et l'énergie transmise de manière simultanée (problème d'encombrement avec le dispositif actuel), nous l'avons mesurée en incidence normale pour le molybdène froid (en dessous du seuil de dommage) pour chaque type de cible, et considéré cette unique valeur pour déterminer les absorptions aux différentes fluences de chauffage. Le dispositif est identique à celui de la figure 4.27b, en ajoutant les échantillons entre la lame séparatrice et le calorimètre « A ». La transmission froide T_f mesurée en moyenne sur une zone de 15 mm de diamètre au centre de la cible pour trois cibles différentes est donnée dans le tableau 4.2. Le coefficient d'extinction du plastique[c] à 800 nm est d'environ 10^{-6} [207], ce qui implique une transmission de 99,98% à 800 nm pour une épaisseur de 12 μm. La contribution du substrat ne sera donc pas prise en compte pour calculer la transmission des cibles. Les valeurs de transmission issues de résultats de la littérature pour le molybdène [58, 208–210] sont données dans le tableau 4.2 et comparées aux résultats expérimentaux. On constate que la transmittance issue de la littérature est systématiquement plus importante que les valeurs mesurées, jusqu'à 68% plus importante concernant les cibles fines (n°4 et n°6) et 15% pour la cible plus épaisse (n°17). Pour la cible la plus épaisse de 62 nm, la transmittance mesurée encadre certaines valeurs issues de la littérature aux incertitudes près, mais pas pour les deux épaisseurs les plus fines de 30 nm.

Discussion

Nous avons constaté une nette différence entre les transmittivités mesurées et celles attendues pour les épaisseurs des échantillons déterminées lors de leur fabrication. L'apparition d'une couche d'oxyde en surface (MoO_3) n'est pas suffisante pour expliquer cette différence, puisque le coefficient d'extinction du trioxyde de molybdène est estimé entre 10^{-1} et 10^{-3} [211, 212] là où celui du molybdène métallique est d'environ 3,6. Une sous-estimations des incertitudes sur les épaisseurs des dépôts lors de la fabrication des échantillons est une piste envisagée, mais d'autres phénomènes, toujours à déterminer, pourraient aussi altérer les propriétés optiques du dépôt de molybdène.

c. Coefficient pour le polystyrène à défaut du polypropylène, qui sont de formule chimique proches.

	T cible n°17	T cible n°4	T cible n°6
Mo (nm)	62 ± 10	30 ± 5	30 ± 5
Mesure	$[1{,}8 \pm 0{,}1]\%$	$[5{,}68 \pm 0{,}26]\%$	$[6{,}6 \pm 0{,}3]\%$
Werner *et al.* (DFT) [208]	$[\ 3{,}1^{+2{,}3}_{-1{,}3}\ ]\%$	$[\ 18{,}5^{+6}_{-4{,}5}\ ]\%$	$[\ 18{,}5^{+6}_{-4{,}5}\ ]\%$
Ordal *et al.* (exp.) [209]	$[\ 3{,}8^{+2{,}6}_{-1{,}5}\ ]\%$	$[\ 20^{+6}_{-5}\ ]\%$	$[\ 20^{+6}_{-5}\ ]\%$
Querry (exp.) [210]	$[\ 2{,}4^{+2}_{-1}\ ]\%$	$[\ 16{,}5^{+5{,}8}_{-4{,}3}\ ]\%$	$[\ 16{,}5^{+5{,}8}_{-4{,}3}\ ]\%$
Kirillova *et al.* (exp.) [58]	$[\ 2{,}9^{+2{,}2}_{-1{,}2}\ ]\%$	$[\ 18^{+6}_{-4{,}5}\ ]\%$	$[\ 18^{+6}_{-4{,}5}\ ]\%$

Tab. 4.2 – Transmissions froides en incidence normale d'impulsion laser de longueur d'onde 800 nm pour les cibles de molybdène avec un substrat de polypropylène mesurées au CELIA et à partir des références [58, 208–210]. Les incertitudes sur les transmissions utilisant les données de la littérature sont calculées à partir des incertitudes sur les épaisseurs de molybdène de nos échantillons.

4.4.3 Réflectivité du molybdène en fonction de la fluence de chauffage

Principe

La mesure de la réflectivité du molybdène en fonction de la fluence des impulsions pompe est réalisée selon la disposition ④ de la figure 4.27a. L'énergie des impulsions est ajustée en modifiant l'angle de la lame $\lambda/2$ avant le cube polariseur au début de la voie de chauffage.

La fluence sur cible est estimée en utilisant l'énergie mesurée par le calorimètre « A » en transmission de la lame séparatrice, connaissant la réflectivité et la transmittance de la lame séparatrice, et l'efficacité de la ligne de transport depuis la lame jusqu'à la cible déterminées plus haut. La zone chauffée, sous incidence de 30°, est une ellipse de diamètres horizontal $\varnothing_x = 715\ \mu$m et vertical $\varnothing_y = 600\ \mu$m. Une incertitude augmentée à 30 μm sur les diamètres de la tache laser est utilisée, puisque la détermination de ces derniers s'est faite sur une image unique. Les dimensions de la zone de chauffage ont été estimées en utilisant le diaphragme de 15 mm, une pondération $C_\varnothing = (\varnothing_{\text{utilisé}}/15\ \text{mm})^2$ est appliquée pour tenir compte de l'utilisation d'un diaphragme plus petit. La fluence moyenne pour une tache laser elliptique et' une énergie d'impulsion E_{inc} (E_A mesurée par le calorimètre en transmission de la LS) est alors donnée par l'équation (4.7a), et son incertitude associée par l'équation (4.7b). L'incertitude associée à une grandeur α est notée $\delta\alpha$ dans cette équation.

$$F = \frac{4E_{inc}}{\pi \varnothing_x \varnothing_y} = \frac{4E_A R_{ls} \eta_{tot}}{T_{ls} \times \pi \varnothing_x \varnothing_y C_\varnothing} \tag{4.7a}$$

$$\delta F = F\left(\frac{\delta E_A}{E_A} + \frac{\delta \eta_{tot}}{\eta_{tot}} + \frac{\delta T_{ls}}{T_{ls}} + \frac{\delta R_{ls}}{R_{ls}} + \frac{\delta \varnothing_x}{\varnothing_x} + \frac{\delta \varnothing_y}{\varnothing_y}\right) \tag{4.7b}$$

La réflectivité du molybdène est déterminée en mesurant l'énergie de cinq impulsions successives sur les calorimètres « A » et « B » (en position ④) de manière simultanée. La zone chauffée de l'échantillon étant détruite après chaque tir, on déplace l'échantillon sur une zone intacte après chaque tir. Le rapport entre l'énergie réfléchie E_B mesurée et l'énergie E_A mesurée par le calorimètre en transmission de la lame séparatrice est comparé au rapport $\mathcal{A} = E_B/E_A$ déterminé lors de l'étalonnage des calorimètres, en tenant compte des efficacités η_t et η_r. La réflectivité R_{mo} est alors donnée par l'équation (4.8a), et son incertitude par l'équation (4.8b).

$$R_{mo} = \frac{E_{réfléchie}}{E_{incident}} = \frac{E_B}{\eta_r E_A} \times \frac{1}{\mathcal{A}\eta_t} \tag{4.8a}$$

$$\delta R_{mo} = R_{mo}\left(\frac{\delta\mathcal{A}}{\mathcal{A}} + \frac{\delta\eta_t}{\eta_t} + \frac{\delta\eta_r}{\eta_r} + \frac{\delta E_A}{E_A} + \frac{\delta E_B}{E_B}\right) \tag{4.8b}$$

Résultats

Les données obtenues pour les cibles de 30 nm et 60 nm de molybdène sont représentées sur la figure 4.28. En parallèle des mesures expérimentales, on représente aussi les réflectivités issues d'un bilan énergétique à l'issue d'un dépôt laser grâce à des simulations hydrodynamiques avec le code ESTHER. Les conductivités électroniques utilisées pour calculer les indices optiques de la matière sont issues du modèle SCAALP [213]. Les coefficients d'absorption, de transmission, et de réflexion sont déterminés à la fin du dépôt laser en utilisant les énergies totale incidente, réfléchie, absorbée et transmise.

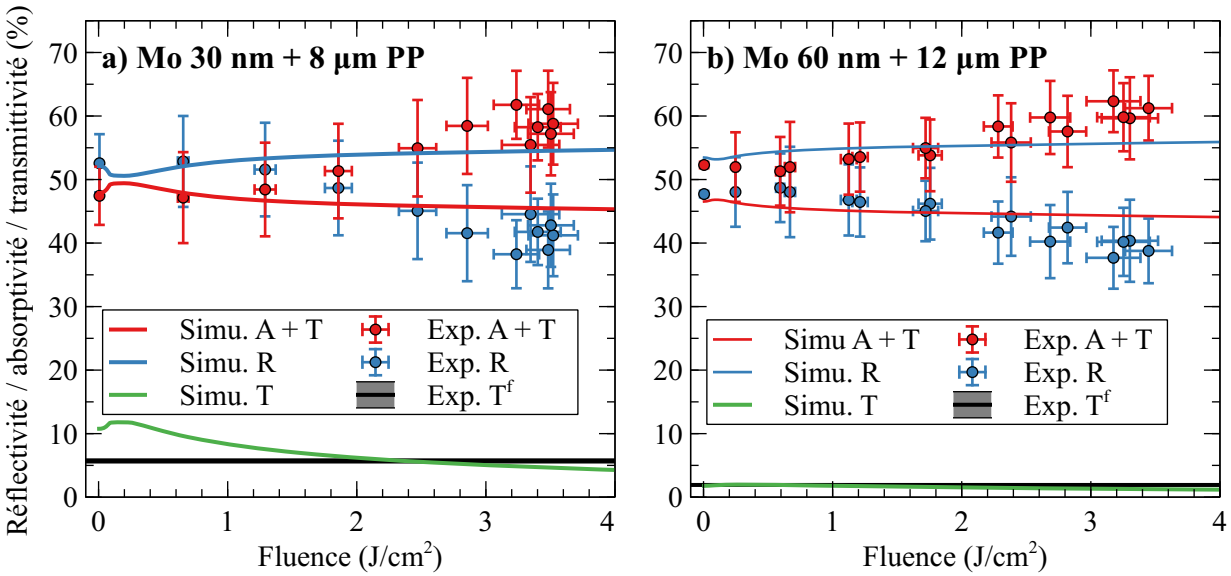

FIG. 4.28 – Réflectivité R, absorptivité A et transmittance T mesurées (points) et simulées (lignes) pour des cibles de **a)** 30 nm de molybdène et 8 μm de polypropylène et **b)** 60 nm de molybdène et 12 μm de polypropylène. Les impulsions laser durent 300 fs FWHM, sont polarisées P et arrivent sur la cible avec un angle de 30° par rapport à la normale. La transmittance froide T^f mesurée à incidence normale est représentée par le trait horizontal noir. Les points A + T expérimentaux sont déduits des mesures de réflectivité R (A + T + R = 1). Les simulations ont été réalisées pour un dépôt d'énergie laser calculé par l'équation de Helmholtz par le code hydrodynamique ESTHER.

La première observation de la figure 4.28 est que la transmission froide est plutôt bien reproduite malgré une surestimation dans les simulations à 30 nm par rapport aux données mesurées. La transmission simulée est relativement peu modifiée lorsque la fluence des impulsions augmente, de l'ordre du pourcent, ce qui renforce notre hypothèse de considérer une transmittance froide quelle que soit la fluence de chauffage durant nos mesures. L'observation la plus troublante est la différence notable entre les mesures de réflectivité et les résultats des simulations. Les ordres de grandeur à faible fluence sont respectés pour les deux épaisseurs, mais la tendance à haute fluence semble *a priori* inversée entre les calculs et l'expérience. Une discussion avec

le responsable du code ESTHER a eu lieu concernant cette différence, l'investigation sur son origine est toujours en cours. On mesure une baisse de la réflectivité à mesure que la fluence de chauffage augmente. Lorsqu'un plasma se forme en surface de la cible, une baisse de la transmittance de la cible est éventuellement attendue (au début de la formation du plasma, sa densité est supérieure à la densité critique, ce qui implique que la rayonnement n'est plus transmis). La chute de la réflectivité se ferait donc au profit d'une plus forte absorption pour les fluences élevées, augmentée d'environ 10% par rapport à la valeur froide pour une fluence de 3,4 J/cm^2 par exemple.

Perspectives

Les mesures de calorimétrie pour des impulsions dans le régime femtoseconde et à haut flux sont délicates à mener. Les incertitudes associées à chaque étape sont relativement élevées et nécessitent une certaine quantité de mesures pour obtenir des résultats statistiquement significatifs. Ce nombre est limité par la quantité de cibles disponibles pour réaliser ces mesures, puisque nous travaillons au delà du seuil de dommage de la matière. Une adaptation du dispositif pour mesurer systématiquement l'énergie réfléchie en même temps que les spectres XANES est envisageable bien que difficile à mettre en place. Une expérience dédiée exclusivement à la mesure d'absorption laser dans le molybdène peut aussi être une solution, en rendant possible une mesure simultanée et *in situ* de la transmittance du molybdène chaud.

Un travail en collaboration avec les développeurs du code ESTHER est en cours afin d'améliorer le modèle de dépôt d'énergie par laser dans le régime femtoseconde dans ce code. Un travail similaire est prévu lors d'une expérience future sur le molybdène au LOA, prévue courant 2022. Cela permettra d'avoir deux jeux de mesures à comparer, pour discuter les différences observées avec les simulations.

Ceci étant écrit, contrairement au cuivre (chapitre 2) qui montre une absorption fortement modifiée entre le solide froid et le régime WDM, le molybdène présente une absorption qui évolue dans une moindre mesure, d'environ 45% à 60% sur la figure 4.28. Dans le régime de fluence qui nous concerne ($\sim$ 3 J/cm^2), on mesure un coefficient d'absorption entre 55% et 60%, pour les deux épaisseurs de molybdène de 30 nm et 60 nm. Cette valeur peut être imposée comme condition initiale d'un calcul avec le code ESTHER.

4.5 Spectroscopie XANES de résolution picoseconde sur le molybdène dense et tiède

La partie principale de cette expérience concerne des mesures de spectroscopie XANES sur le molybdène. Le spectre d'absorption a été mesuré pour le molybdène froid et chaud à différents délais pompe-sonde, afin d'être comparé aux spectres produits par simulation *ab initio* et présentés dans le chapitre 3.

4.5.1 Routine d'acquisition

Pour rappel, un spectre XANES, donnant l'absorbance A d'un échantillon, est calculé à partir d'un spectre incident I_0 sur la cible et du spectre transmis I par la relation $A = \ln(I_0/I)$. L'accumulation d'une série de tirs est réalisée durant une exposition continue de la caméra, donnant une seule image finale. En début d'expérience, nous avons travaillé avec des séries de 100 tirs et une exposition de la caméra de 100 s pour une cadence de tirs réglée à 1 Hz. En

cours d'expérience, nous sommes passés à des séries de 200 tirs à une cadence de 1 Hz pour une exposition de 210 s de la caméra, afin d'économiser du temps et faciliter l'analyse préliminaire des résultats en direct. La caméra est refroidie à une température de –20°C pour diminuer le bruit électronique, et une plaque de plomb de 5 mm enveloppe la caméra pour les protéger des quelques rayons X durs provenant de la source X. Le bruit de fond de la caméra pour une exposition de 100 s ou 210 s est enregistré après chaque changement de cible et soustrait systématiquement aux images.

Une série de référence mesurée sans échantillon est enregistrée avant chaque série avec absorption du rayonnement X par le molybdène. Pour une même configuration (molybdène froid ou pour un délai pompe-sonde), cinq séries avec absorption sont enregistrées successivement avant de passer à la configuration suivante. Un spectre XANES est donc issu de 500 tirs de référence et 500 tirs avec absorption (ou 1000 et 1000), ce qui revient à produire environ un spectre XANES toutes les 40 minutes en moyenne (sans compter le remplacement d'une cible). Un programme automatise le déplacement de la cible de molybdène en fonction de la zone utile et du pas entre chaque tir, ainsi que le déplacement de la cible de conversion de plomb de la même manière. Une cible est utilisée complètement en un ou deux jours en moyenne, ce qui correspond à 2 000 tirs chauds (quatre délais pompe-sonde), soit 8 000 tirs en comptant les tirs sur le molybdène froid et les tirs de référence.

Sur les figures 4.29a et 4.29b, on représente deux images brutes correspondant respectivement à une série de 100 tirs de référence sans cible et une série de 100 tirs avec absorption du rayonnement par une cible de 60 nm de molybdène. Ces images correspondent à l'intégralité du capteur de la caméra de (1 340 × 1 300) pixels^2. Sur l'image 4.29b, on remarque la *white line* caractéristique du seuil L_3 du molybdène à 2 520,2 eV au niveau du pixel ∼720 (ligne sombre en transmission). On peut également apercevoir sur chaque image quelques points chauds (pixels blancs intenses), caractéristiques des X durs produits par la source plasma. Ils sont beaucoup moins nombreux que lors de l'expérience sur le cuivre avec la source bétatron du LOA (chapitre 2).

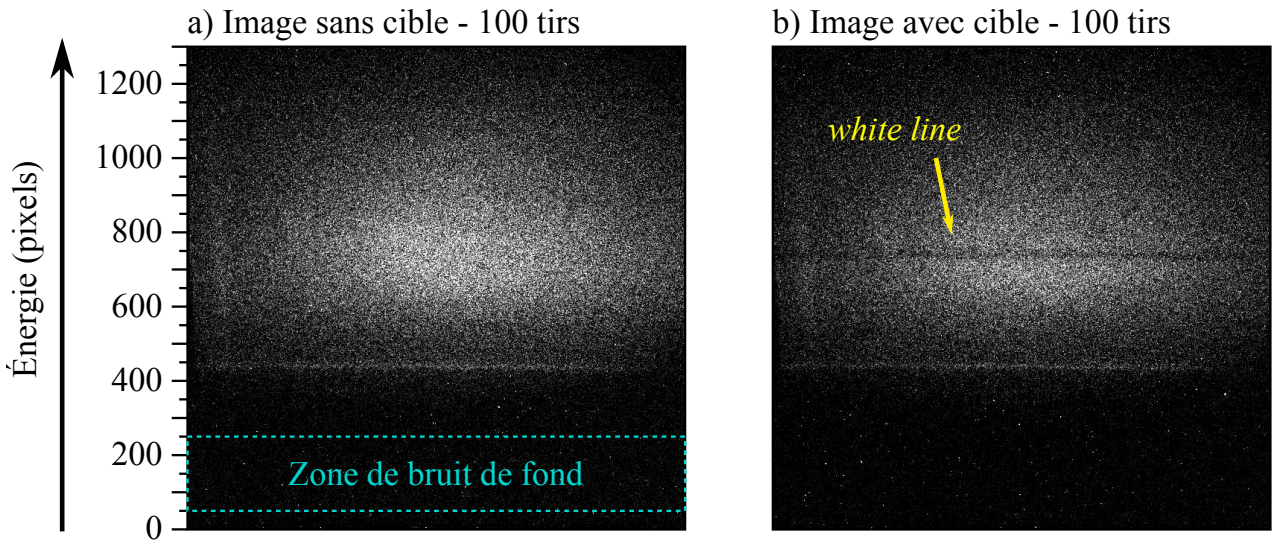

Fig. 4.29 – Images brutes enregistrées sur la caméra CCD du spectromètre X correspondant à une série de 100 tirs sans cible **(a)** et avec absorption par une cible de molybdène de 60 nm **(b)**.

4.5.2 Traitements numériques

Les traitements numériques qui vont suivre sont appliqués de manière systématique sur chaque image, et dans l'ordre dans lequel ils sont présentés. Ils permettent de réduire le bruit des images, corriger la courbure induite par le cristal, etc.

Traitement des points chauds

Le premier traitement a pour objectif d'éliminer les points chauds des images et les défauts dans le bruit de fond des images. On parle d'écrêtage du signal. Puisqu'on enregistre les bruits de fond pendant toute la durée d'exposition de la caméra de 100 s ou 210 s, il est possible que de rares points chauds, caractéristiques de rayonnement cosmique par exemple, viennent fausser le bruit de fond. Le traitement réalisé permet de détecter tout pixel dont la valeur dépasse un seuil fixé (positif et négatif). L'écrêtage utilisé ici est assez sophistiqué, puisqu'il ne s'agit pas que de ramener les valeurs en dehors des seuils au niveau des seuils eux même (par exemple tous les pixels supérieurs à 1000 ADU sont ramenés à 1000). Le principe est néanmoins simple. L'objectif est de considérer tous ces points chauds comme des pixels de fond, afin de fausser le moins possible la statistique d'une image. On vient pour cela étudier la répartition statistique du bruit sur chaque image dans la zone inférieure de celles-ci, dépourvue de signal (des pixels 50 à 250, représentés par les traits pointillés bleus sur la figure 4.29), que l'on vient ajuster avec une fonction super-gaussienne. La zone choisie a été vérifiée comme étant représentative du bruit de fond réel, en comparant ces distributions statistiques avec des images « noires ». Ce sont des images sans acquisition de tir auxquelles on a soustrait le bruit de fond, que l'on enregistre systématiquement après chaque prise de bruit de fond.

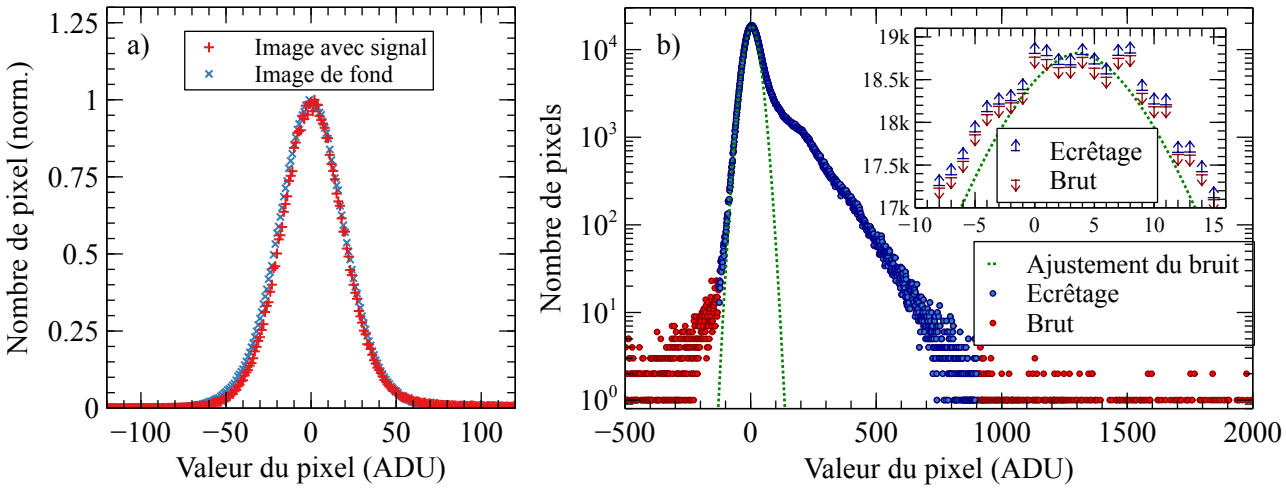

FIG. 4.30 – **a)** Comparaison de la distribution du bruit dans la zone de bruit de fond d'une image avec un signal X et d'une image « noire » enregistrée peu avant. **b)** Effet de l'écrêtage sur la distribution du signal sur toute une image.

Une fois l'ajustement du bruit d'une image obtenu, on vient remplacer tous les points considérés comme des points chauds par une valeur aléatoire selon la distribution du bruit de fond ainsi déterminée. Le seuil supérieur choisi pour l'écrêtage est à 900 ADU. Il englobe au moins 99.7% des pixels pour chaque image. De plus, pour des photons d'énergie autour de 2 520 eV, la détection d'un photon sur la caméra comptabilise environ 345 ADU, le seuil à 900 eV correspond donc à la détection d'environ trois photons sur un même pixel, jugée peu probable lors d'une accumulation de 200 tirs. Pour le seuil inférieur on utilise l'écart-type de la distribution calculée ($\sigma \approx 25$ ADU) avec un seuil inférieur à $-5\sigma = -125$ ADU. Les

données ainsi traitées donnent la distribution statistique représentée en figure 4.30b. Le bruit de fond de l'image brute est mesuré à ±16 ADU/pixel RMS. Avec l'application d'un écrêtage classique (tous les pixels supérieurs à 900 ADU sont ramenés à 900 ADU), le bruit de fond est de ±4,6 ADU/pixel RMS. La méthode que l'on a décrit dans le paragraphe précédent permet de réduire le bruit de fond à ±3,9 ADU/pixel RMS, elle est 15% plus efficace que l'écrêtage classique. Les coupes spectrales d'une image avant et après écrêtage sont représentées en figure 4.31. On peut y constater la disparition de pics localisés et la diminution du bruit après l'application de l'écrêtage sans modification significative du reste du signal, en termes d'amplitude ou de structure globale.

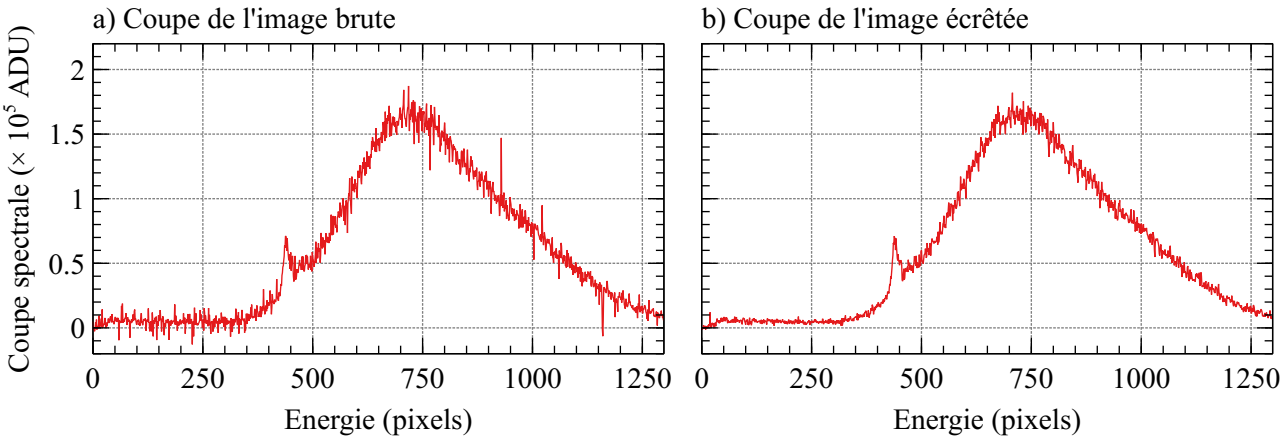

FIG. 4.31 – Coupes spectrales d'une image brute (**a**) et après écrêtage (**b**).

Correction de la courbure des images

Les images brutes présentent une distorsion due à la géométrie et à l'alignement du cristal. Elle a été estimée en utilisant les raies du spectre d'émission d'un plasma de sulfure de zinc (ZnS) que nous utilisons comme source X d'étalonnage spectral. L'image de ce spectre brut est représentée en figure 4.32a. On y constate la légère courbure des raies. La première étape du traitement des données consiste donc à corriger cette courbure. On suppose en première approximation qu'elle est uniforme selon l'axe spectral (vertical). On caractérise la courbure par une parabole, en ajustant la raie He_α du souffre comme représenté sur la figure 4.32b.

La méthode utilisée pour déterminer l'équation parabolique de la courbure est dérivée de la détection de contours dans le domaine du traitement d'images. Elle repose sur quatre étapes :

1. définir un seuil au-delà duquel tous les pixels seront fixés à 1, tous les autres à zéro. Cela permet de sélectionner les pixels faisant partie du signal utile ;

2. calculer la transformée de distances euclidienne sur cette nouvelle image (c'est à dire qu'on fait une carte des distances entre chaque pixel et ses voisins les plus proches) ;

3. calculer le « laplacien morphologique » de cette nouvelle image, qui se base sur des calculs de gradients dans l'image. On obtient une nouvelle image où les pixels aux valeurs les plus faibles sont ceux correspondants le plus probablement à un contour ;

4. sélectionner le « squelette » de cette nouvelle image en ne conservant que les pixels de valeur négative du laplacien morphologique. Sur cette dernière sélection, on attribue à chaque pixel la valeur 1, et on ajuste cette série de points avec une parabole (en bleu clair sur la figure 4.32).

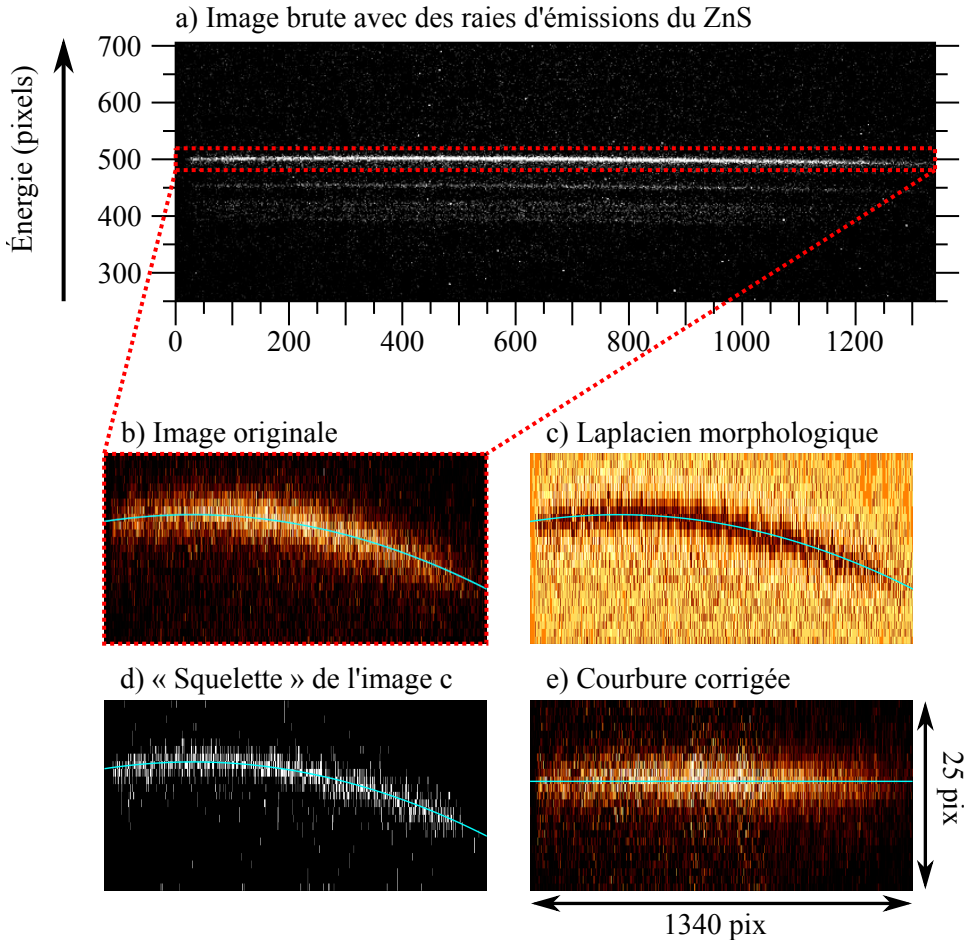

FIG. 4.32 – **a)** Image brute du spectre d'émission du ZnS (enregistré sur 50 tirs). **b)** Agrandissement autour de la raie He_α du souffre pour ajuster la courbure de l'image par une parabole. **c)** « Laplacien morphologique » de l'image b. **d)** Squelette de la morphologie sur lequel l'ajustement parabolique est réalisé. **e)** Image b après correction de la courbure.

On vient ensuite modifier chaque colonne de l'image originale en translatant ses éléments de la quantité calculée avec l'ajustement. Toutes les images sont ainsi corrigées pour la suite, avec les coefficients donnés dans le tableau 4.3.

A (pix^{-2})	B (pix^{-1})
$9{,}2\times10^{-6}$	$-1{,}89\times10^{-2}$

TAB. 4.3 – Coefficients correctif de la courbure des images, par une équation de la forme $A \times pix^2 + B \times pix$.

Autres traitements

Le décalage au zéro des images est corrigé en retranchant la valeur moyenne des pixels dans une zone sans signal des images (des pixels 50 à 250 sur les images de la figure 4.29). Cela suppose une valeur constante sur toute la caméra. Des images de fond sont enregistrées régulièrement de façon à s'assurer de ce point.

Le dernier traitement appliqué sur les images est un filtre gaussien selon la dimension spectrale. Cela lisse les données et atténue les variations des coupes spectrales dues au bruit. L'inconvénient principal est que cela affecte la résolution spectrale, il ne faut donc pas qu'il

soit trop important. Le choix sur la taille du filtre se fait en visualisant ses effets sur un spectre XANES moyen du molybdène froid. La largeur à mi-hauteur de la WL du molybdène froid a été calculée à 3,825 eV dans le chapitre 3. De plus, une structure que l'on souhaite résoudre est le plateau post-WL comme nous l'avons aussi vu au chapitre 3. Il faut pour cela avoir une résolution spectrale meilleure que la moitié de la largeur de la vallée qui sépare ce plateau du pied de la WL, soit 2,5 eV au maximum. Nous avons déterminé notre résolution spectrale à δE = 0,83 eV, due à la largeur de la courbe de balancement du cristal de germanium utilisé et à la taille d'un pixel de la caméra. Afin d'obtenir une résolution de 2,5 eV au maximum, il ne faut pas dépasser une taille de filtre gaussien de $\sqrt{2{,}5^2 - 0{,}83^2} = 2{,}4$ eV à mi-hauteur, soit 7 pixels. Cela correspond à un écart-type pour le filtre gaussien de 3 pixels au maximum (voir la partie 4.5.3 pour l'étalonnage du spectromètre). Nous utilisons donc un filtre gaussien de 3 pixels d'écart-type pour la suite des analyses.

Coupes spectrales

Une fois tous les traitements appliqués aux images, on somme les valeurs de tous les pixels selon la dimension spatiale : on obtient une coupe de l'image dans la dimension spectrale. On représente sur la figure 4.33 les spectres mesurés sur la caméra CCD avec et sans absorption par un échantillon de 60 nm de molybdène, avant et après les traitements décrits plus haut pour des séries de 200 tirs. On y remarque une chute du signal au pixel $\sim$ 720 pour les spectres avec absorption, correspondant à la WL du molybdène. On s'aperçoit, au cours du traitements des images, que l'amplitude des spectres mesurés varie de manière assez significative. Cela ajoute de l'intérêt à moyenner les résultats sur plusieurs séries.

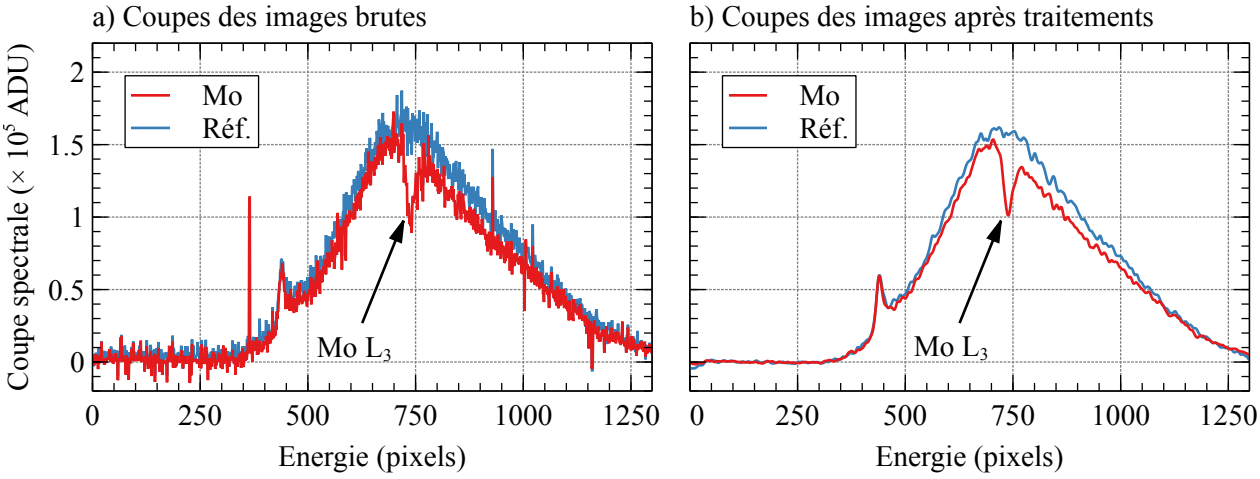

FIG. 4.33 – Coupes spectrales de deux images de 200 tirs, avec (Mo) et sans absorption (Réf.) par un échantillon de 60 nm de molybdène avant (**a**) et après l'application des traitements numériques (**b**).

Une fois les coupes spectrales obtenues pour chaque série, on tient compte de la transmittance du substrat de polypropylène (donnée en figure 4.2) pour chaque cible, afin d'obtenir le spectre d'absorption absolu du molybdène.

4.5.3 Analyse des données

Étalonnage spectral

L'étalonnage spectral est réalisé en utilisant un plasma thermique de sulfure de zinc (ZnS). Trois raies d'émission caractéristiques du souffre dans ce composé sont utilisées, la principale

est la He_α à 2 460,8 eV et une raie satellite « intercombinaison » (IC) à 2 447,3 eV (d'après la réf. [123]). On utilise également le spectre d'absorption moyen du molybdène mesuré pour une étalonnage plus fin, en connaissant les seuils $L_3 = [2\ 520{,}2 \pm 0{,}3]$ eV et $L_2 = [2\ 625{,}1 \pm 0{,}3]$ eV (d'après Bearden et Burr [106]). On représente sur la figure 4.34 le spectre d'émission du ZnS et d'absorption du molybdène mesurés sur la caméra du spectromètre, après divers traitements numériques détaillés dans la section 4.5.2.

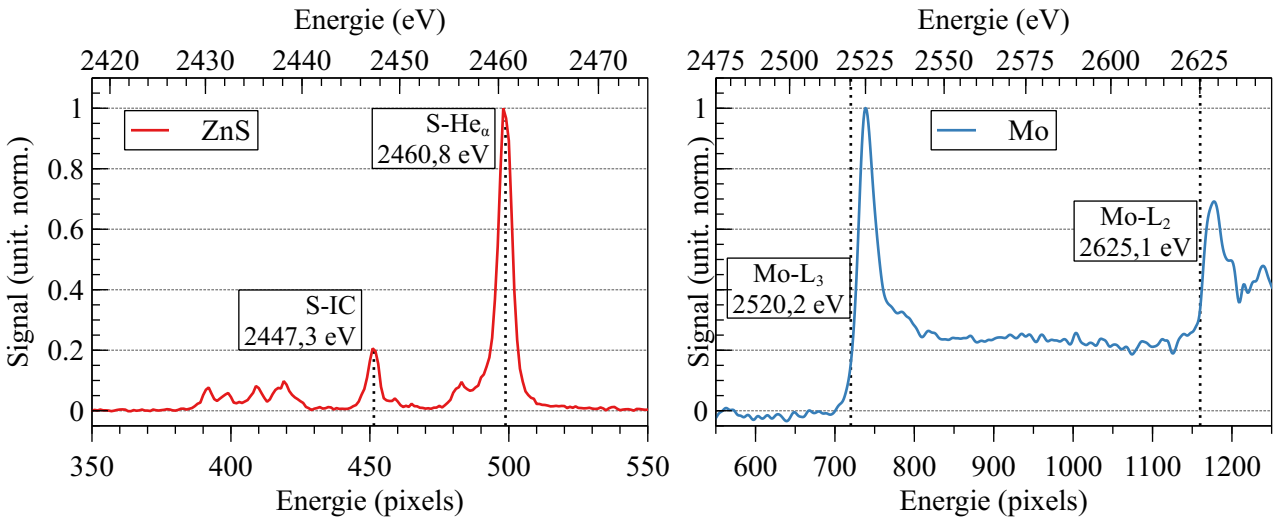

FIG. 4.34 – Coupes des spectres en émission du plasma de ZnS (50 tirs) et en absorption du molybdène (13 500 tirs). Les structures caractéristiques sont reportées sur les graphes avec les énergies correspondantes, le spectre d'absorption du molybdène correspond aux données de la figure 4.36.

L'étalonnage en énergie correspondant à ces spectres est donné sur la figure 4.35. Les positions des raies du ZnS ont été déterminées avec un ajustement par une fonction lorentzienne, et les positions des seuils L_2 et L_3 ont été déterminés en utilisant leur position relative au pic de la WL sur le spectre à 300 K produit par les simulations *ab initio* dans le chapitre précédent. Les valeurs de ces positions et leur incertitude sont données dans le tableau 4.4. Les points expérimentaux de la figure 4.35 sont ajustés par un polynôme du second degrés, dont les coefficients sont donnés dans le tableau 4.5, la dispersion spectrale mesurée sur la caméra est de $[0{,}325 \pm 0{,}006]$ eV/pix^2.

Motif	S - IC	S - He_α	Mo L_3	Mo L_2
Pixels	$451{,}44 \pm 0{,}08$	$498{,}81 \pm 0{,}03$	720 ± 1	1160 ± 2
Énergie	2447,3	2460,8	2520,2	2625,1

TAB. 4.4 – Positions des points utilisés pour l'étalonnage spectral.

A (eV/pix^2)	B (eV/pix)	C (eV)
$[-4{,}7 \pm 0{,}4] \times 10^{-5}$	$0{,}325 \pm 0{,}006$	2310 ± 2

TAB. 4.5 – Coefficients utilisés pour la fonction d'étalonnage spectral de la forme : $\text{eV} = \text{A} \times \text{pix}^2 + \text{B} \times \text{pix} + \text{C}$.

En utilisant cet étalonnage, on commet une erreur sur l'énergie des raies du souffre et des seuils d'absorption du molybdène d'environ 0,4 eV au maximum par rapport aux valeurs

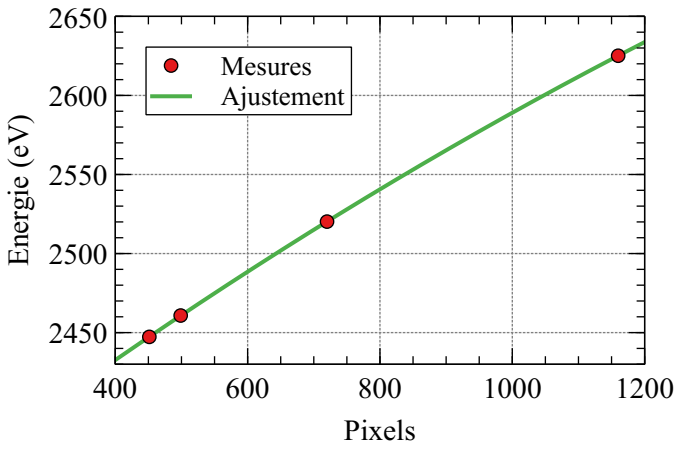

FIG. 4.35 – Courbe d'étalonnage spectral. Les points mesurés sont ajustés par un polynôme du second degré.

tabulées données dans le tableau 4.4. Cette valeur est bien inférieure à notre résolution spectrale, donc est satisfaisante.

Conversion des ADU/pix en photons/eV

De la même manière que nous l'avons fait dans le chapitre 2, le signal mesuré par la caméra est en ADU/pixel. Afin de pouvoir calculer l'incertitude associée à la statistique de comptage des photons, il nous faut convertir cette grandeur en nombre de photons détectés par unité d'énergie (photons/eV). Nous utilisons pour cela la relation (4.9), avec $G = 2$, $\partial\text{pix}/\partial\text{eV} = 1/B = 3{,}07$ pix/eV, $\Delta E_{Si} = 3{,}65$ eV.

$$N_{ph/eV} = N_{ADU/pix} \times \frac{G \times \Delta E_{Si}}{E_{ph}} \times \frac{\partial \text{pix}}{\partial \text{eV}} \tag{4.9}$$

On représente sur la figure 4.36 les coupes spectrales moyennées sur tous les tirs réalisés sur des échantillons non chauffés de 60 nm de molybdène (13 600 tirs), et leurs tirs de référence associés (13 500 tirs). Un flux incident moyen de 7 photons/eV/tir a ainsi été mesuré au niveau du flanc L_3 du molybdène. Une très faible chute du signal est observable sur la figure 4.36 grâce aux traitements numériques et à la somme du signal sur 13 500 images, correspondant au seuil L_2 (2 625,1 eV) du molybdène, que nous avons utilisé pour améliorer l'étalonnage spectral décrit plus haut.

Stabilité de la source X dans le temps

Un point important à étudier est la stabilité de la source X dans le temps. De la même manière que dans le chapitre 2, on étudie l'évolution du spectre de la source X dans le temps en divisant un spectre de référence $I_0(t_i)$ mesuré à une date t_i avec le spectre antérieur le plus récent $I_0(t_{i-1})$ mesuré à la date $t_{i-1} < t_i$.

Par souci d'accumulation statistique, nous avons travaillé avec des spectres moyennés sur des groupes de cinq séries I et I_0 de 100 ou 200 tirs chacune durant l'expérience. On commence donc par analyser la stabilité des spectres de référence pour cinq séries consécutives, chacune séparée d'un intervalle d'environ 5 minutes. On représente sur les graphes de la figure 4.37 l'évolution de la stabilité du spectre de référence I_0 sur cinq séries successives à trois dates de l'expérience. On constate une grande variation spectrale pour les deux premières dates, que ce

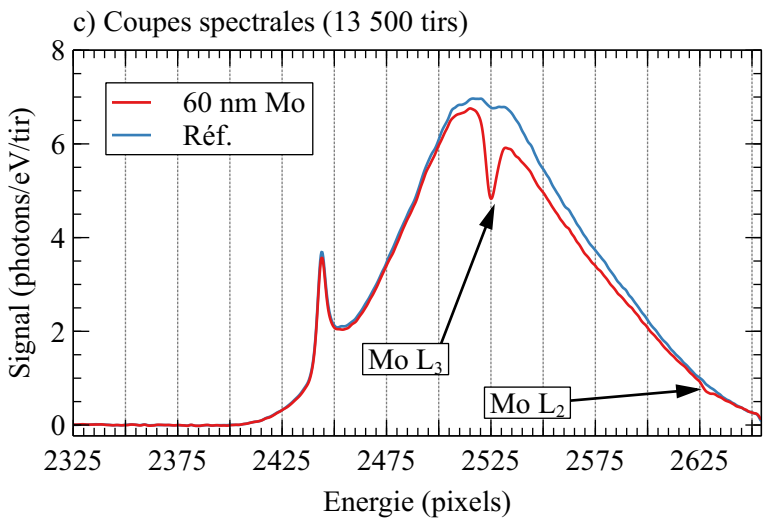

FIG. 4.36 – Coupes moyennées sur 13 500 tirs de référence sans échantillon et 13 600 tirs avec absorption par 60 nm de molybdène (l'absorptivité du substrat a été corrigée).

soit sur cinq séries consécutives ou au court de la journée. Ces variations sont caractérisées par une dérive en amplitude globale d'environ 20% au maximum, mais également par une forme du spectre différente (certaines courbes ont une pente non nulle, voire une courbure importante). Lors du dernier jour, une chute d'émissivité de la source X a été observée, et compensée en allongeant la durée des impulsions laser sonde à 5 ps FWHM, soit des impulsions X d'environ 10 ps FWHM. Le fait d'augmenter la durée des impulsions sondes semble améliorer la stabilité des spectres dans le temps.

Nous allons maintenant étudier la stabilité du spectre moyenné sur cinq séries successives au cours du temps, que l'on illustre sur les graphes de la figure 4.38. Dans la pratique, on somme cinq séries successives I et I_0 pour augmenter la statistique de comptage de photons. On cherche donc à savoir comment la moyenne du spectre de référence $\langle I_0 \rangle$ prise sur cinq séries successives varie par rapport à la moyenne des cinq séries suivantes. Cela permet d'observer la stabilité de la source à plus long terme que ce qu'on a vu dans la figure 4.37. On constate sur la figure 4.38 que certains spectres moyens dérivent au cours du temps, et de manière plus importante à mesure que le temps passe. Par exemple sur le graphe de gauche, la courbe rouge correspond au rapport entre un spectre moyen de référence et un autre enregistré quatre heures auparavant. On peut observer que ce rapport est fortement non linéaire, signe que la forme globale du spectre a grandement varié pendant ce laps de temps. Cet effet de distorsion du spectre, s'il est significatif entre une série de référence et une série avec absorption par un échantillon, peut se propager aux calculs des spectres XANES. Cette observation souligne le fait que des séries de référence doivent être enregistrées très régulièrement, pour que le spectre avec absorption par un échantillon et le spectre de référence soient le plus identiques possible, hormis bien entendu en ce qui concerne les motifs caractéristiques de l'absorption.

Dépôt de molybdène sur le filtre devant le cristal

Lorsque les impulsions pompe interagissent avec l'échantillon de molybdène, celui-ci est à terme ablaté, et projette des débris en direction du spectromètre. C'est pourquoi le cristal est protégé par un filtre de polypropylène. Or, à accumuler plusieurs dizaines de milliers de tirs, la WL du molybdène devient visible même sur les spectres de référence à cause du molybdène qui se dépose tir après tir sur la plastique. On peut voir cet effet sur le spectre de référence de la figure 4.39, enregistré après 14 800 tirs chauds sur les échantillons de 60 nm de molybdène.

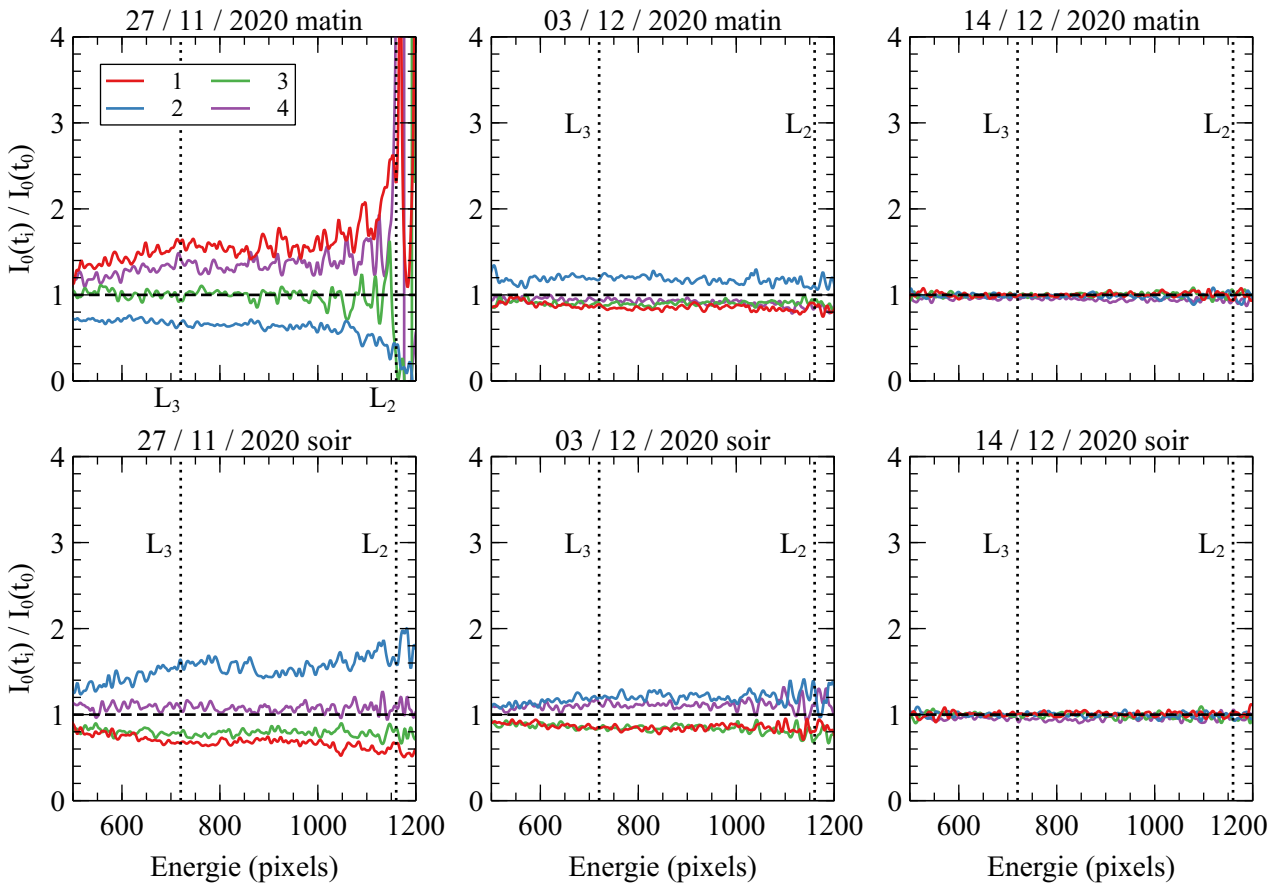

FIG. 4.37 – Stabilité du spectre de référence sur une succession de cinq séries de référence, à différents instants de l'expérience. Pour chaque graphe, chaque série de référence $I_0(t_i)$ est divisé par la première série $I_0(t_0)$ enregistrée. Chaque série est séparée de la suivante d'un intervalle d'environ 5 minutes. Les données des 27/11/2020 et 03/12/2020 correspondent à des durées d'impulsions sondes de 3 ps FWHM, et celles du 14/12/2020 à des impulsions de 5 ps FWHM.

Nous avons souhaité évaluer la quantité de molybdène déposé sur le plastique après chaque tir chaud en moyenne.

Sur les spectres XANES froids de 30 nm et 60 nm (voir plus loin en figure 4.40a), on détermine un coefficient d'absorption linéique du molybdène $\mu_{WL} \approx 6\times10^{-3}$ nm^{-1} au maximum de la *white line*. En comparant les deux séries de référence les plus éloignées dans le temps lors des tirs sur les échantillons de 60 nm de molybdène, représentées sur la figure 4.39, on mesure une absorbance d'environ 0,06 après 14 800 tirs chauds, ce qui correspond à une épaisseur d'environ 10 nm de molybdène. On dépose alors en moyenne $\sim 7 \times 10^{-4}$ nm de molybdène par tir sur des cibles de 60 nm [d]. Cela correspond à une épaisseur de molybdène de 1,4 Å déposée en moyenne sur le plastique entre de le début et la fin d'une série de 200 tirs, soit 0,2% de l'épaisseur de l'échantillon sondé. Cet effet est donc négligeable par rapport à l'incertitude liée à la statistique de comptage des photons. Seule la couche de molybdène déposée sur le plastique au cours d'une même série va influer l'absorption. En effet, la contribution de la couche de molybdène déposée lors des séries passées est normalisée lors de la production des spectres XANES, car elle est déjà prise en compte dans le spectre de référence.

d. Cette valeur très faible devant la taille d'un atome de molybdène, de rayon atomique calculé à 1,45 Å, correspond à une valeur moyenne sur la totalité des tirs réalisés, et non pas une valeur effectivement déposée à chaque tir.

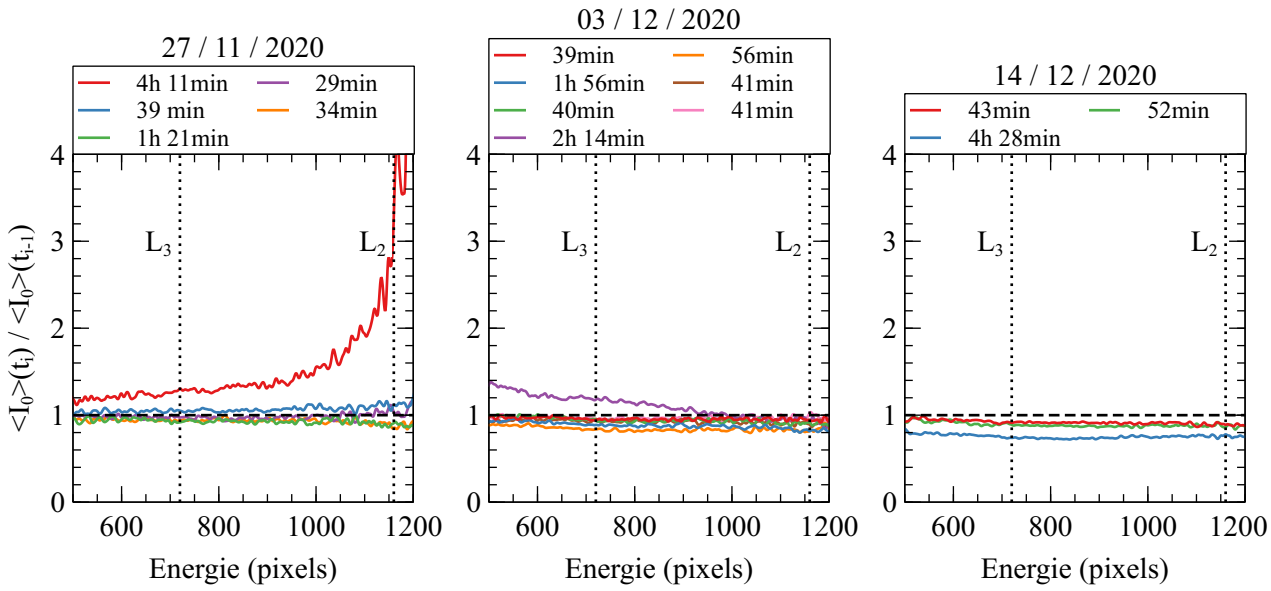

FIG. 4.38 – Stabilité du spectre de référence moyenné sur cinq séries successives, à différents moments de l'expérience. Pour chaque graphe, chaque spectre moyen $< I_0 > (t_i)$ est divisé par le spectre moyen $< I_0 > (t_{i-1})$ le précédent immédiatement dans le temps. Le temps séparant une série de la série précédente est indiqué dans la légende de chaque figure. Les données des 27/11/2020 et 03/12/2020 correspondent à des durées d'impulsions sondes de 3 ps FWHM, et celles du 14/12/2020 à des impulsions de 5 ps FWHM.

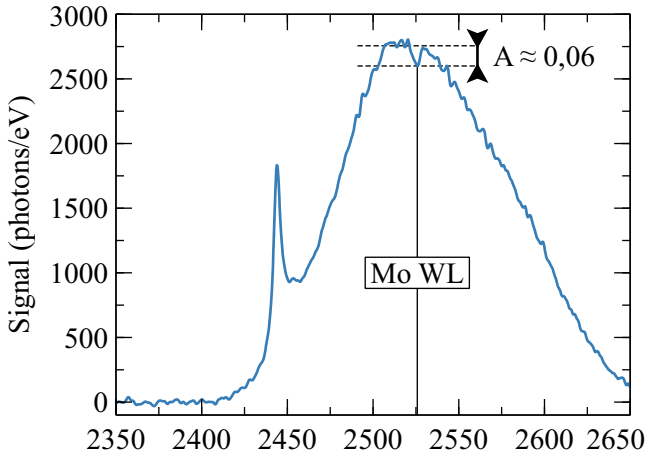

FIG. 4.39 – Spectre de référence (cumul de 1 000 tirs sans échantillon) enregistré après avoir réalisé un total de 14 800 tirs chaud sur des échantillons de 60 nm de molybdène. La WL due à l'absorption du rayonnement X par la couche de molybdène déposée sur le filtre protégeant le cristal est visible à 2 525 eV.

4.5.4 Résultats

Obtention des spectres XANES et spectre froid du molybdène

L'absorbance d'un échantillon est, comme d'habitude, calculée par la relation $A = \ln(I_0/I)$ avec I_0 un spectre mesuré sans échantillon et I un spectre avec absorption par un échantillon. Durant l'expérience, un spectre I_0 est mesuré avant chaque spectre I, sur une série de 100 ou 200 tirs. Pour améliorer la statistique de comptage des photons, n séries successives sont enregistrées et utilisées pour obtenir un spectre XANES. L'absorbance A et son incertitude δA

sont alors calculées en utilisant les relations :

$$A = \ln\left(\frac{\sum_{i=1}^{n} I_0^{(i)}}{\sum_{i=1}^{n} I^{(i)}}\right) \quad , \quad \delta A = \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^{n} I_0^{(i)}} + \frac{1}{\sum_{i=1}^{n} I^{(i)}}}$$

Tous les spectres obtenus sont normalisés de la même manière que les spectres issus des simulations *ab initio*. Ils sont fixés à zéro en moyenne dans la gamme d'énergie de 2,48 keV à 2,50 keV, et normalisés par rapport au maximum de la WL du spectre froid moyen obtenu sur 13 500 tirs. On représente sur la figure 4.40 les spectres moyens mesurés pour les échantillons de 30 nm et 60 nm de manière absolue (figure 4.40a) et normalisée (figure 4.40b). Les valeurs de l'amplitude de la *white line* des spectres de la figure 4.40a pour chaque épaisseur sont utilisées pour obtenir les spectres normalisés (figure 4.40b), le coefficient de normalisation étant $A_{WL}^{(30)} = 0{,}190 \pm 0{,}009$ pour 30 nm et $A_{WL}^{(60)} = 0{,}344 \pm 0{,}005$ pour 60 nm. Cela correspond à des coefficients d'atténuation $\mu_{WL}^{(30)} = [6{,}3 \pm 0{,}3]\ \mu m^{-1}$ et $\mu_{WL}^{(60)} = [5{,}74 \pm 0{,}08]\ \mu m^{-1}$ pour les échantillons de 30 nm et 60 nm respectivement. Ces valeurs sont proches, et cohérentes en prenant en compte l'incertitude sur les épaisseurs des échantillons ($\sim 15\%$).

On constate que les données du CXRO correspondent à celles obtenues dans notre expérience avant et après la WL, aux incertitudes de mesure près. On en déduit que l'amplitude de la *white line* pour les données de 60 nm est $1{,}8 \pm 0{,}1$ fois plus grande que celle des données à 30 nm, confortant la cohérence des épaisseurs de travail (une cible deux fois plus fine absorbe deux fois moins). Cela n'est pas en accord avec les mesures de transmission froide de la section 4.4, mais est cohérent avec les mesures effectuées après la fabrication des échantillons. On mesure également un rapport de branchement entre la WL du seuil L_3 et du seuil L_2 de $0{,}68 \pm 0{,}06$, en très bon accord avec la valeur théorique attendue de $l/(l+1) = 2/3$ pour ces transitions électroniques.

On constate aussi sur cette figure que les structures après la *white line* identifiées sur les spectres des simulations *ab initio* ne sont pas visibles sur les spectres expérimentaux, à cause de la résolution spectrale. On devine néanmoins un plateau juste après la WL vers 2 540 eV pour les deux épaisseurs. Il s'apparente en terme de gamme d'énergie à celui observé sur les spectres produits par simulations *ab initio*, même si le minimum local après la WL ne semble pas résolu spectralement.

La résolution spectrale expérimentale est estimée en utilisant le spectre XANES produit par les simulations *ab initio* présentées au chapitre 3, que l'on convolue avec une fonction gaussienne. Il s'avère que pour une convolution du spectre issue de la DFT par une gaussienne de 4 eV FWHM, le spectre expérimental est très bien reproduit par la convolution, que ce soit au niveau de la largeur de la *white line* ou bien de l'amplitude de l'absorbance après la *white line*. Ces résultats confortent la validité des simulations *ab initio* du chapitre 3. Pour rappel, la résolution estimée au début de ce chapitre, en tenant compte du filtre numérique appliqué, était de 2,5 eV à mi-hauteur. Une telle différence par rapport à celle estimée ici peut provenir de plusieurs facteurs, comme des imperfections au niveau du cristal par exemple, qui doivent encore être identifiés à l'heure actuelle.

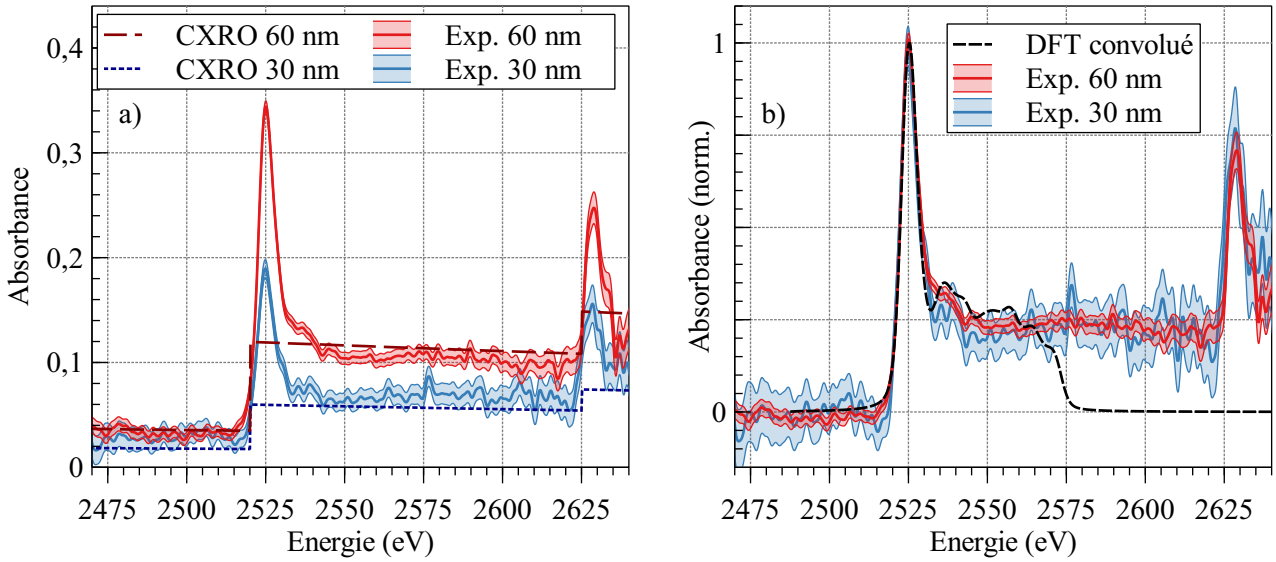

FIG. 4.40 – Spectres XANES pour des échantillons de 30 nm (bleu) et 60 nm (rouge) du molybdène, moyennés sur 13 500 tirs pour 60 nm et 4 000 tirs pour 30 nm. On représente l'absorbance absolue ainsi que l'absorption issue de la base de donnée du CXRO (en pointillés pour 30 nm et en tirets pour 60 nm) sur le graphe **a**, et l'absorbance normalisée sur le graphe **b**. L'incertitude sur le comptage des photons est représentée par les zones colorées autour des courbes expérimentales. On représente également sur la figure **b** le spectre XANES à 300 K produit par les simulations *ab initio* présentées dans le chapitre 3 par des tirets. Les données de bases des simulations *ab initio* ont été convoluées par une fonction gaussienne de 4 eV FWHM.

Distorsion spectrale

La dérive des spectres de référence I_0 étudiée plus haut s'avère avoir un effet significatif sur les spectres XANES comme nous pouvions nous y attendre. On observe une distorsion sur beaucoup de spectres XANES aux hautes énergies. Le point le plus délicat pour corriger cette distorsion est qu'elle n'est pas systématique, et varie d'un spectre à l'autre. Une méthode pour redresser les spectres est utilisée, et est illustrée par la figure 4.41. On assimile la distorsion par un polynôme du second degré sur la globalité du spectre. On estime ce polynôme en considérant que le spectre XANES doit être relativement plat avant (A = 0) et après la *white line* (A = 0,227), selon les valeur du spectre moyen représenté sur la figure 4.40b. Chaque spectre XANES est individuellement redressé de cette manière, et permet de redresser les spectres déformés (4.41a et 4.41c), en épargnant les spectres non affectés par la distorsion (4.41d). En revanche, l'estimation de la distorsion par cette méthode n'est pas efficace à chaque fois, notamment aux hautes énergies, lorsque le rapport signal sur bruit est faible (typiquement pour les données à 30 nm), et lorsqu'elle est très prononcée comme sur le spectre de la figure 4.41b.

On constate de manière générale que cette méthode corrige la distorsion du spectre autour de la *white line* de manière assez satisfaisante pour permettre l'utilisation du diagnostic de la chute de l'amplitude de la WL.

Spectres XANES du molybdène chaud

Échantillons de 60 nm

Au cours de l'expérience, nous avons mesuré le spectre XANES du molybdène à différents instants après son chauffage, pour les deux types d'échantillons. Á chaque spectre XANES du molybdène chauffé est associé un spectre XANES du molybdène froid, réalisé sur les mêmes

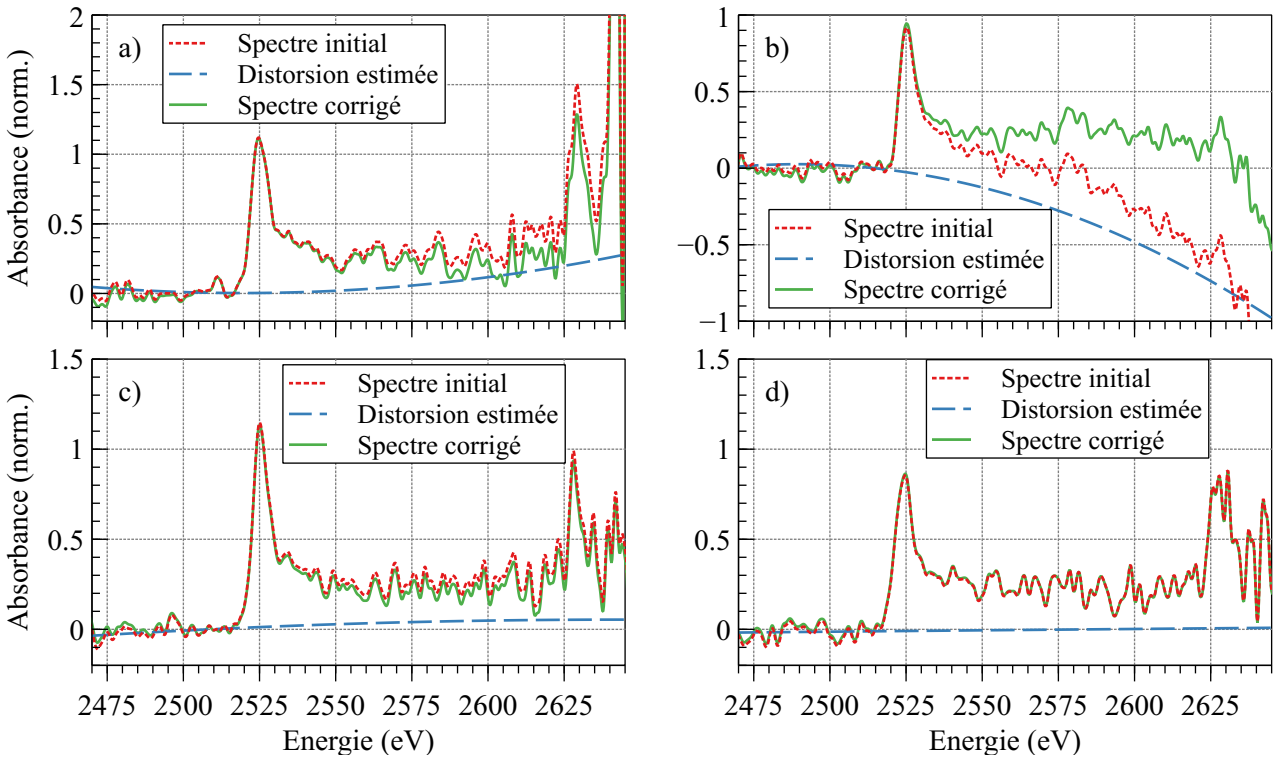

FIG. 4.41 – Correction de la distorsion des spectres XANES pour différents spectres au travers de 60 nm de molybdène froid. On représente simultanément le spectre XANES initial (pointillés rouges), l'estimation de la distorsion par un ajustement parabolique (tirés bleus) et le spectre corrigé de cette distorsion (trait plein vert).

zones de l'échantillon, juste avant la série avec chauffage. On représente sur la figure 4.42 plusieurs spectres XANES à plusieurs délais différents pour les échantillons de 60 nm. On constate sur ces graphes que les spectres froids et chauds sont relativement similaires pour les délais négatifs (figures 4.42a à 4.42c), malgré une tendance des spectres chauds à être systématiquement inférieurs aux spectres froids. Cette tendance peut être liée à la chute de l'émissivité de la source X au cours du temps, sachant que les séries chaudes sont enregistrées systématiquement après les séries froides.

Dès –3,3 ps, une chute significative de la WL apparaît jusqu'aux plus longs délais malgré des barres d'erreurs importantes. On rappelle que pour ces données, la durée de l'impulsion X est estimée à 6 ps FWHM, ce qui explique que l'on mesure un spectre « chaud » à un délai négatif (l'impulsion X intègre une partie du chauffage). L'amplitude de la WL atteint un minimum correspondant à environ 20% de la valeur froide au maximum du chauffage (délai zéro), nous confortant par ailleurs sur notre synchronisation temporelle. Cette diminution de l'amplitude de la WL semble être moins importante pour les délais plus longs, mais les barres d'erreur mises en jeu ne permettent pas d'être catégorique à ce sujet.

La position de la WL des spectres chauds pour les échantillons de 60 nm montre clairement un décalage significatif de la WL vers les basses énergies dès le délai zéro et pas avant. Cela conforte davantage notre détermination du délai zéro entre les impulsions pompe et sonde. Ce décalage du spectre est néanmoins faible, et semble constant à [–0,8 ± 0,6] eV pour tous les délais positifs. L'incertitude sur ce décalage correspond à l'incertitude de ±1 pixel ⇔ 0,325 eV sur la position de la WL froide et de la WL chaude.

Les modulations en bas de la WL vers les hautes énergies, visibles sur les spectres froids,

semblent disparaître sur les spectres XANES chauds. Cela signifierait que ces spectres sont caractéristiques du molybdène liquide, même si d'autres travaux doivent être menés pour valider cette hypothèse, avec un meilleur rapport signal sur bruit par exemple. Un faible épaulement pré-seuil avant la WL est aussi légèrement visible sur les spectres de -3,3 ps à +6,7 ps (figures 4.42d à 4.42f), mais les barres d'erreur rendent son observation difficile. Au vu des incertitudes sur les spectres XANES, l'étude de ce pré-seuil est inenvisageable dans les conditions expérimentales actuelles.

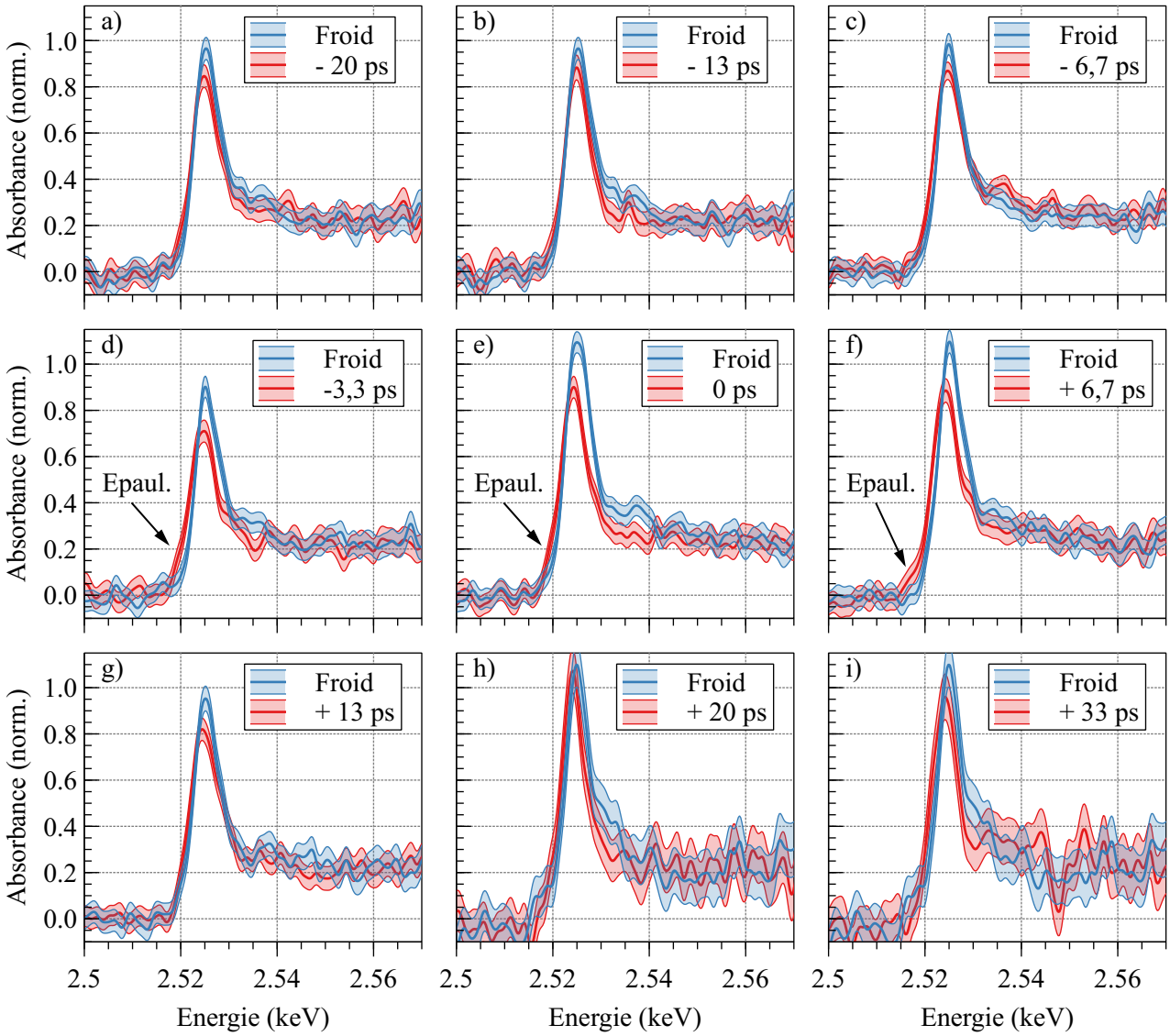

FIG. 4.42 – Spectres XANES pour les échantillons de molybdène de 60 nm chauffés, sondés à différents délais par rapport à l'impulsion pompe. La durée des impulsions sondes utilisées est 3 ps à mi-hauteur, soit des impulsions X d'environ 6 ps à mi-hauteur. Les épaulements pré-WL (Epaul.) sont indiqués sur les graphes **d**, **e** et **f**.

Échantillons de 30 nm

Sur la figure 4.43, on représente les spectres XANES froid et chaud pour 30 nm de molybdène. Seul un délai a été sondé, correspondant au maximum attendu du chauffage laser, pour minimiser les barres d'erreur (chaque spectre correspond à 4 000 tirs avec échantillon, associés à 4 000 tirs sans échantillon). La durée des impulsions sondes a été augmentée à 5 ps FWHM, soit environ 10 ps FWHM pour la durée des impulsions de rayons X, afin d'augmenter l'émissivité de la source X qui avait décru à ce moment là. On observe très clairement une chute de

la WL du spectre chaud de 14%. Un décalage de la WL vers les basses énergies deux fois plus important que pour 60 nm est observé, et vaut [−1,5 ± 0,6] eV. En revanche, le plateau post-WL est toujours difficilement observable sur le spectre chaud, confirmant le fait de devoir réaliser des mesures plus précises pour statuer sur la question.

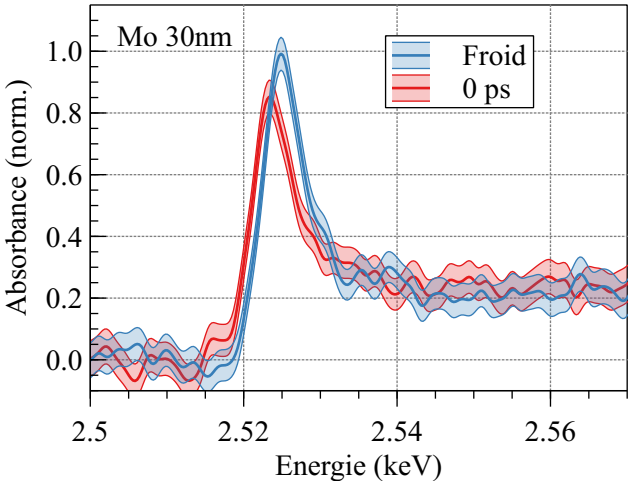

FIG. 4.43 – Spectres XANES pour les échantillons de molybdène de 30 nm chauffés. Seul le délai « 0 » a été sondé pour cette épaisseur. La durée des impulsions sondes utilisées est 5 ps à mi-hauteur, soit des impulsions X d'environ 10 ps à mi-hauteur. Chaque spectre correspond à 4 000 tirs avec échantillon, associés à 4 000 tirs sans échantillon.

4.6 Discussions, interprétations et perspectives

4.6.1 Effet du chauffage sur le spectre XANES du molybdène

Tout d'abord, il faut souligner le fait qu'au vu de notre résolution temporelle (estimée à 6 ps pour les données de 60 nm, et 10 ps pour celle de 30 nm), il nous est impossible de sonder des états fortement hors-équilibre $T_e \gg T_i$. En effet, on a vu que le coefficient de couplage électron-ion étant très important pour le molybdène, on s'attend à ce que l'équilibre thermique soit atteint en environ 2 ps, ce qui est bien plus court que notre résolution. On supposera donc que tous les états chauds sondés sont à l'équilibre thermique dès le délai zéro ($T_e \approx T_i$).

Des simulations hydrodynamiques avec le code ESTHER ont été menées à l'issue de l'expérience, modélisant le chauffage d'échantillons de 30 nm et 60 nm en utilisant les mêmes conditions que lors de l'expérience. Les mêmes coefficients de transport sont utilisés que pour les simulations de dimensionnement (voir section 4.2.3). On représente sur la figure 4.44 les températures électronique T_e, ionique T_i, ainsi que la densité ρ. Le temps a été fixé à zéro au maximum du dépôt d'énergie, correspondant à notre zéro expérimental. Les résultats ont également été convolués par une fonction gaussienne dont la largeur à mi-hauteur correspond à la résolution temporelle expérimentale (6 ps pour les données à 60 nm et 10 ps pour les données à 30 nm). Cela permet de visualiser l'effet de la largeur de la sonde sur l'état physique de l'échantillon réellement sondé. Dans ces simulations, le dépôt d'énergie est un dépôt en masse dans une épaisseur de 20 nm au sein de chaque échantillon. Cela permet de modéliser un dépôt laser dans l'épaisseur de peau du molybdène (17,7 nm pour une longueur d'onde de 800 nm), de manière analogue à ce que nous avons vu pour le cuivre dans le chapitre 2. Le dépôt d'énergie tient compte de la fluence incidente $F_{inc} = [3{,}7 \pm 0{,}7]$ J/cm^2 déterminée plus haut, ainsi que des coefficients d'absorption mesurés pour les deux types d'échantillons selon les données de la

figure 4.28. L'incertitude sur la fluence absorbée est prise en compte dans les simulations, et représentée par les zones colorées sur les graphes de la figure 4.44.

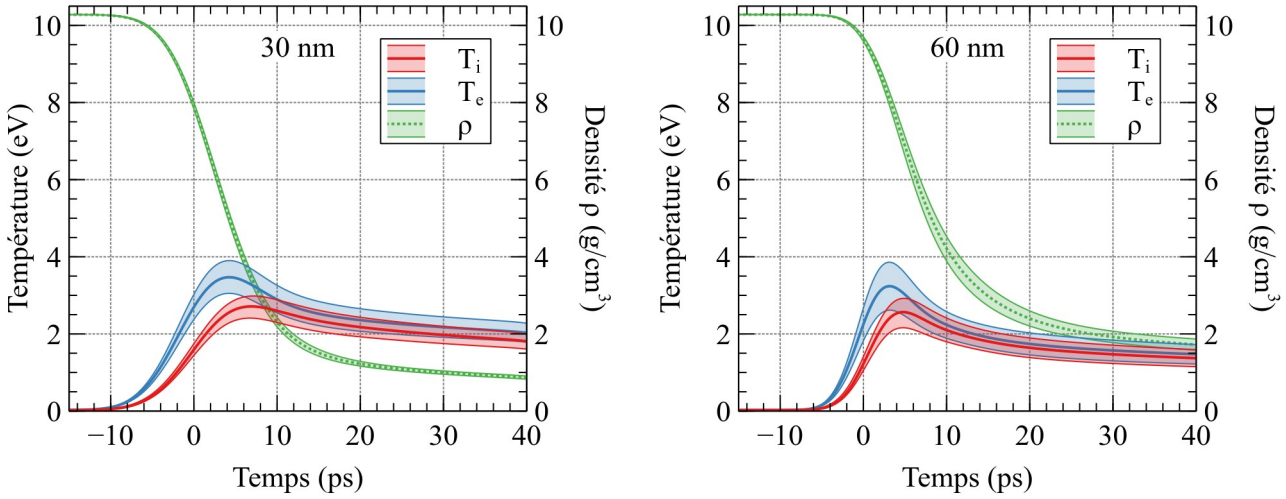

FIG. 4.44 – Températures électronique T_e, ionique T_i, ainsi que la densité ρ. La zone colorée autour des courbes représente ici l'incertitude sur la fluence absorbée par l'échantillon contrairement aux figure précédentes.

Nous allons maintenant utiliser ces graphes afin de comparer les résultats de nos expériences vis à vis des spectre XANES du molybdène chauffé. Nous avons observé que l'amplitude de la WL décroit lorsque le molybdène est chauffé, comme nous l'avions constaté sur les résultats des simulations *ab initio*. Il est en revanche difficile de définir avec précision l'état de la matière donnant lieu à de telles décroissances, au vu des barres d'erreur mises en jeu et de notre résolution temporelle.

Pour les données à 60 nm, au maximum du chauffage (délai zéro), une décroissance d'environ 20% est observée par rapport à sa valeur froide, avec d'importantes incertitudes (environ ±10%). Selon les simulations hydrodynamiques, au délai zéro et en tenant compte de la largeur de l'impulsion de rayons X, la température électronique est estimée à $T_e \approx 2{,}2$ eV, et la température ionique à $T_i \approx 1{,}2$ eV. Cela correspondrait à une chute de la *white line* estimée à 30% d'après les simulations réalisées au chapitre 3 (en extrapolant les données existantes, car le cas $T_e = 2{,}2$ eV et $T_i = 1{,}2$ eV n'a pas été simulé). De plus, le décalage de la WL mesuré à $[-0{,}8 \pm 0{,}6]$ eV correspond à une chute de la densité selon le travail précédent de Dorchies *et al.* [118]. Une chute de la densité provoquerait selon leur étude une légère remontée de l'amplitude de la *white line*, ce qui irait dans le sens d'une amplitude mesurée plus faible que celle attendue pour un solide à T_e et T_i données.

Concernant le point de mesure au délai zéro pour les échantillons de 30 nm, il est au même niveau que les données pour 60 nm. Bien que contre-intuitif, ce résultat s'explique bien en considérant la largeur temporelle de la sonde de 10 ps. Ceci est en bon accord avec les simulations hydrodynamiques, qui montrent que les températures pour les deux types d'échantillons sont similaires lorsqu'on applique une convolution gaussienne de même largeur temporelle que la sonde de rayons X. Le décalage de la WL observé de $[-1{,}5 \pm 0{,}6]$ eV pour 30 nm correspond à une densité supérieure à 2,5 g/cm^3 mais inférieure à 5 g/cm^3, toujours selon la réf. [118]. Ce résultat n'est pas retrouvé avec les simulations hydrodynamiques, qui prédisent une chute de la densité jusqu'à 8 g/cm^3 au délai zéro. En revanche, ce décalage est environ deux fois plus

important que pour le cas à 60 nm, signifiant potentiellement une détente plus rapide pour l'échantillon fin de 30 nm comme attendu dans les simulations hydrodynamiques.

Bien qu'ils ouvrent des pistes d'investigation pour de futurs travaux, il est cependant difficile d'affirmer quoi que ce soit de manière définitive avec les résultats actuels. Des mesures plus précises en terme de statistique de comptage de photons, ou disposant d'une meilleure résolution temporelle, ainsi que de nouvelles simulations *ab initio* sont nécessaires pour pousser l'étude du molybdène WDM plus loin.

4.6.2 Sensibilité au bruit

Nous avons pu voir, au cours de l'analyse des données présentées dans ce chapitre, que l'étude des spectres XANES du molybdène chauffé par une impulsion laser femtoseconde est bien plus exigeante en terme de rapport signal sur bruit que l'étude du cuivre (ch. 2). Les modifications dans la structure des spectres XANES du molybdène chaud sont plus subtiles que pour le cuivre, et sont moins facilement différenciables du bruit dans des conditions de température et de densité caractéristiques au molybdène dense et tiède.

Avec une résolution temporelle de quelques picosecondes comme c'était le cas ici, il faut par exemple être capable de résoudre une chute de l'amplitude de la WL jusqu'à 20% environ en fonction des conditions de chauffage. Dans notre cas, cette résolution est atteinte malgré de grandes barres d'erreur pour les cas à 60 nm. Pour les cas à 30 nm, cette chute est également résolue, même si la durée des impulsions sondes a dû être augmentée pour palier à une chute d'émissivité de la source.

La détection du décalage de la WL est *a priori* plus facilement applicable, puisque cette mesure ne dépend que de la résolution spectrale et de la résolution temporelle.

Afin de correctement résoudre les observables d'intérêt (chute de la WL, plateau post-WL), un meilleur rapport signal sur bruit que celui atteint au CELIA est nécessaire (de l'ordre de quelques pourcents maximum). Une amélioration importante de la statistique de comptage des photons en accumulant davantage de tirs, et la résolution du problème de la stabilité du spectre de référence, sont nécessaires pour pousser l'étude du molybdène dense et tiède plus loin avec le dispositif du CELIA. De plus, une meilleure résolution temporelle permettrait de réduire l'intégration temporelle des conditions physiques du molybdène sondé.

Une nouvelle expérience de spectroscopie XANES est prévue au LOA en mai 2022 sur le molybdène, utilisant la source bétatron comme pour le cuivre (voir ch. 2). Cette expérience doit permettre d'aller plus loin que l'expérience du CELIA présentée dans ce chapitre. Elle se basera sur ces résultats pour observer une modification significative et – on l'espère – quantifiable des spectres XANES du molybdène chauffé à l'échelle femtoseconde. La meilleure résolution temporelle de la source bétatron du LOA par rapport à la source plasma du CELIA permettrait aussi d'éviter une intégration temporelle des spectres d'absorption. Cela pourrait permettre d'observer un état hors-équilibre thermique du molybdène, mais aussi d'être plus précis sur les conditions thermodynamiques déduites des simulations hydrodynamiques et *ab initio*.

4.6.3 Perspectives de travail

Plusieurs perspectives de travail sont envisagées au vu des résultats obtenus durant l'expérience présentée dans ce chapitre. Concernant l'expérience du CELIA il faudrait :

- identifier et corriger l'instabilité tir à tir des spectres mesurés. Á défaut, améliorer la méthode de correction de la distorsion des spectres XANES ;
- améliorer le rapport signal sur bruit pour les mesures de la chute de la WL du molybdène chaud, et voir si on arrive à observer le plateau post-WL de manière significative. Cela permettrait par exemple d'identifier la perte de la structure ionique après le chauffage.

L'expérience prévue au LOA en avril 2022 ouvre plusieurs perspectives intéressantes pour l'étude du molybdène WDM :

- des mesures d'absorption laser pourront être réalisées, afin de compléter le jeu de données déjà obtenues ici ;
- la connaissance du rapport signal sur bruit nécessaire à l'observation des structures d'intérêt dans les spectres XANES, apportée par l'expérience du CELIA, permettra d'optimiser la statistique de comptage des photons (en terme de nombre de tirs) ;
- la meilleure résolution temporelle de la source bétatron par rapport à la source plasma du CELIA nous permettra de potentiellement être sensibles aux états hors-équilibre thermique. Cela nous permettra aussi d'observer des modifications du spectre XANES plus importantes, car l'intégration temporelle de la sonde sera fortement réduite, d'environ un facteur 100 pour une sonde de 10 fs de durée à mi-hauteur.

4.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une expérience pompe-sonde de spectroscopie XANES de résolution picoseconde réalisée au CELIA sur le molybdène. Nous avons chauffé deux types d'échantillons de molybdène de 30 nm et 60 nm d'épaisseur à l'aide d'une impulsion laser de 300 fs de durée à mi-hauteur à une fluence d'environ 3,7 J/cm^2 à 30° d'incidence. Le spectre XANES du molybdène a été mesuré à différents instants par rapport au chauffage, en utilisant le rayonnement thermique d'un plasma de plomb comme source de rayons X. Nous souhaitions ainsi comparer les spectres XANES obtenus expérimentalement avec ceux produits par simulations *ab initio*, et aussi avec des simulations hydrodynamiques, afin d'en déduire les propriétés du molybdène dense et tiède. Les travaux présentés ici sont préliminaires, et vont permettre de cibler plus précisément les objectifs des futures expériences et simulations.

Nous avons mesuré une chute de l'amplitude de la *white line* lorsque le molybdène est chauffé par une impulsion laser, jusqu'à environ 20% de sa valeur froide au maximum du chauffage dans nos conditions. Selon les simulations *ab initio* du chapitre 3, une décroissance de l'amplitude de la *white line* est caractéristique d'un dépeuplement des états 4d en dessous de l'énergie de Fermi au profit des états de plus haute énergie, ce qui diminue l'absorbance de la matière. Nous avons ainsi bien observé le dépeuplement des niveaux électroniques du molybdène au cours du chauffage laser, signifiant une modification de la DOS électronique du molybdène chaud. On constate également un très bon accord entre le spectre XANES à 300 K produit par DFT et celui mesuré au niveau de l'amplitude de la *white line* par rapport à l'absorbance moyenne après celle-ci. Un très bon accord est aussi observé entre l'absorbance prévue par les données du CXRO et celle mesurée, pour chacun des échantillons utilisés. Cela nous confirme une bonne

maîtrise des échantillons utilisés. De plus, un décalage de la *white line* vers les basses énergies, deux fois plus important pour 30 nm que pour 60 nm, semble indiquer une détente de la matière mesurable dès le délai zéro. Un décalage similaire avait été observé dans le passé sur des échantillons plus épais (100 nm) [118], mais pour une fluence de chauffage plus élevée (8 J/cm^2) et à des délais beaucoup plus importants que ceux étudiés ici (100 ps et 1 ns après le chauffage). Le flanc à environ 10 eV après la *white line* attendu par les simulations *ab initio* semble disparaître lorsque le molybdène est chauffé, mais cela reste à être confirmé puisque nous ne pouvons l'affirmer de manière quantitative avec les résultats expérimentaux actuels.

Des résultats supplémentaires sont nécessaires pour lever les incertitudes présentes dans cette étude, causées par un rapport signal sur bruit visiblement insuffisant et une résolution temporelle relativement longue. Cette expérience et ses résultats ont servi de base pour dimensionner la prochaine expérience devant se tenir en mai 2022 au LOA, utilisant la source bétatron présentée au chapitre 2. La résolution femtoseconde de cette source permettra d'observer des modifications beaucoup plus importantes sur les spectres XANES, par rapport à une sonde de durée picoseconde qui donne des spectres XANES intégrés sur plusieurs picosecondes comme ce fut le cas ici. De plus, nous pouvons désormais évaluer plus précisément le rapport signal sur bruit nécessaire pour observer — ou pas — les modifications du spectre XANES du molybdène prévues par les simulations *ab initio*.

Conclusions et perspectives

Remise en contexte

Ce travail de thèse étudie la dynamique du cuivre et du molybdène à l'échelle femtoseconde, portés dans le régime dense et tiède hors de l'équilibre thermique. Pour cela, nous avons utilisé à la fois des expériences de spectroscopie d'absorption X près des seuils (ou XANES) résolues en temps, des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (échelle atomique), et des simulations hydrodynamiques décrivant les comportements électronique et ionique de manière séparée (échelle macroscopique). Une méthodologie systématique d'étude de la WDM a été mise en place à l'aide de ces différents outils, ce qui nous a permis d'approfondir le travail réalisé sur le cuivre, et de commencer une nouvelle étude similaire sur le molybdène. Elle s'articule autour de trois axes principaux. Des simulations *ab initio* permettent dans un premier axe de calculer les spectres XANES de la matière pour différentes conditions de température et de densité. Dans un deuxième axe, des simulations hydrodynamiques sont utilisées pour estimer les conditions thermodynamiques atteintes par la matière au cours des expériences. Le dernier axe concerne les expériences pompe-sonde de spectroscopie XANES, durant lesquelles les spectres XANES sont mesurés pour différents délais après un chauffage par laser. Au regard de ces spectres expérimentaux et des simulations hydrodynamiques, on en déduit les conditions thermodynamiques associées aux spectres expérimentaux, que l'on compare enfin aux résultats des simulations *ab initio* pour interpréter les expériences en termes de structures électronique et atomique de la matière.

Par le passé, le cuivre a beaucoup été étudié avec cette méthodologie, notamment sur l'interprétation des spectres XANES en termes de structures électronique et atomique. Il a par exemple été constaté qu'un pic avant le seuil L_3 du cuivre apparaît et augmente avec la température des électrons, sous l'effet du dépeuplement de sa bande 3d [8]. Cet effet est utilisé comme diagnostic quantitatif de la température des électrons, car il ne dépend ni de la température des ions ni de la densité dans une gamme de conditions thermodynamiques relativement large. Juste après son seuil L_3, des modulations dans le spectre XANES du cuivre ont aussi été directement reliées à sa structure de bandes, donc à l'ordre cristallin de la matière [45]. Ces effets ont été mis à profit pour étudier la dynamique de l'équilibration électron-ion (sur une échelle d'environ 10 ps), ainsi que la dynamique de la transition de phase solide-liquide du cuivre dense et tiède (sur une échelle d'environ 1 ps) [45]. Tous ces travaux ont été réalisés dans le régime picoseconde, mais la mise en place d'une source de rayonnement X bétatron a permis de les transposer dans le régime femtoseconde il y a peu de temps [47].

Bilan du travail effectué

Suite au couplage de la source de rayonnement X bétatron du LOA avec une station expérimentale de spectroscopie XANES, nous avons réussi à suivre la dynamique de la température des électrons dans le cuivre chauffé par laser, avec une résolution temporelle estimée à 24 fs à

mi-hauteur. Sous l'effet d'impulsions laser de 30 fs de durée à mi-hauteur et avec une fluence de 3,3 J/cm^2, nous avons pu montrer que le transport électronique dans le cuivre est dominé par la diffusion thermique, et que la quasi-totalité de l'énergie laser est absorbée par le métal, dans une épaisseur au moins inférieure à 30 nm.

Le processus de transport par les électrons balistiques a été utilisé dans beaucoup de travaux passés. Cela permet de justifier un chauffage quasi homogène à l'échelle femtoseconde pour des cibles de taille comparable à la portée des électrons balistiques. Ces travaux utilisaient des fluences inférieures à la limite que peuvent transporter les électrons balistiques, qui a été mise en évidence par Chen *et al.* en 2012 [27]. Les auteurs ont supposé qu'au delà de ce flux limite, l'excédent est transporté par diffusion qui est un processus bien plus lent. Nos résultats ont mis en évidence que non seulement le processus de diffusion est dominant au delà du flux limite, mais que la portée des électrons balistiques est également réduite dans nos conditions expérimentales. Cela corrobore de précédents résultats numériques [67].

Ces conclusions soulèvent une nouvelle difficulté lorsque l'on souhaite travailler avec un échantillon homogène de matière dense et tiède produit par laser. Dans le cas où l'on étudie des températures élevées et homogènes dans tout un échantillon, nécessitant des flux supérieurs au flux limite du transport balistique, il faut alors réduire l'épaisseur des échantillons pour conserver l'homogénéité du chauffage. Travailler avec des échantillons de plus en plus fins impose de nouvelles contraintes expérimentales, comme une détente très rapide de l'échantillon, ainsi qu'un besoin d'accumuler un grand nombre de spectres mesurés dans des conditions identiques, ou travailler avec une source très émissive, pour conserver un rapport signal sur bruit suffisant. De plus, ayant réussi à suivre précisément la dynamique de la température électronique dans le cuivre, ces résultats ouvrent la voie à l'étude des coefficients de transport électroniques de la WDM hors-équilibre. Les résultats expérimentaux faisant souvent défaut dans ce domaine, cette méthode d'étude de la température électronique dans le cuivre permettrait, avec une amélioration du rapport signal sur bruit, de contraindre les modèles de transport utilisés dans les simulations hydrodynamiques par exemple.

Nous avons ensuite voulu savoir si la méthodologie utilisée avec succès pour étudier le comportement et les propriétés du cuivre dense et tiède est transposable au molybdène. La différence principale entre ces deux métaux est la structure de leur bande de valence. Dans le cuivre, la bande de valence d est complètement remplie et caractérisée par une intense bande localisée juste avant l'énergie de Fermi. Pour le molybdène, la bande de valence 4d est exactement remplie à moitié, et est constituée de deux parties d'intensités relativement égales, de part et d'autre de l'énergie de Fermi. Il est intéressant de savoir comment cette structure électronique en deux parties est modifiée lors d'un fort déséquilibre thermique, et dans le domaine dense et tiède de manière générale, afin de connaître les modifications des propriétés de la matière que cela induit. Une telle structure électronique est caractérisée par un fort pic d'absorption des rayons X nommé *white line*, reflétant les états 4d inoccupés.

Des simulations hydrodynamiques ont été réalisées dans des conditions similaires aux expériences, afin d'apprécier le comportement du molybdène suite à un chauffage par un laser femtoseconde. Nous avons ainsi pu estimer la dynamique des températures électronique et ionique, ainsi que de la densité dans le molybdène. En utilisant des coefficients thermodynamiques communément employés [23], il apparaît à la suite de ces calculs que le temps de thermalisation électron-ion, de l'ordre de 2 ps, est assez court par rapport au cas du cuivre. De plus, il semble que la détente hydrodynamique soit elle aussi assez rapide (densité liquide atteinte en quelques picosecondes).

Des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* et des calculs de section efficace d'absorption des rayons X ont ensuite été menés sur le molybdène, pour différentes conditions de températures électronique et ionique et de densités, caractéristiques du régime dense et tiède

à l'équilibre et hors-équilibre thermique. Ces simulations ont permis d'étudier l'influence des conditions thermodynamiques sur les structures électronique et atomique, ainsi que sur les spectres XANES du molybdène. Il a été mis en évidence que la *white line* du molybdène, un intense pic d'absorption sur le spectre XANES, est une signature directe de la densité d'états des électrons 4d inoccupée, plus particulièrement de sa structure en deux « sous-bandes » (ou deux parties) de part et d'autre de l'énergie de Fermi. De plus, un petit flanc et des modulations après cette *white line* ont été identifiés comme étant caractéristiques de l'ordre cristallin, de manière analogue à ce qui avait été observé pour le cuivre.

Lorsque la température des électrons augmente, l'apparition d'un épaulement avant la *white line* a été mise en évidence, ainsi qu'une chute de l'amplitude de la *white line*. Cela reflète le dépeuplement progressif de la partie initialement occupée de la bande 4d (épaulement), au profit d'états de plus haute énergie dans la partie initialement inoccupée de cette bande (chute de la *white line*), via la statistique de Fermi-Dirac. La partie du spectre après la *white line* n'est en revanche pas modifiée lorsque la température électronique augmente, simplement légèrement décalée vers les hautes énergies suite à une légère augmentation du potentiel chimique (énergie de Fermi à température non nulle).

Ensuite, lorsque la température des ions augmente, on observe également une chute de l'amplitude de la *white line*, plus prononcée que dans le cas hors-équilibre, mais on n'observe plus d'épaulement avant celle-ci. Cela est dû à une profonde modification de la densité d'états électronique du molybdène, qui perd sa forme en deux parties pour ne former qu'une large bande autour du potentiel chimique. De plus, il a été constaté que le flanc et les modulations après la *white line* disparaissent progressivement lorsque la température des ions augmente, et ne sont plus visibles pour une configuration atomique liquide. Ainsi, ces structures post-*white line* semblent être un diagnostic direct de l'ordre cristallin du molybdène.

Enfin, lors d'une chute de la densité, il est apparu que la densité d'états électronique, caractérisée par cette large bande autour du potentiel chimique, tend à se rétrécir, donc à augmenter un peu (par conservation du nombre d'états). Ces observations sont cohérentes avec des travaux préliminaires sur du molybdène réalisés au SLAC [107], mais il n'est en revanche pas possible d'en dire plus à l'heure actuelle quant à l'effet de la densité sur les spectres XANES avec nos résultats.

Une série d'expériences préliminaires de spectroscopie XANES réalisées au CELIA sur le molybdène ont permis d'étudier expérimentalement ce métal dans le régime dense et tiède. L'objectif a été de déterminer ce qu'il est possible de mesurer par spectroscopie XANES selon les conditions expérimentales du CELIA, par rapport aux modifications attendues dans les simulations *ab initio*. Durant ces expériences, le molybdène a été chauffé par des impulsions laser de 300 fs à mi-hauteur, avec une fluence de 3,7 J/cm^2 à 30° d'incidence. Nous avons développé avec succès une source plasma de rayonnement X et un spectromètre dans la gamme spectrale de la *white line* du molybdène, avec suffisamment de photons détectés pour la spectroscopie XANES. Cette source de rayons X, d'une résolution temporelle estimée à $\sim$ 6 ps à mi-hauteur, a été utilisée pour sonder le molybdène à différents délais par rapport chauffage laser.

Durant cette expérience, nous avons pu mesurer le spectres XANES au seuil L_3 du molybdène. Le seuil L_2 a également pu être mesuré, et utilisé pour parfaire la calibration spectrale du dispositif. Sur ce spectre XANES, la *white line* mesurée sur le molybdène froid est en très bon accord avec celle calculée par les simulations *ab initio*, ainsi qu'avec les données d'absorbance de la littérature. Nous avons constaté que lors du chauffage, la *white line* chute en amplitude, et se décale vers les basses énergies. De plus, sans pouvoir toutefois être catégoriques, nous pensons constater la disparition du flanc post-*white line* lors du chauffage.

Le fait de constater le décalage de la *white line* vers les basses énergies, plus prononcé pour un échantillon plus fin, semble être caractéristique d'une chute de la densité d'après les résultats

d'une étude passée [107]. Cela est cohérent avec une détente hydrodynamique rapide du molybdène, plus rapide pour un échantillon plus fin. Or, dans notre dispositif actuel, ce décalage est systématiquement mesuré. Cela est très probablement dû à la durée importante des impulsions sondes, qui intègrent temporellement une grande diversité de conditions thermodynamiques. Nous avons aussi mesuré que la chute de la *white line* est légèrement plus faible que celle attendue en se basant sur les calculs hydrodynamiques et *ab initio*. Cela peut-être dû à la chute de la densité qui provoque une légère remontée de la *white line*, puisqu'il semble qu'on intègre temporellement des états détendus dans nos mesures.

Ces résultats sur le molybdène sont très encourageants, puisque nous avons assez bien réussi à observer les changements attendus par les simulations. Or, le dispositif actuel est clairement limité par sa résolution temporelle de 6 ps à mi-hauteur, puisque le temps caractéristique d'équilibration électron-ion est attendu autour de 2 ps après le chauffage, et que la détente est elle aussi prévue être très rapide. Ainsi, une résolution sub-picoseconde semble indispensable pour observer un potentiel état hors-équilibre thermique avant que la détente hydrodynamique devienne significative.

Perspectives générales

Plusieurs pistes sont envisagées pour la poursuite de ces études sur le cuivre et le molybdène. Pour le métal noble, l'amélioration de la statistique de comptage de photons dans les expériences de résolution femtoseconde pourrait permettre, via la mesure de la dynamique de la température électronique, de discriminer précisément les différents modèles de conduction thermique dans la matière. Il est également envisageable d'observer le temps de thermalisation des électrons, en adaptant la longueur d'onde du chauffage laser, comme cela a été tenté dans une récente étude [214].

Pour le molybdène, des nouveaux calculs *ab initio* pourront être menés afin de compléter ceux réalisés ici, notamment à hautes températures électronique et ionique et à basse densité, en adaptant les approximations de travail aux problèmes identifiés durant notre étude. De plus, le calcul des structures de bandes pour les différentes conditions thermodynamiques pourrait permettre d'identifier l'origine physique du flanc post-*white line*, suspecté d'être caractéristique d'une singularité de Van-Hove comme dans le cas du cuivre [45].

Une étude plus poussée sur l'absorption laser du molybdène pourra aussi être menée, en mesurant par exemple simultanément la transmittance et la réflectivité des échantillons au cours du chauffage laser. Cela pourra par exemple aider à améliorer les modèles d'absorption laser dans le code hydrodynamique utilisé.

Enfin, l'utilisation d'un dispositif de résolution femtoseconde, comme la source bétatron du LOA, permettrait de résoudre les états hors-équilibre du molybdène, et sa détente hydrodynamique. De plus, nous savons désormais environ quel rapport signal sur bruit nous devons avoir pour observer les structures d'intérêt sur les spectres XANES du molybdène, comme l'épaulement pré-*white line* dans le cas hors-équilibre, ou le flanc et les modulations post-*white line* pour l'ordre cristallin, et pour constater leur modification au cours du chauffage. Cela permettrait de comprendre plus finement la modification de la structure électronique du molybdène dense et tiède, et hors-équilibre thermique.

L'étude de nouveaux matériaux, même autres que des métaux, est aussi envisageable. Par exemple pour la silice (SiO_2) qui est un isolant, une forte modification des propriétés électroniques a été observée dans le régime dense et tiède provoquant la réduction de la largeur de sa bande interdite jusqu'à se faire chevaucher faiblement les bandes de valence et de conduction de

ce matériau [19]. Cela rend ce composé semi-métallique dans le régime dense et tiède. L'étude de ce matériau hors-équilibre thermique par spectroscopie XANES avec la source bétatron permettrait par exemple d'étudier plus finement la dynamique de ce phénomène et sa dépendance avec les températures électronique et ionique. D'autres matériaux présentent aussi un intérêt dans l'étude du régime dense et tiède, comme les semi-conducteurs par exemple (silicium).

De manière générale, la plupart des matériaux sont intéressants à étudier dans le régime dense et tiède. Nous avons bien vu que l'étude de ce régime, qui demande des outils spécifiques capables de le produire et de le caractériser en un temps relativement court, est un défi qui est loin d'avoir fini de nous dévoiler ses mystères, et encore plus particulièrement dans le cas hors-équilibre thermique.

Annexes

Annexe A

Fabrication des échantillons

« *Pouvons-nous étouffer le vieux, le long Remords, qui vit, s'agite et se tortille, et se nourrit de nous comme le ver des morts, comme du chêne la chenille ?* »

Charles Baudelaire, Les Fleurs du Mal, l'Irréparable (LIV).

A.1 Mise en place du substrat de plastique 180
A.2 Dépôts métalliques par évaporation 182
A.2.1 Évaporation par effet Joule 182
A.2.2 Évaporation par bombardement électronique 183
A.2.3 Limitations techniques 184
A.3 Incertitudes sur les dépôts métalliques 185

Cette annexe décrit le procédé de fabrication des échantillons utilisés lors des deux expériences conduites durant la thèse. Ce procédé est composé de deux étapes : la préparation des cadres avec le substrat (plastique) réalisée par mes soins, et les dépôts métalliques réalisés ensuite par Emmanuel Blanc, technicien au service Couches Minces de l'Institut de Physique Nucléaire de l'Université Paris-Saclay. Je le remercie d'ailleurs chaleureusement pour m'avoir accueilli dans ses locaux le temps d'une journée, afin de découvrir ses méthodes de fabrication et de recevoir ses conseils sur la fabrication des échantillons. La partie sur la mise en place du substrat de plastique a pour objectif principal la pérennité de l'expérience que j'ai pu acquérir, après le départ en retraite de Martine Millerioux (CEA) qui réalisait entièrement les échantillons auparavant. Cela permettra d'éviter, je l'espère, de commettre des erreurs que j'ai moi-même expérimentées. Une vue éclatée d'un cadre d'échantillon est représentée sur la figure A.1.

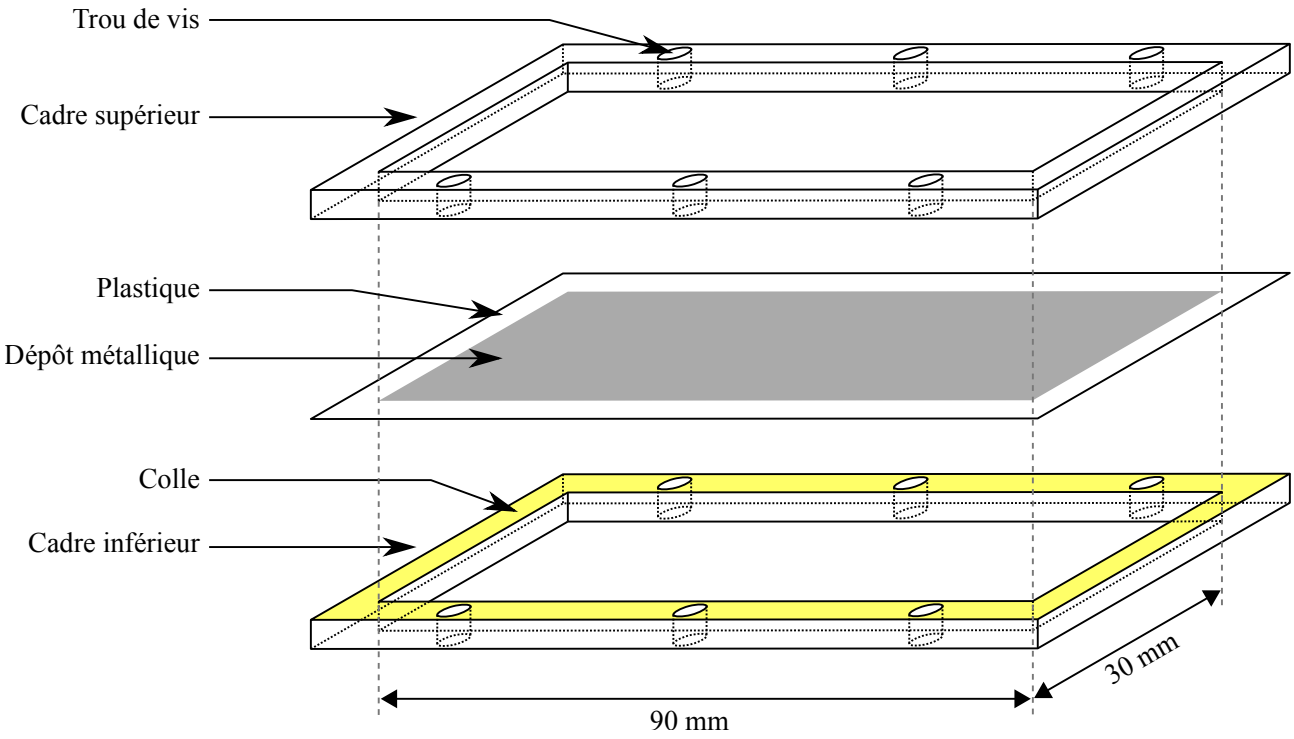

Fig. A.1 – Schéma en vue éclatée d'un cadre d'échantillon utilisé. Il est constitué de deux moitiés de cadres. Le plastique sur lequel le dépôt métallique est réalisé par la suite est collé sur le cadre inférieur. Les cadres supérieur et inférieur sont fixés l'un à l'autre à l'aide de six vis.

A.1 Mise en place du substrat de plastique

La première étape de fabrication des échantillons est le collage du substrat de plastique sur les cadres d'échantillon. Ces cadres sont composés d'une partie inférieure sur laquelle le collage est réalisé, et d'une partie supérieure que l'on vient fixer à l'aide de vis sur l'autre partie afin de bien y plaquer le film plastique. C'est une étape importante et délicate, puisque le film plastique doit être aussi plan que possible, avec une tension relativement uniforme sur tout le pourtour du cadre. Cela pour plusieurs raisons. Premièrement, la résolution temporelle lors des expériences est courte et primordiale, surtout avec la source bétatron (voir ch. 2). Les défauts de surface, comme des ondulations, peuvent induire des différences de positions selon l'axe de propagation des rayons X et ainsi des différences de délais au sein même de la zone sondée. Typiquement, un défaut induisant une différence de position longitudinale de 3 μm implique

un délai supplémentaire équivalent à la durée de l'impulsion bétatron. Deuxièmement, lors des dépôts métalliques, le plastique est soumis à des contraintes de pression et de température telles que le moindre défaut (tensions mécaniques trop élevées, rayures, traces diverses) peut entraîner jusqu'à la rupture du film plastique. Afin de limiter au maximum les défauts, voici donc le procédé actuellement utilisé pour la pose du substrat et les conditions de travail associées.

1- Propreté du cadre

Cela peut paraître trivial, mais la propreté du cadre est probablement la condition la plus importante pour que le film plastique résiste au dépôt métallique ultérieur. Il peut en effet être fragilisé par des aspérités, entailles, et divers débris ou poussières présents sur le cadre. Si possible donc, il faut travailler dans un lieu dépourvu de poussières (ce n'était pas mon cas, pour des raisons techniques). Il faut bien évidemment travailler avec des gants pour éviter de polluer les films plastiques et pour sa propre sécurité. Il faut également bien nettoyer les surfaces des cadres qui vont être en contact avec le plastique avant de l'y déposer, et enlever tout résidu de colle issu des expériences précédentes. Il est aussi recommandé de terminer le nettoyage par le passage d'un papier abrasif sur toutes les surfaces du cadre afin d'en réduire les aspérités.

2- Préparation de la colle

Les films plastiques sont collés sur les cadres par une résine époxy (Araldite 2012), composée de la résine elle même et d'un agent durcisseur. Elle a l'avantage d'adhérer à toutes les surfaces, de ne pas être corrosive et d'être très résistante une fois sèche. Suivant l'épaisseur de colle et la température, elle sèche complètement en quelques heures. En revanche, elle ne devient plus manipulable au bout de quelques minutes. Il faut donc mélanger une petite quantité de durcisseur et de résine dans une coupelle au dernier moment, lorsqu'on est prêt à déposer le plastique sur le cadre, et en refaire entre chaque collage. Les deux composés de la colle doivent être mélangés de manière homogène en faisant attention de ne pas produire de bulles d'air. Si des bulles restent piégées dans la colle au moment du dépôt métallique, puisque le travail se fait sous vide, le dégazage que cela provoquerait pourrait endommager le film plastique. Il faut ensuite rapidement étaler une fine couche de colle tout le long du cadre inférieur en faisant attention de ne pas en mettre dans les trous de vis (celles-ci pourraient rester bloquées dans le cadre après le séchage).

3- Tension du film plastique

Les films plastiques utilisés sont de quelques micromètres d'épaisseur, ils sont donc à manipuler avec délicatesse. Il faut éviter toute pliure, froissure, ou défaut sur la zone qui va être à l'intérieur des cadres. L'idéal étant d'éviter d'utiliser le plastique présenté en rouleaux, qui peuvent provoquer ce genre de défaut plus facilement que s'il était sous forme de feuilles directement. La première étape, que l'on peut préparer à l'avance, est de découper des rectangles de plastique un peu plus grand que les cadres (un rectangle par cadre). Une fois la colle déposée sur un cadre, il faut venir rapidement tendre un morceau de plastique dessus sans faire de pliures, grossièrement à la main une première fois de part et d'autre du cadre. Ensuite, il faut venir tendre plus fortement le plastique, en utilisant simplement du ruban adhésif que l'on vient coller d'un côté sur le plastique en dehors du cadre devant chacune de ses arêtes, et de l'autre côté sur le plan de travail (voir l'illustration en figure A.2). La subtilité ici est de tendre le plastique de façon relativement homogène au sein du cadre en regardant à la lumière les reflets sur le plastique. Il faut utiliser des rubans adhésifs devant chaque arête du cadre et à chacun de ses coins afin d'avoir une tension la plus homogène possible tout le tour du cadre. Une fois le plastique tendu, on vient délicatement le percer au niveau des trous de vis du cadre inférieur, puis on vient visser le cadre supérieur par dessus. L'idéal est ensuite de déposer un

poids comme un gros livre sur le cadre (préalablement protégé par une feuille de papier par exemple) pour améliorer le collage. Ce dernier est d'autant plus efficace que la température est élevée. Augmenter la température jusqu'à une trentaine de degrés Celsius environ améliore l'efficacité et la rapidité du séchage.

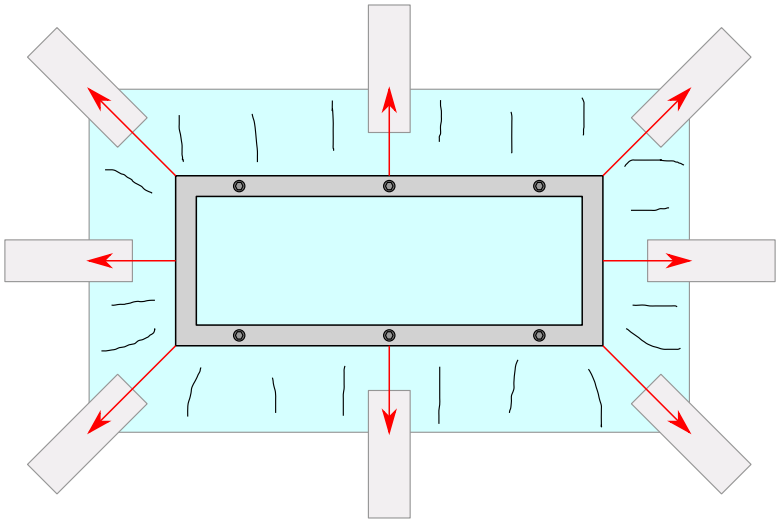

Fig. A.2 – Schéma de la vue de dessus du collage du film plastique sur un cadre. Les rubans adhésifs sur le pourtour du plastique assurent une tension convenable et homogène du plastique à l'intérieur du cadre.

Au bout de quelques heures, on vient retirer les cadres du plan de travail. Il faut alors vérifier que le plastique au sein du cadre reste plan et tendu lorsque l'on retire les rubans adhésifs. Ne pas oublier de numéroter les cadres sur toutes ses faces si on utilise différentes épaisseurs de plastique, pour ne pas les confondre lors des dépôts des couches minces.

A.2 Dépôts métalliques par évaporation

Une fois les cadres avec les plastiques tendus prêts, vient l'étape des dépôts métalliques par évaporation. Tous nos dépôts ont été réalisés par Emmanuel Blanc du service Couches Minces de l'Institut de Physique Nucléaire de l'université Paris-Saclay. Le principe est simple : dans une chambre à vide, un lingot du matériau, placé dans un creuset, est chauffé jusqu'à évaporation. Les cadres sont disposés au-dessus du creuset sur un porte-substrat réfrigéré (voir figures A.3 et A.5), de hauteur réglable. Ainsi, l'évaporat émis dans toutes les directions de l'espace vient notamment se déposer sur le plastique, refroidit à son contact et se solidifie. Le dépôt se poursuit ainsi jusqu'à l'obtention de l'épaisseur désirée. L'intérêt de travailler sous vide est double. Premièrement, cela permet bien sûr de s'affranchir des effets de l'air / du gaz ambiant (poussières, oxydations) pour assurer la pureté du dépôt. De plus, cela permet aussi d'abaisser le point d'évaporation des matériaux pour travailler à une température plus faible, afin que les substrats résistent mieux aux contraintes thermiques.

En pratique, cela n'est pas aussi simple que cela. En effet, selon le matériau à évaporer, toutes les techniques ne sont pas applicables. Dans notre cas, deux sont utilisées.

A.2.1 Évaporation par effet Joule

La première technique est le chauffage par effet Joule du creuset qui fait fondre le matériau puis l'évapore. Un schéma de cette technique est représenté en figure A.3. Le principe est de

faire circuler un fort courant électrique dans un creuset en métal, qui va alors chauffer par effet Joule. Le matériau à évaporer présent dans le creuset va donc chauffer par conduction thermique, fondre, puis s'évaporer. Pour que cette méthode fonctionne, il faut que la température d'évaporation du matériau à déposer soit bien inférieure à la température de fusion du creuset, généralement en tantale, en tungstène ou un alliage de ces derniers (voir le tableau A.1 pour les différentes températures mises en jeu). Cette méthode est par exemple utilisable pour évaporer du cuivre, dont la température d'évaporation (2840 K à pression atmosphérique) est inférieure à la température de fusion des creusets. Le chauffage débute sous ultravide à 10^{-8} - 10^{-7} mbar, et la pression peut monter lors de l'évaporation jusqu'à 10^{-6} - 10^{-5} mbar. De tels niveaux de vides permettent de faire chuter la température d'évaporation du cuivre à 1130 K à 10^{-6} mbar et jusqu'à 1000 K à 10^{-8} mbar (voir le guide technique de dépôts en couches minces par la société Neyco [215]) et assure également l'uniformité des dépôts. En effet, plus la pression dans l'enceinte augmente et plus les collisions entre les particules évaporées et le gaz ambiant seront fréquentes, provocant des agrégats sur le substrat [216, 217] pouvant l'endommager.

Métal	Ta (T_{fus}^{atm})	W (T_{fus}^{atm})	Cu (T_{vap}^{atm})	Mo (T_{vap}^{atm})
Température (K)	3270	3680	2840	4885

Tab. A.1 – Températures de fusion pour le tantale (Ta) et le tungstène (W) et d'évaporation pour le cuivre (Cu) et le molybdène (Mo) à pression atmosphérique (issu du guide technique de Neyco [215]).

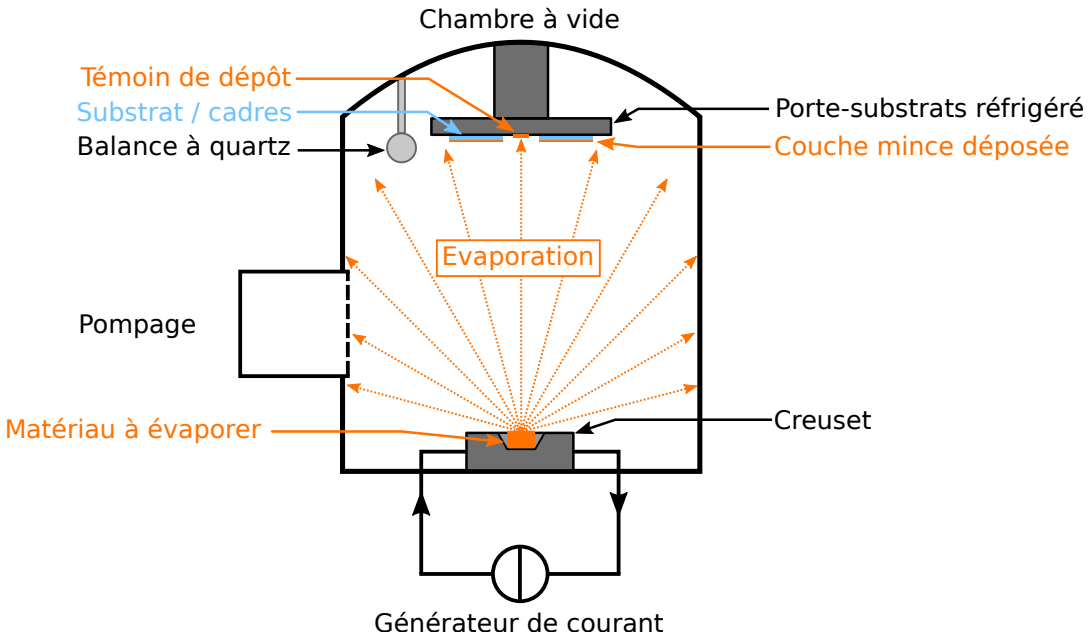

Fig. A.3 – Schéma de la technique de dépôt par évaporation via un chauffage par effet Joule.

A.2.2 Évaporation par bombardement électronique

Lorsque la température d'évaporation du matériau à déposer est trop élevée au risque d'endommager le creuset avec le chauffage par effet Joule, on peut alors travailler avec un chauffage par un faisceau d'électrons. C'est le cas pour le molybdène par exemple, qui a une température d'évaporation d'environ 4885 K à pression atmosphérique [215]. Le travail sous vide permet de réduire cette température d'évaporation à 2095 K à 10^{-6} mbar et jusqu'à 1865 K à 10^{-8} mbar.

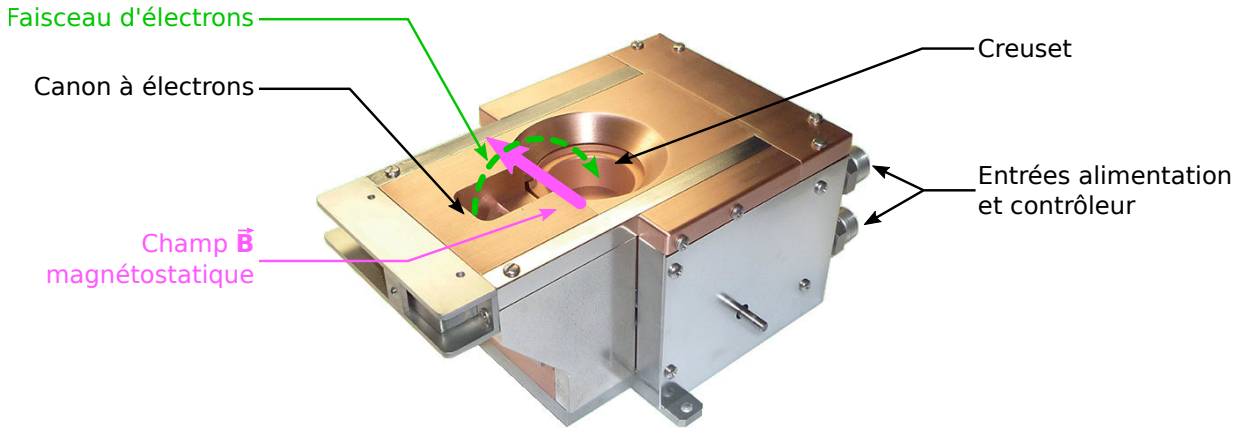

FIG. A.4 – Photographie d'un creuset avec un canon à électrons pour les dépôt de couches minces par évaporation. Photographie issue du site web www.neyco.fr, commentaires ajoutés.

Pour le dépôt avec chauffage par un canon à électrons, le matériau à évaporer est toujours présent dans un creuset en tungstène ou en tantale, mais un canon à électrons est intégré au bâti du creuset (voir la figure A.4). La trajectoire des électrons produits est déviée par un champ magnétostatique réglable afin de diriger le faisceau précisément sur le lingot de matériau. La consigne en intensité d'entrée définit le nombre d'électrons produits, celle en tension leur énergie (fixée pour chaque instrument), donc la vitesse de chauffage. La montée en intensité du canon doit se faire très progressivement (par pas de quelques mA jusqu'à 150 mA pour le molybdène par exemple avec le matériel utilisé) jusqu'à trouver un optimum, car il faut contrôler la pression de l'enceinte en parallèle afin de ne pas détériorer le système de pompage. Le principe de dépôt est ensuite identique au chauffage par effet Joule (voir le schéma en figure A.5).

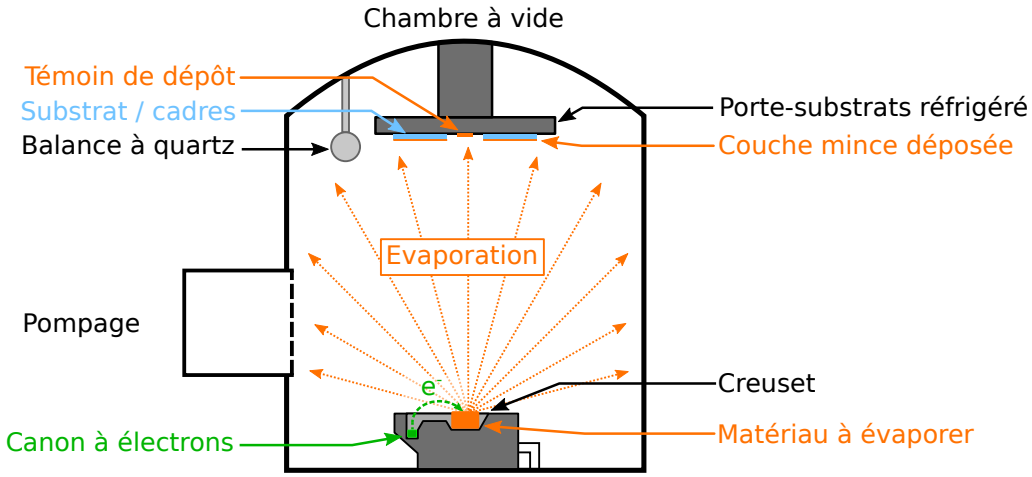

FIG. A.5 – Schéma de la technique de dépôt par évaporation via un chauffage par faisceau d'électrons.

A.2.3 Limitations techniques

Même si les contraintes de réalisation dépendent de chaque demande, des contraintes systématiques existent, liées aux dépôts eux mêmes.

Lors de l'évaporation du matériau, la pression à l'intérieur de l'enceinte augmente. Or, la température d'évaporation augmentant avec la pression, plus on évapore de la matière, plus il faut chauffer le matériau pour garder un taux d'évaporation constant. Cela risque alors d'en-

dommager le substrat, si l'évaporat devient trop chaud. De plus, les matériaux « dégazent » plus ou moins lorsqu'ils s'évaporent, à cause de leur forme oxydée. Cet apport de pression supplémentaire doit être compensé par le système de pompage, il faut donc que le taux d'évaporation ne soit pas trop élevé pour que les pompes puissent suivre cette augmentation de pression. Plus le taux d'évaporation va augmenter, plus l'anisotropie de l'évaporat va être importante. Un fort taux d'évaporation va diminuer le temps nécessaire à l'obtention d'une épaisseur donnée, mais va produire un dépôt moins homogène. En effet, il a été montré que plus le taux d'évaporation est élevé, plus le grain en surface de la couche déposée est important [217]. La vitesse de dépôt maximale conseillée pour le cuivre est par exemple de 50 Å/s pour le cuivre, et de 40 Å/s pour le molybdène [216]. En pratique, la vitesse de dépôt ne dépasse pas quelques angströms par seconde pour obtenir un dépôt aussi homogène que possible, avec parfois plusieurs temps de pause. Pour déposer une épaisseur de 100 nm de matière par exemple, une heure est nécessaire. L'encrassement des pompes est aussi un problème important puisque elles vont aspirer une partie des évaporats métalliques (arrêtés par des filtres).

La détermination précise de l'épaisseur déposée sur les substrats est enfin une étape délicate, puisqu'il est techniquement très difficile d'estimer les erreurs géométriques entre la balance à quartz qui nous sert de référence pendant les dépôts, les pastilles témoins et les échantillons eux-mêmes.

A.3 Incertitudes sur les dépôts métalliques

Durant le dépôt, une balance à quartz est utilisée comme mesure de l'épaisseur de matériau déposé. Son fonctionnement repose sur la fréquence de vibration d'un quartz excité par un signal électrique qui, au fur et à mesure que de la matière s'y dépose, va diminuer. Ce changement de fréquence, connaissant la surface exposée du quartz et la densité du matériau à évaporer, permet de remonter à l'épaisseur déposée. La précision de mesure du quartz en terme d'épaisseur est de l'ordre de l'angström. Un point délicat dans le dispositif est lié à sa géométrie. En effet, comme on peut le remarquer sur le schéma de la figure A.3, le matériau va s'évaporer de manière plus ou moins isotrope dans le demi-espace supérieur. Ainsi, le flux de matière peut être considéré comme radial à partir de la source de chaleur. Par conséquent, l'épaisseur déposée sera homogène à une distance constante de la source. Or dans notre cas, le porte-substrat et nos échantillons sont plans, donc le dépôt n'est pas parfaitement homogène en épaisseur sur l'intégralité d'un même échantillon. Une estimation de l'incertitude de dépôt a été réalisée à l'aide d'une construction géométrique avec le logiciel Geogebra [a], dont un exemple de configuration est représentée en figure A.6. Compte tenu des dimensions mises en jeu et des configurations extrêmes, l'écart d'épaisseur au sein d'un même échantillon varie de 0,5% à 8% selon son écart à l'aplomb de la source. Avec ces mêmes considérations, l'épaisseur mesurée par la balance à quartz sera différente de l'épaisseur réellement déposée sur les échantillons, et dépend de sa position dans la chambre à vide (voir le schéma en figure A.5).

En pratique, on utilise la mesure de la balance à quartz pour avoir une estimation à environ 20% près de l'épaisseur déposée sur le plastique. L'expérience du technicien sur les outils utilisés est, au final, le point principal pour la justesse de l'épaisseur des dépôts. Afin de mesurer plus précisément l'épaisseur réellement déposée sur les échantillons, des pastilles témoins sont disposées sur le porte-substrat au plus proche des échantillons. Ces pastilles sont de fines feuilles métalliques, dont une surface d'aire connue est exposée à l'évaporation dans l'enceinte. En mesurant la différence de masse $m \pm \Delta m$ de la feuille avant le dépôt et après le dépôt, en

a. www.geogebra.org

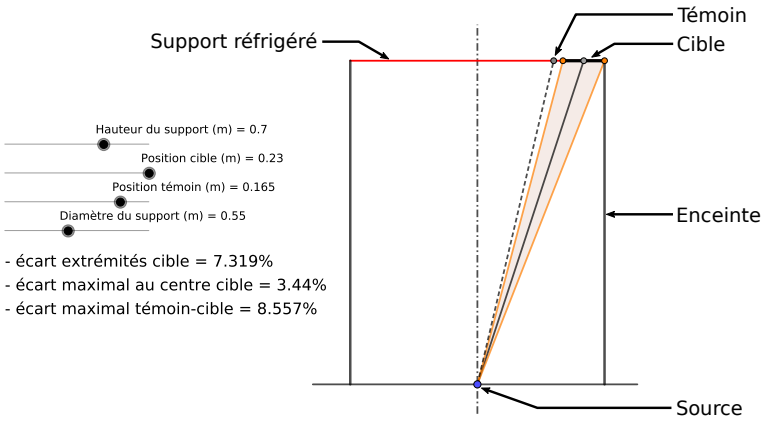

FIG. A.6 – Schéma pour l'estimation des écarts mis en jeu sur les dépôts métalliques en fonction de la configuration géométrique. Les écarts d'épaisseur du dépôt estimés d'après la configuration géométrique définie par la distance du support à la source d'évaporat et la position de l'échantillon sont calculés et affichés à gauche du schéma. Construction réalisée avec le logiciel GEOGEBRA.

connaissant la densité ρ du matériau déposé et l'aire $\mathcal{A} \pm \Delta\mathcal{A}$ de la pastille (cercle de diamètre 10,0 ± 0,1 mm), on peut remonter à l'épaisseur e de matériau déposée sur la pastille et son incertitude Δe selon les équations (A.1). On suppose pour cela que la densité ρ du dépôt est celle du solide, qui peut en réalité être légèrement inférieure lors d'un dépôt par évaporation. Dans notre situation, la masse déposée étant maîtrisée, la spectroscopie XANES sondera au final la même quantité de matière même si la densité est légèrement plus faible. Les mesures de masses étant précises au microgramme grâce à une balance de précision, l'incertitude de mesure sur l'épaisseur est de l'ordre de quelques nanomètres en fonction du matériau utilisé.

$$\mathrm{e} = \frac{\mathrm{m}}{\rho\mathcal{A}} \tag{A.1a}$$

$$\Delta\mathrm{e} = \frac{\Delta\mathrm{m}}{\rho\mathcal{A}} + \frac{\mathrm{m}\Delta\mathcal{A}}{\rho\mathcal{A}^2} \tag{A.1b}$$

Par exemple, à la fin d'une série de dépôts de molybdène (ρ = 10,22 g/cm^3) on mesure une différence de masse de la pastille témoin m = [55 ± 1] μg. Sachant que l'aire de la pastille est $\mathcal{A}$ = [0,79 ± 0,02] cm^2, on en déduit une épaisseur de molybdène déposée sur la pastille e = [68 ± 3] nm, correspondant à une incertitude relative de 3%. Au final, on retiendra donc une incertitude totale d'environ 10% sur l'épaisseur des dépôts vis à vis de la contribution géométrique et de la mesure d'épaisseur avec la pastille témoin.

Annexe B

Effet du filtrage numérique sur les données expérimentales par analyse statistique d'images synthétiques

« *Les mathématiciens manipulent parfois les grands nombres, mais jamais pour ce qui est de leurs revenus... Je présume que vous êtes mathématicien.* »

Isaac Asimov, Le Cycle de Fondation, tome 6.

B.1 Programme numérique de création d'image synthétiques « Genisix » 188
B.1.1 Principe de fonctionnement 188
B.1.2 Définition du signal utile 188
B.1.3 Génération du bruit 189
B.2 Application à l'étude des effets de filtres numériques sur un spectre XANES expérimental 194
B.2.1 Les filtres médian et gaussien 194
B.2.2 Effets des filtres numériques sur les spectres XANES 195
B.3 Évolutions envisagées 196

B.1 Programme numérique de création d'image synthétiques « Genisix »

Genisix (pour GÉNérateur d'Images Synthétiques pour la spectroscopIe X), est un programme écrit en python 3.7. Ce programme permet la création d'images synthétiques ressemblant aux images expérimentales désirées. Il permet un contrôle fin de nombreux paramètres liés aux images issues de caméra CCD (bruit, statistique, fluctuation tir à tir, profil spectral du signal, etc.) pour, notamment, étudier l'effet des filtres numériques sur un signal connu.

B.1.1 Principe de fonctionnement

L'utilisateur doit définir les dimensions de l'image 2D (X = spectral, Y = spatial) en pixels et le nombre d'images par série (Z = empilement 3D). Il définit également l'intensité de référence du signal (en ADU), et le nombre de séries à simuler. Le programme initialise alors toutes les images par des tableaux de dimensions (X,Y). Chaque position dans le tableau représente un pixel de notre image synthétique qui est caractérisée par une valeur entière (ADU). Chaque image est ainsi initialisée à zéro au début du programme (fig. B.1.1).

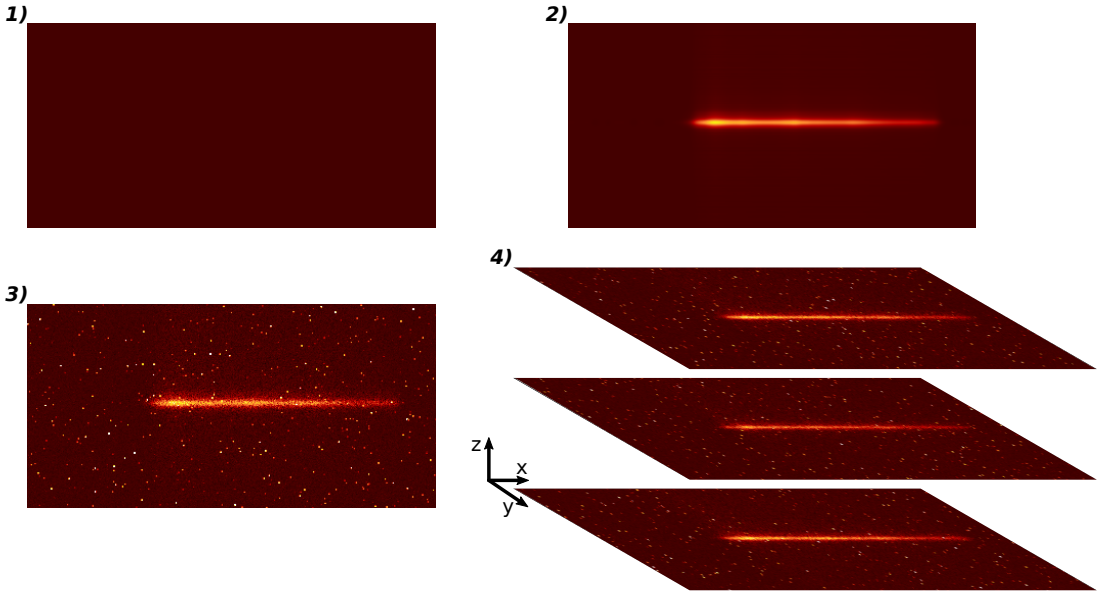

Fig. B.1 – Synoptique décrivant les étapes de création d'une image synthétique par Genisix. **1)** Une image vide (valeur des pixels fixée à 0) de la taille des images expérimentales est générée. **2)** Le signal utile utilisant les profils moyens spatial et spectral des expériences ainsi que le niveau de signal expérimental est ajouté à l'image 1). **3)** Le bruit expérimental est ajouté à l'image 2). Il est constitué de trois composantes : le bruit électronique de la caméra, un bruit statistique lié à la statistique de comptage des photons, et les points chauds provoqués par les photons X durs. **3)** Les étapes 1) à 3) sont répétées un certain nombre de fois pour simuler l'accumulation de plusieurs images expérimentales.

B.1.2 Définition du signal utile

La première étape de construction des images est l'ajout du signal X utile sur le fond vierge. Pour le définir, un profil spectral est renseigné en utilisant un tableau directement dans le code ou via un fichier d'entrée contenant le profil spectral où la colonne 1 est la position (en pixel) et la colonne 2 l'intensité du spectre (normalisée à 1). En pratique, les coupes du signal expérimental sont étudiées pour obtenir un profil utilisable directement, ou pour créer un signal

approché comme représenté sur la figure B.2a.

Le profil spatial peut être généré de deux façons. La première consiste à définir la taille du signal utile dans la dimension spatiale, ainsi que la position du signal (par défaut au centre de l'image). Une convolution du signal (carré jusqu'alors) par une fonction gaussienne d'écart-type réglable est appliquée dans la dimension spatiale pour élargir le signal de manière plus « naturelle ». La deuxième possibilité est d'utiliser un fichier d'entrée contenant un tableau définissant le profil spatial du signal utile. Cela peut être un profil gaussien de paramètres réglables, ou un profil spatial expérimental comme celui représenté en figure B.2b.

Il est également possible de renseigner dans un fichier d'entrée la distribution statistique du maximum du spectre pour simuler la fluctuation tir à tir du signal (optionnel). Le signal utile final est alors ajouté au fond vide (fig. B.1.2).

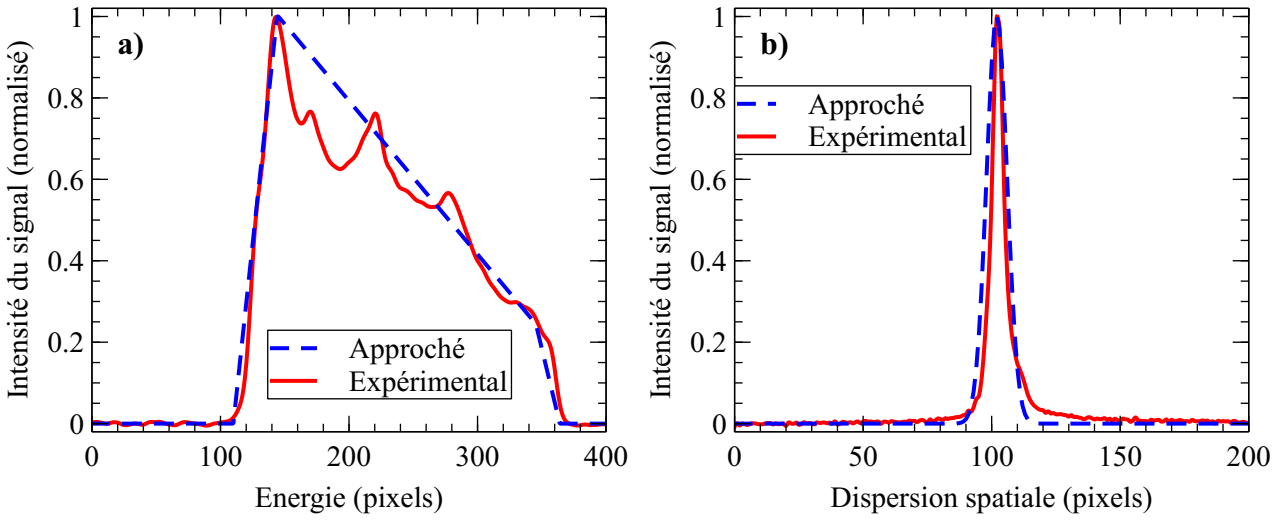

FIG. B.2 – **a)** Profils spectraux approché (traits tirés bleus) et expérimental (trait plein rouge) du signal. **b)** Profils spatiaux approché modélisé par une fonction gaussienne (traits tirés bleus) et expérimental (trait plein rouge). Les profils expérimentaux sont issus des données associées au résultats du chapitre 2, moyennées sur plusieurs milliers de tirs et lissées.

B.1.3 Génération du bruit

La génération du bruit est la partie fondamentale de ce programme, puisque c'est pour le réduire que l'on souhaite appliquer des filtres sur les images. Trois types de bruits sont pris en compte ici : le bruit de fond électronique de la caméra, le bruit lié à l'erreur statistique de comptage des photons, et des « points chauds », dus à l'interaction de particules énergétiques sur la caméra (photons X durs, particules chargées, etc.).

La première étape de l'implémentation du bruit est l'ajout de l'erreur statistique du signal utile. Celle-ci est simplement due à l'erreur statistique commise lors du comptage des photons sur la caméra : pour N photons détectés, l'erreur commise sur le comptage est $\sqrt{N}$ caractéristique d'une distribution de Poisson (détection de N évènements indépendants). Le programme remplace donc, pixel par pixel, la valeur initiale N_i des pixels sur l'image par une valeur N_r aléatoire suivant la distribution de Poisson caractéristique des N_i évènements indépendants.

Le nombre de photons est ensuite transformé en ADU en utilisant le terme $G \times \Delta E_{Si}/E_{ph}$ de l'équation (2.10) (voir chapitre 2) pour intégrer les prochaines composantes du bruit qui sont définies en ADU.

$$N_{ph/eV} = N_{ADU/pix} \times \frac{G \times \Delta E_{Si}}{E_{ph}} \times \frac{\partial pix}{\partial eV} \tag{2.10}$$

Le bruit de fond des images 2D peut ensuite être défini de deux façons dans le programme.

La première est une distribution statistique gaussienne, de valeur moyenne (supposée uniforme sur toute l'image) et d'écart-type réglables.

La deuxième est une distribution statistique donnée dans un fichier d'entrée, contenant une colonne définissant les valeurs possibles du bruit en ADU, et une colonne définissant la population rencontrée avec cette valeur. Le programme va ensuite traduire la deuxième colonne en terme de probabilité d'occurrence pour générer le bruit. Ce format de fichier est celui donné par le logiciel ImageJ lors de l'étude de la distribution des valeurs composant une image. Cette méthode est la plus adaptée pour générer un bruit le plus « physique » possible, elle a été utilisé pour la suite l'étude. Sur la figure B.3 est représentée la distribution statistique du bruit relevée sur 2700 tirs de référence lors de la campagne expérimentale. Deux composantes sont incluses dans cette distribution. La première est le bruit électronique, caractérisé par une fonction gaussienne autour d'une valeur moyenne proche de zéro. La deuxième qui nous pose le plus de problèmes, concerne les « points chauds » sur l'image, caractérisés par de fortes intensités très localisées pouvant couvrir quelques pixels de largeur, voire laisser de longues traînées sur l'image (voir plus loin sur la figure B.6b).

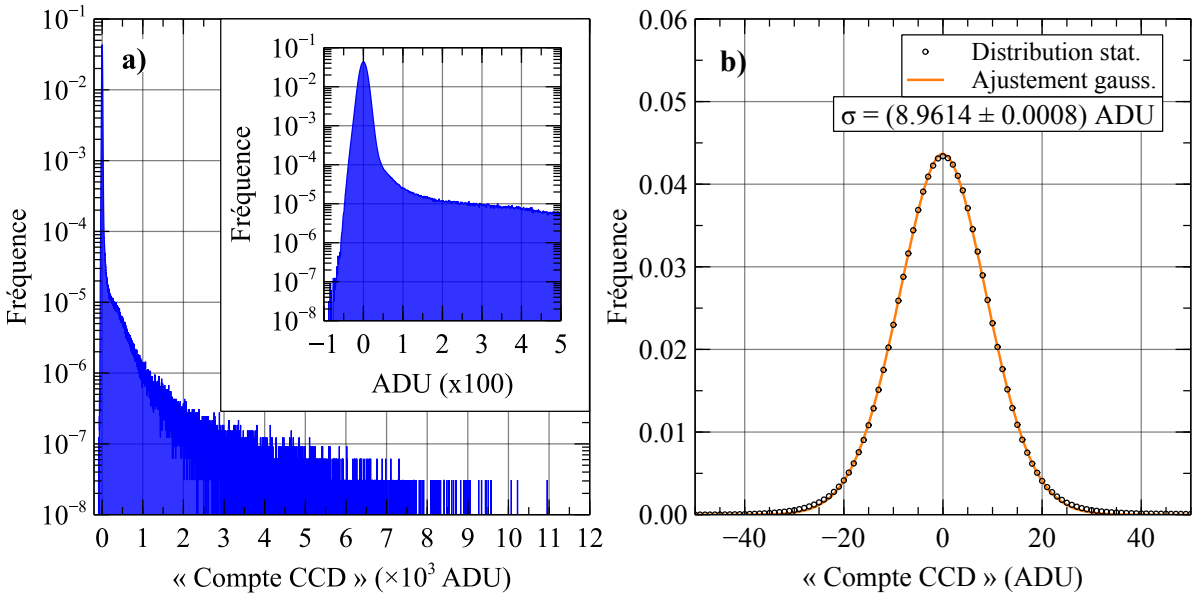

Fig. B.3 – **a)** Distribution statistique du bruit sur la caméra CCD, relevée sur 2700 tirs de référence représentée en échelle logarithmique pour l'axe des ordonnées. Un agrandissement autour de zéro est représenté dans l'encart. **b)** Même distribution statistique en échelle linéaire avec un ajustement gaussien des données.

Á partir de cette distribution, le programme va alors générer un masque (une nouvelle image) contenant uniquement le bruit. L'inconvénient majeur de ce masque concerne les points chauds composant le bruit, qui ne sont représentés pour le moment que sur 1 pixel chacun. En réalité la charge électrique collectée localement sur la caméra peut s'étendre sur plusieurs pixels voisins, suivant l'énergie du photon incident (ou de la particule), du lieu d'impact du photon sur le pixel, *etc.* Cela a été étudié notamment par Fourment *et al.* en 2009 [218]. Dans notre cas, un modèle très simple a été considéré pour tenir compte de l'étalement du signal des points

chauds. L'objectif n'est actuellement pas de rendre compte de ce qui se passe physiquement mais à simplement « imiter » grossièrement l'étalement des points chauds comme sur les images expérimentales. Un schéma illustratif pour le modèle qui va suivre est représenté sur la figure B.4.

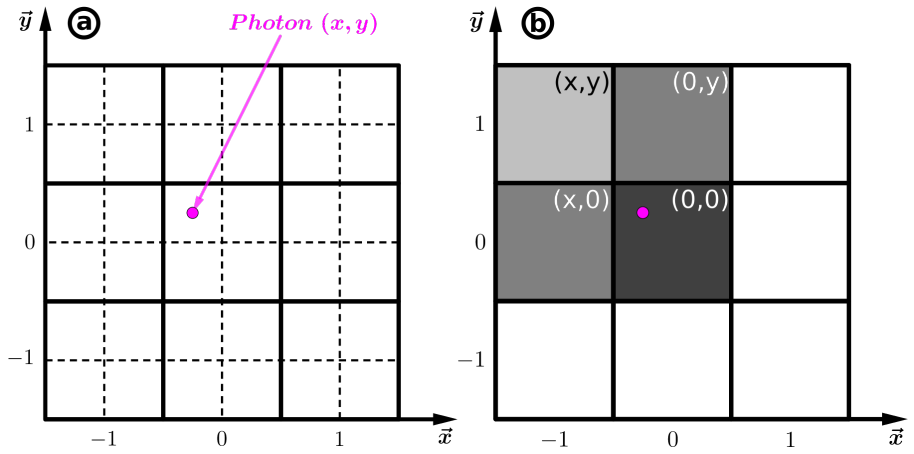

Fig. B.4 – Schémas illustratifs du modèle utilisé dans Genisix pour imiter l'étalement du signal au niveau des points chauds sur les images. ⓐ Chaque pixel est de dimension (1×1). Un seul photon X dur interagit en (x,y) avec le pixel centré en (0,0), et va provoquer une accumulation de charge au niveau du pixel impacté et de ses voisins. Dans ce modèle, tous les voisins ne sont pas impliqués dans le processus, mais uniquement les trois qui en sont les plus proches. ⓑ Les trois pixels les plus proches de l'impact et le pixel directement impacté vont alors se partager la charge totale créée, tenant compte d'une pondération suivant la proximité de l'impact avec chaque pixel. Plus de détails sont donnés dans le texte.

Tout d'abord, un pixel est considéré comme un point chaud si sa valeur dépasse un certain seuil. En analysant la distribution du bruit de la figure B.3, un seuil à 100 ADU a été choisi, valeur en dehors de la gamme du bruit électronique de la caméra (100 ADU $\sim 11\sigma$ de l'ajustement sur la figure B.3b) et dans la limite supérieure de la valeur du signal utile expérimental du chapitre 2. Considérons maintenant un pixel centré en (0,0) sur une grille et ses huit plus proches voisins. Un seul photon X interagit avec ce pixel central. Ce photon est suffisamment énergétique pour induire un étalement du signal sur la caméra. L'interaction de plusieurs photons durant le temps d'acquisition de la caméra, ou l'interaction d'une particule chargée (électron, rayon cosmique, etc.) qui peuvent laisser des traînées caractéristiques sur les images ne sont en revanche pas modélisées dans la version actuelle du programme [a]. On repère la position à laquelle l'interaction se produit par ses coordonnées dans le plan (x,y) comme représenté sur la figure B.4a. Le photon ne pouvant interagir qu'avec le pixel central, il doit respecter la condition (x,y) $\in ([-1/2\ ;\ 1/2], [-1/2\ ;\ 1/2])$. La position (x,y) est aléatoire et équiprobable dans ces intervalles.

Les trois pixels plus proches voisins de l'impact vont ensuite recevoir un signal supplémentaire, suivant une pondération liée à la proximité de l'impact à chaque pixel (figure B.4b). Chaque pixel mis en jeu ici est identifié par rapport à son lien de voisinage au pixel central noté c : x pour le voisin direct selon l'axe x, y pour le voisin direct selon l'axe y, et xy pour le voisin diagonal. On distingue la pondération P_x suivant l'axe x de la pondération P_y suivant l'axe y. Les pondérations sont calculées selon l'équation très simple suivante : $P_u = 1-|u|$, avec

a. Au 25 mars 2022

$u \in \{x,y\}$. Cette équation traduit deux situations extrêmes. Si le photon interagit exactement au centre du pixel $(x,y) = (0,0)$, les pixels voisins ne recevront aucune charge supplémentaire. Si le photon interagit exactement au milieu de la frontière entre deux pixels, par exemple $(x,y) = (1/2,0)$, les deux pixels recevront la même charge l'un et l'autre. En considérant une intensité totale I_0 à répartir entre les 4 pixels, les intensités de chaque pixel considéré sont alors définies par les équations B.1 :

$$I_c = I_0 \times P_x P_y \tag{B.1a}$$
$$I_x = I_0 \times (1 - P_x) P_y \tag{B.1b}$$
$$I_y = I_0 \times P_x (1 - P_y) \tag{B.1c}$$
$$I_{xy} = I_0 \times (1 - P_x)(1 - P_y) \tag{B.1d}$$

La somme des pondérations $(1-P_x)(1-P_y) + P_x(1-P_y) + (1-P_x)P_y + P_xP_y = 1$ conserve bien l'intensité totale $I_c + I_x + I_y + I_{xy} = I_0$. En revanche dans notre cas, l'intensité initiale du pixel central devant être conservée, on impose le facteur I_c/I_0 à tous les pixels pour éviter une sous-estimation de l'intensité des points chauds. En effet cette valeur est issue de l'analyse statistique du bruit et correspond donc à une valeur physique attendue de pixel. Les intensités de tous les pixels dans les équations précédentes sont alors divisées par P_xP_y. Sans cette opération, la valeur du pixel central qui correspond à une valeur physique réelle sera artificiellement diminuée.

Le programme applique ce traitement sur le masque du bruit à chaque pixel respectant le seuil fixé au départ. Ensuite, ce masque est ajouté au signal utile pour obtenir l'image finale synthétique du signal X (fig. B.1.3). Il suffit de réitérer ce processus autant de fois que nécessaire pour réaliser des « empilements » d'images comme dans la routine d'acquisition expérimentale (fig. B.1.4).

Pour simuler le passage du faisceau X au travers d'une cible donnée (images « froides »), la transmission est prise en compte grâce à un spectre XANES froid produit au CELIA en 2016 par Noémie Jourdain et Fabien Dorchies sur une cible de cuivre non chauffée de 80 nm d'épaisseur (issu de [73], fig. 4.13). Pour passer à la transmission T à partir du spectre XANES (absorption A), il suffit d'appliquer la relation $T = e^{-A}$, le spectre XANES utilisé est représenté en figure B.5a. Les données ne commençant qu'à 910 eV en énergie (correspondant environ au pixel 110), elles ont été étendues jusqu'à 874.7 eV (pixel 0) en utilisant une distribution normale basée sur la valeur moyenne et l'écart type des données expérimentales dans la plage de 920 eV à 925 eV. Comme ce spectre est normalisé, les valeurs de transmission absolues pour une épaisseur de cuivre donnée sont calculées grâce aux coefficients de la base de données du CXRO [b]. L'échelle d'énergie en pixels est ensuite transformée en énergie grâce à l'équation d'étalonnage spectral expérimental (2.9).

$$E(\mathrm{eV}) = E_0 + A \times \mathrm{pix} \tag{2.9}$$

La nouvelle échelle en pixels est réinterpolée linéairement pour correspondre à la grille de pixel de l'image de synthèse. Les images correspondant au passage au travers de la cible sont générées de la même manière que les images de référence décrite précédemment, la transmission étant prise en compte lors de la création de l'image du signal utile représentée en figure B.1.2. Une image « froide » synthétique est donnée en exemple sur la figure B.5c, à comparer avec une image synthétique de référence en figure B.5b.

b. https://henke.lbl.gov/optical_constants.html

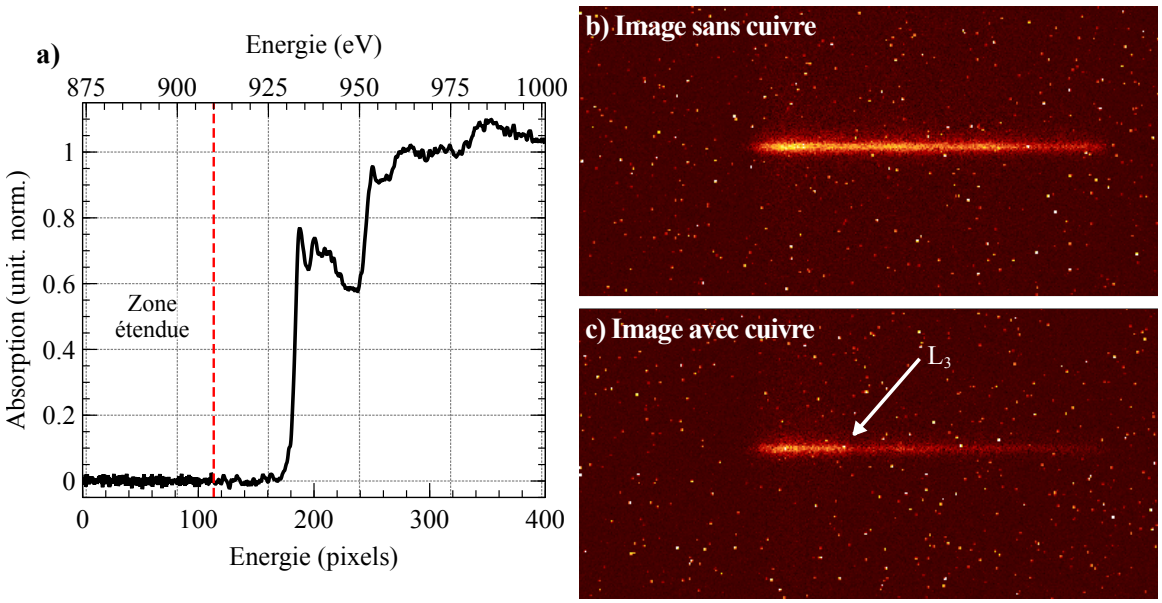

FIG. B.5 – **a)** Spectre XANES expérimental normalisé issu des données de [73] fig. 4.13, obtenues au CELIA en 2016 par Noémie Jourdain et Fabien Dorchies sur une épaisseur de cuivre non chauffé de 80 nm. Les données ont été étendues de 910 eV à 874.7 eV (le zéro de la grille de pixels) en utilisant la distribution statistique des données expérimentales dans la plage 920 eV à 925 eV. **b)** Exemple d'image synthétique de référence (sans cuivre). **c)** Exemple d'image synthétique correspondant au passage d'une impulsion de rayons X au travers de 100 nm de cuivre froid utilisant le spectre a) et les données d'absorption du CXRO.

Une image synthétique créée par GENISIX est représentée sur la figure B.6a, mis en comparaison avec une image obtenue expérimentalement en figure B.6b. Sur l'image expérimentale, les traînées caractéristiques du passage de particules chargées (coins inférieur gauche et inférieur droit) non modélisées par GENISIX sont remarquables. Le signal expérimental est aussi déformé à cause du cristal utilisé dont la surface peut comporter des défauts. La dispersion spatiale du signal est aussi différente, mais cela n'influence pas de manière significative les résultats qui vont suivre. En effet, on analyse les signaux en réalisant des coupes sur une large zone autour du signal pour s'affranchir de cette dispersion comme défini au chapitre 2.

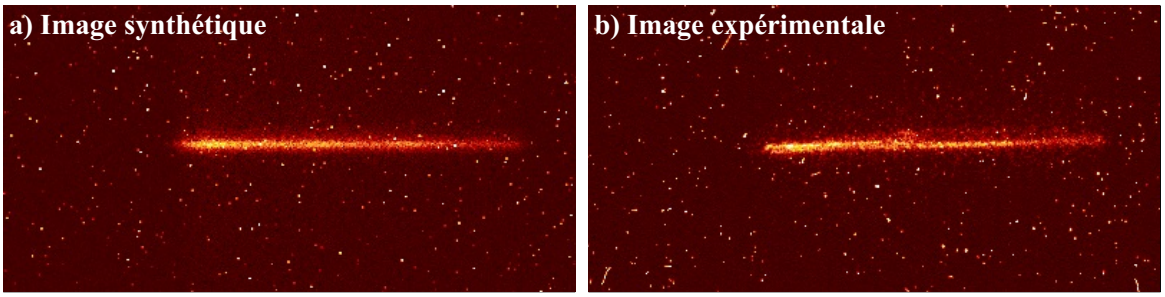

FIG. B.6 – **a)** Image synthétique de référence créée par GENISIX. **b)** Exemple d'image expérimentale (tir de référence).

B.2 Application à l'étude des effets de filtres numériques sur un spectre XANES expérimental

Afin d'évaluer les effets des différents filtres numériques appliqués aux données brutes sur les spectres XANES produits, une étude a été réalisée pour estimer quantitativement l'effet de chaque filtre numérique utilisé sur un spectre XANES expérimental de référence en termes de réduction des points chauds, lissage du bruit statistique, mais aussi de détérioration du signal. Le spectre expérimental a été utilisé pour produire plusieurs images synthétiques correspondant à un passage au travers d'une cible de cuivre de 100 nm d'épaisseur, prise en compte en utilisant les données d'absorption du CXRO. Une fois les images produites, il ne reste plus qu'à les analyser de la même manière que les images expérimentales comme décrit dans le chapitre 2 pour évaluer la réduction des différentes sources de bruit ainsi que les dégradations apportées par les filtres numériques sur le spectre d'origine.

B.2.1 Les filtres médian et gaussien

Filtre médian

Un filtre médian est un filtre statistique qui va remplacer la valeur d'une cellule par la valeur médiane de son voisinage. Dans l'exemple de la figure B.7, le même pixel sur cinq images successives est considéré. Le pixel de l'image n a été frappé par un photon X dur (évènement peu probable sur deux images successives) et possède une valeur très élevée en comparaison des autres images. Un filtre médian est appliqué sur les cinq images, la valeur du pixel de l'image n (1236) est remplacée par la valeur médiane des pixels i des cinq images (3). Il est à noter que la taille du filtre médian doit, par définition, être un nombre impair. De plus, l'application d'un tel filtre permet certes de se débarrasser des valeurs extrêmes d'un jeu de données, mais ne conserve pas l'intégrale du signal. Dans notre cas, les points chauds s'étalent sur plusieurs pixels sur une même image, donc l'application d'un filtre médian d'une taille donnée au sein d'une même image serait moins efficace que le filtre de même taille dans la direction de l'empilement.

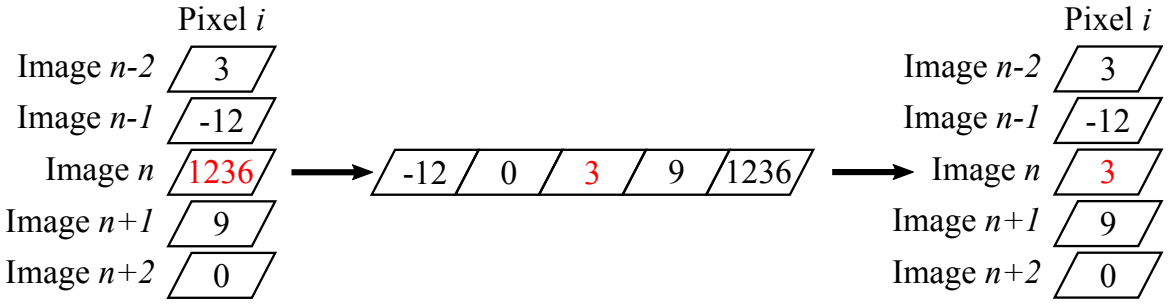

Fig. B.7 – Principe de fonctionnement d'un filtre médian. La valeur centrale du tableau initial est remplacée par la valeur médiane de son voisinage (lui compris).

Filtre gaussien

Un filtre gaussien numérique est simplement la convolution d'un tableau de valeurs par une loi normale d'écart-type donné. Pour chaque cellule, une nouvelle valeur est calculée en pondérant la valeur des cellules voisines par la valeur de la fonction normale à la position de la cellule voisine. La convolution se fait par une fonction normalisée, donc conserve l'intégrale du signal dans la zone d'application du filtre tout en lissant les fluctuations.

B.2.2 Effets des filtres numériques sur les spectres XANES

Tout d'abord, on s'assure que le spectre obtenu en utilisant un signal « infiniment » intense (défini numériquement à 10^9 photons/eV/tir maximum) et sans traitement numérique est identique au signal de référence, comme constaté sur la figure B.8. Cela signifie que ce signal est bien plus grand que les points chauds, le bruit de la caméra CCD ou l'erreur liée à statistique de comptage des photons ($1/\sqrt{10^9} \approx 0{,}003\%$).

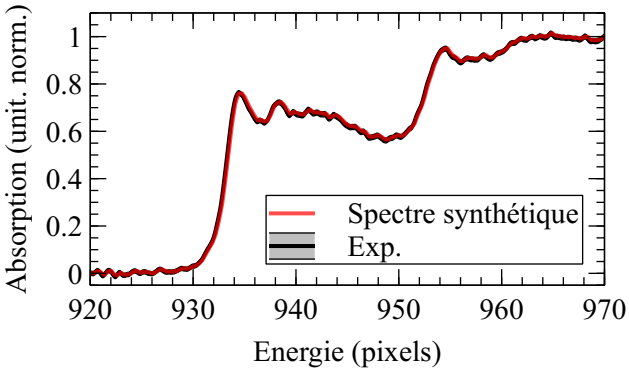

Fig. B.8 – Spectre XANES issu de deux séries synthétiques (de référence, et avec échantillon) de 100 images chacune correspondant à un flux X « infini » (courbe rouge), et spectre XANES expérimental de référence issu de la thèse de N. Jourdain [73] (courbe noire).

Ensuite, deux séries similaires aux séries expérimentales sont créées : une série de référence, et une simulant le passage d'une impulsion X au travers d'une cible de cuivre froid de 100 nm d'épaisseur. Chaque série est composée de 100 images. L'intensité du signal a été définie pour atteindre le même niveau qu'au meilleur de l'expérience, à savoir 80 photons/eV/tir au seuil d'absorption $L_3 = 932{,}5$ eV du cuivre. Les profils spatial et temporel correspondent aux coupes expérimentales de la figure B.2.

L'avantage principal apporté par Genisix est d'avoir pu tester toutes les combinaisons de tailles de filtres possibles, jusqu'à une taille maximale (x,y,z) — (spectral, spatial, empilement) — de (5,1,19) pour le filtre médian et un écart-type de (5,0,0) pour le filtre gaussien. Aucun des deux filtres n'a été appliqué dans la direction spatiale (y), car les images sont intégrées selon cette direction durant l'analyse pour améliorer la statistique de comptage des photons. Seuls quelques spectres pertinents issus d'images synthétiques sont représentés sur la figure B.9 en même temps que le spectre expérimental de référence. Ces spectres correspondent chacun à une série de 100 images sans cuivre et une série de 100 images avec absorption par 100 nm de cuivre.

Sur la figure B.9.a, l'effet du filtre médian selon la direction de l'empilement des images (z) est mis en avant. On constate que les données brutes sont très bruitées et de manière assez hétérogène, le bruit est ici dominé par les points chauds. L'application d'un filtre médian de taille minimale (3 pixels) élimine une très grande partie des fluctuations visibles sur le spectre brut : les points chauds étant très localisés et restant des évènement rares d'une image à l'autre, ils sont rapidement éliminés par un filtre appliqué dans la direction de l'empilement. Il apparaît qu'au delà d'un filtre médian glissant sur 5 images, la quasi-totalité des points chauds sur chaque image disparaît. Compte tenu du bruit expérimental, il a donc été choisi d'appliquer un premier filtre médian glissant sur 5 images par série.

Ensuite, l'effet du filtre gaussien sur le spectre ayant subi un filtrage médian sur 5 images est étudié (figure B.9b). Un filtre gaussien d'écart-type minimal de 1 pixel contribue fortement

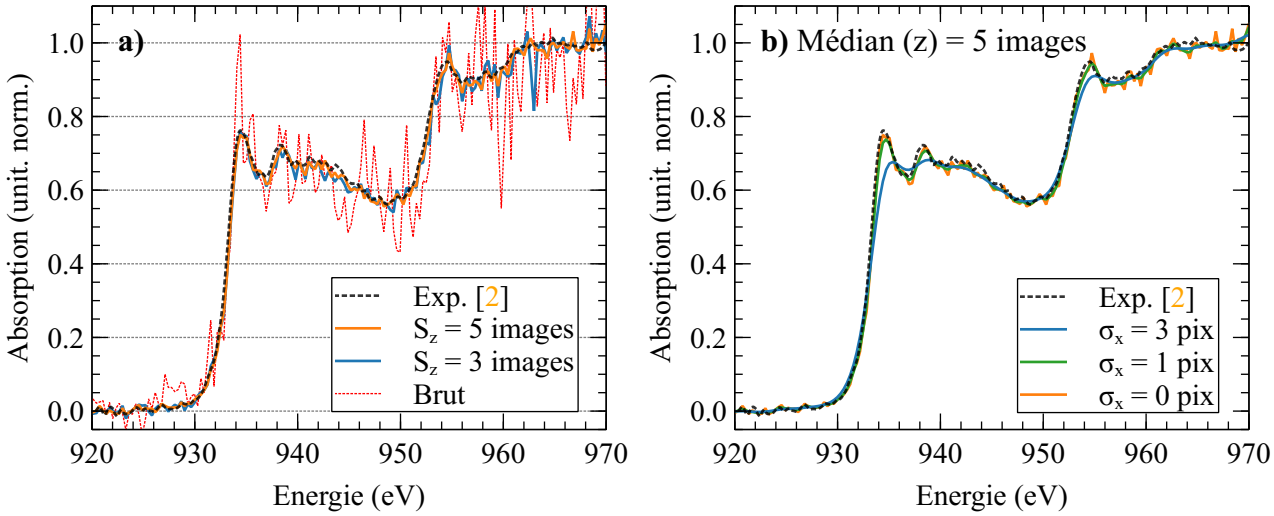

FIG. B.9 – Spectres XANES issus d'images synthétiques, correspondant à une série de 100 images de référence et une série de 100 images avec absorption par 100 nm de cuivre. Le spectre XANES expérimental utilisé comme référence est représenté en traits pointillés noirs sur chaque graphique. Une sélection de différents filtres médians (**a**) et gaussien (**b**) est présentée. Sur la figure **b**, un filtre médian de 5 pixels est appliqué dans la direction de l'empilement des images (z) avant l'application du filtre gaussien. Chaque image utilise les profils spatial et spectral issus de l'étude d'images expérimentales comme défini plus haut, avec un flux de 80 photons/eV/tir au niveau du flanc L_3 = 932,5 eV.

à réduire le bruit issu des fluctuations statistiques du spectre. En revanche, la convolution par un fonction gaussienne va élargir les fronts abrupts comme on le remarque avec l'adoucissement du flanc L_3 dans notre cas. De plus, les modulations post-seuil visibles sur le spectre expérimental tendent à disparaître à mesure que la taille du filtre gaussien augmente. Pour un filtre d'écart-type 3 pixels (≈1 eV) correspondant à une largeur à mi-hauteur de la distribution gaussienne d'environ 2,3 eV, ces modulations ont quasiment disparu suite au lissage du spectre. Un filtre gaussien d'écart-type 1 pixel correspond à une convolution par une fonction gaussienne de largeur à mi-hauteur égale à 0,75 eV, ce qui inférieure à la résolution spectrale expérimentale de 1 eV atteinte dans le chapitre 2. Cette valeur de 1 pixel est donc retenue pour traiter les images expérimentales dans la routine d'analyse.

En résumé, deux filtres sont appliqués pour traiter les données, la combinaison retenue est la suivante :

- un filtre médian glissant sur cinq images selon l'empilement ;
- un filtre gaussien de un pixel d'écart-type (soit 0,75 eV FWHM) selon la dimension spectrale.

B.3 Évolutions envisagées

L'utilisation du programme présenté dans cette annexe pourrait être d'une grande aide pour la préparation des expériences de spectroscopie XANES futures, notamment pour définir une accumulation de tirs satisfaisante du point de vue statistique. Des pistes de développements et d'études de bruit complémentaires sont envisagées.

Tout d'abord, une étude sur l'effet de chaque filtre sur chaque composante de bruit de manière indépendante (points chauds, bruit statistique, bruit électronique systématique) est intéressante et sera menée dans le futur. De plus, une étude similaire pourra être menée dans le cas ou le signal est faible, de l'ordre du niveau du bruit.

Une amélioration de la modélisation des points chauds est également envisageable, bien que cela demande une étude instrumentale approfondie pour modéliser de façon réaliste l'interaction d'un photon X avec un pixel de la caméra et son influence sur les pixels voisins.

La possibilité de générer un très grand nombre d'images synthétiques en peu de temps avec un ordinateur moyen (400 images de (400×200) pixels en une minute) peut également mener à une adaptation de ce programme dans le domaine de l'apprentissage profond (*deep learning*) pour la prédiction de l'effet des filtres numériques sur les données expérimentales. Cela pourrait permettre de systématiser et de simplifier le processus d'optimisation de ces filtres lors de l'analyse de données expérimentales. En effet, dans le cas de l'étude décrite dans cette annexe, plus de 500 combinaisons différentes de filtres numériques ont été testées, ce qui a demandé beaucoup de temps d'analyse.

Bibliographie

[1] F. Graziani, M. Desjarlais, R. Redmer et S. Trickey : *Frontiers and Challenges in Warm Dense Matter*. 2014. — Cité en page 1.

[2] S. Ichimaru : Strongly coupled plasmas : high-density classical plasmas and degenerate electron liquids. *Rev. Mod. Phys.*, 54(4):1017–1059, 1982. — Cité en page 1.

[3] T. Guillot : Interiors of Giant Planets Inside and Outside the Solar System. *Science*, 286(5437):72–77, 1999. — Cité en page 1.

[4] E. G. Gamaly, A. Vailionis, V. Mizeikis, W. Yang, A. V. Rode et S. Juodkazis : Warm dense matter at the bench-top : Fs-laser-induced confined micro-explosion. *High Energy Density Physics*, 8(1):13–17, 2012. — Cité en pages 1 et 50.

[5] S. B. Hansen, E. C. Harding, P. F. Knapp, M. R. Gomez, T. Nagayama et J. E. Bailey : Fluorescence and absorption spectroscopy for warm dense matter studies and ICF plasma diagnostics. *Physics of Plasmas*, 25(5):056301, 2018. — Cité en page 1.

[6] T. Sasaki, T. Takahashi, T. Ohuchi, Y. Kawaguchi, K. Takahashi et al. : Evaluation of Transport Properties in Warm Dense Matter Generated by Pulsed-power Discharge for Nuclear Fusion Systems. *The Fourth International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems, INES-4*, 71:261–267, 2015. — Cité en page 1.

[7] D. H. Kalantar, R. W. Lee et J. D. Molitoris : Warm Dense Matter : An Overview. Rap. tech., United States, 2004. — Cité en pages 3 et 4.

[8] N. Jourdain, V. Recoules, L. Lecherbourg, P. Renaudin et F. Dorchies : Understanding XANES spectra of two-temperature warm dense copper using ab initio simulations. *Phys. Rev. B*, 101(12):125127, 2020. — Cité en pages 2, 7, 9, 36, 43, 44, 45, 51, 71, 76, 77, 92, 117, et 171.

[9] B. I. Cho, K. Engelhorn, A. A. Correa, T. Ogitsu, C. P. Weber et al. : Electronic Structure of Warm Dense Copper Studied by Ultrafast X-Ray Absorption Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 106(16):167601, 2011. — Cité en pages 2, 6, 7, 15, 26, 44, 50, 87, 88, et 122.

[10] N. Sanchez, R. Gustavsen, L. L. Gibson et D. Hooks : Gas gun experiments to measure the shock compression behavior of high performance propellant (HPP). *AIP Conference Proceedings*, 1426(1):579–582, 2012. — Cité en page 3.

[11] M. K. Matzen, M. A. Sweeney, R. G. Adams, J. R. Asay, J. E. Bailey et al. : Pulsed-power-driven high energy density physics and inertial confinement fusion research. *Physics of Plasmas*, 12(5):055503, 2005. — Cité en page 3.

[12] P. K. Patel, A. J. Mackinnon, M. H. Key, T. E. Cowan, M. E. Foord et al. : Isochoric Heating of Solid-Density Matter with an Ultrafast Proton Beam. *Phys. Rev. Lett.*, 91(12):125004, 2003. — Cité en page 4.

[13] A. Mančić, A. Lévy, M. Harmand, M. Nakatsutsumi, P. Antici et al. : Picosecond Short-Range Disordering in Isochorically Heated Aluminum at Solid Density. *Physical Review Letters*, 104(3):035002, 2010. — Cité en pages 4 et 122.

[14] C. McGuffey, J. Kim, M. S. Wei, P. M. Nilson, S. N. Chen et al. : Focussing Protons from a Kilojoule Laser for Intense Beam Heating using Proximal Target Structures. *Scientific Reports*, 10(1):9415, 2020. — Cité en page 4.

[15] A. S. J. Méndez, H. Marquardt, R. J. Husband, I. Schwark, J. Mainberger et al. : A resistively-heated dynamic diamond anvil cell (RHdDAC) for fast compression x-ray diffraction experiments at high temperatures. *Review of Scientific Instruments*, 91(7):073906, 2020. — Cité en page 4.

[16] A. H. Clauer, J. H. Holbrook et B. P. Fairand : Effects of Laser Induced Shock Waves on Metals. *In* M. A. Meyers et L. E. Murr, éds : *Shock Waves and High-Strain-Rate Phenomena in Metals : Concepts and Applications*, p. 675–702. Springer US, Boston, MA, 1981. — Cité en page 4.

[17] T. Ma, T. Döppner, R. W. Falcone, L. Fletcher, C. Fortmann et al. : X-Ray Scattering Measurements of Strong Ion-Ion Correlations in Shock-Compressed Aluminum. *Phys. Rev. Lett.*, 110(6):065001, 2013. — Cité en page 4.

[18] C. M. Pépin, R. Torchio, F. Occelli, E. Lescoute, O. Mathon et al. : White-line evolution in shocked solid Ta evidenced by synchrotron x-ray absorption spectroscopy. *Physical Review B*, 102(14):144102, 2020. — Cité en page 4.

[19] A. Denoeud, A. Benuzzi-Mounaix, A. Ravasio, F. Dorchies, P. M. Leguay et al. : Metallization of Warm Dense SiO2 Studied by XANES Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 113(11):116404, 2014. — Cité en pages 4, 6, 27, 35, 50, et 175.

[20] B. I. Cho, T. Ogitsu, K. Engelhorn, A. A. Correa, Y. Ping et al. : Measurement of Electron-Ion Relaxation in Warm Dense Copper. *Scientific Reports*, 6:18843, 2016. — Cité en pages 4, 6, 7, 15, 19, 20, 35, 36, 44, 80, 87, et 122.

[21] L. B. Da Silva, P. Celliers, G. W. Collins, K. S. Budil, N. C. Holmes et al. : Absolute Equation of State Measurements on Shocked Liquid Deuterium up to 200 GPa (2 Mbar). *Phys. Rev. Lett.*, 78(3):483–486, 1997. — Cité en page 4.

[22] N. Jourdain, L. Lecherbourg, V. Recoules, P. Renaudin et F. Dorchies : Electron-ion thermal equilibration dynamics in femtosecond heated warm dense copper. *Physical Review B*, 97(7):075148, 2018. — Cité en pages 4, 5, 6, 20, 26, 44, 45, 50, 63, 80, 87, et 88.

[23] Z. Lin, L. V. Zhigilei et V. Celli : Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium. *Physical Review B*, 77(7), 2008. — Cité en pages 5, 8, 18, 19, 20, 35, 45, 52, 79, 80, 87, 88, 104, 126, 127, et 172.

[24] V. Recoules, J. Clérouin, G. Zérah, P. M. Anglade et S. Mazevet : Effect of Intense Laser Irradiation on the Lattice Stability of Semiconductors and Metals. *Phys. Rev. Lett.*, 96(5):055503, 2006. — Cité en pages 5, 19, 20, 21, 35, et 44.

[25] C. V. Shank, R. Yen et C. Hirlimann : Time-Resolved Reflectivity Measurements of Femtosecond-Optical-Pulse-Induced Phase Transitions in Silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 50(6):454–457, 1983. — Cité en pages 5 et 21.

[26] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, M. Boing, A. Cavalleri et D. von der Linde : Thermal and nonthermal melting of gallium arsenide after femtosecond laser excitation. *Phys. Rev. B*, 58(18):R11805–R11808, 1998. — Cité en pages 5 et 21.

[27] Z. Chen, V. Sametoglu, Y. Y. Tsui, T. Ao et A. Ng : Flux-Limited Nonequilibrium Electron Energy Transport in Warm Dense Gold. *Phys. Rev. Lett.*, 108(16):165001, 2012. — Cité en pages 5, 6, 7, 15, 44, 51, 81, 86, 122, et 172.

[28] K. Falk : Experimental methods for warm dense matter research. *High Power Laser Science and Engineering*, 6:e59, 2018. — Cité en page 6.

[29] A. Denoeud, S. Mazevet, F. Guyot, F. Dorchies, J. Gaudin et al. : High-pressure structural changes in liquid silica. *Phys. Rev. E*, 94(3):031201, 2016. — Cité en page 6.

[30] P. Ni, F. Bieniosek, E. Henestroza et S. Lidia : A multi-wavelength streak-optical-pyrometer for warm-dense matter experiments at NDCX-I and NDCX-II. *19th International Symposium on Heavy Ion Inertial Fusion*, 733:12–17, 2014. — Cité en page 6.

[31] K. Falk, E. J. Gamboa, G. Kagan, D. S. Montgomery, B. Srinivasan et al. : Equation of State Measurements of Warm Dense Carbon Using Laser-Driven Shock and Release Technique. *Phys. Rev. Lett.*, 112(15):155003, 2014. — Cité en page 6.

[32] S. D. Brorson, J. G. Fujimoto et E. P. Ippen : Femtosecond electronic heat-transport dynamics in thin gold films. *Phys. Rev. Lett.*, 59(17):1962–1965, 1987. — Cité en pages 6, 15, et 50.

[33] C. Suárez, W. E. Bron et T. Juhasz : Dynamics and Transport of Electronic Carriers in Thin Gold Films. *Phys. Rev. Lett.*, 75(24):4536–4539, 1995. — Cité en pages 6, 15, et 50.

[34] T. Ogitsu, Y. Ping, A. Correa, B.-i. Cho, P. Heimann et al. : Ballistic electron transport in non-equilibrium warm dense gold. *High Energy Density Physics*, 8(3):303–306, 2012. — Cité en pages 6, 15, 50, 51, et 86.

[35] M. Z. Mo, Z. Chen, R. K. Li, M. Dunning, B. B. L. Witte et al. : Heterogeneous to homogeneous melting transition visualized with ultrafast electron diffraction. *Science*, 360(6396):1451, 2018. — Cité en pages 6 et 15.

[36] R. Ernstorfer, M. Harb, C. T. Hebeisen, G. Sciaini, T. Dartigalongue et R. J. D. Miller : The Formation of Warm Dense Matter : Experimental Evidence for Electronic Bond Hardening in Gold. *Science*, 323(5917):1033–1037, 2009. — Cité en pages 6, 15, 21, 44, 50, et 88.

[37] B. J. Siwick, J. R. Dwyer, R. E. Jordan et R. J. D. Miller : An Atomic-Level View of Melting Using Femtosecond Electron Diffraction. *Science*, 302(5649):1382–1385, 2003. — Cité en pages 6 et 15.

[38] A. Denoeud, N. Ozaki, A. Benuzzi-Mounaix, H. Uranishi, Y. Kondo et al. : Dynamic X-ray diffraction observation of shocked solid iron up to 170 GPa. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(28):7745, 2016. — Cité en page 6.

[39] R. Li, O. A. Ashour, J. Chen, H. E. Elsayed-Ali et P. 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. — Cité en pages 6 et 122.

[40] S. H. Glenzer et R. Redmer : X-ray Thomson scattering in high energy density plasmas. *Rev. Mod. Phys.*, 81(4):1625–1663, 2009. — Cité en page 6.

[41] K. Falk, M. Holec, C. J. Fontes, C. L. Fryer, C. W. Greeff et al. : Measurement of Preheat Due to Nonlocal Electron Transport in Warm Dense Matter. *Phys. Rev. Lett.*, 120(2):025002, 2018. — Cité en page 6.

[42] A. Ravasio, M. Koenig, S. Le Pape, A. Benuzzi-Mounaix, H. S. Park et al. : Hard x-ray radiography for density measurement in shock compressed matter. *Physics of Plasmas*, 15(6):060701, 2008. — Cité en page 6.

[43] E. Brambrink, H. G. Wei, B. Barbrel, P. Audebert, A. Benuzzi-Mounaix et al. : X-ray source studies for radiography of dense matter. *Physics of Plasmas*, 16(3):033101, 2009. — Cité en page 6.

[44] B. Yaakobi, D. D. Meyerhofer, T. R. Boehly, J. J. Rehr, B. A. Remington et al. : Extended X-Ray Absorption Fine Structure Measurements of Laser-Shocked V and Ti and Crystal Phase Transformation in Ti. *Phys. Rev. Lett.*, 92(9):095504, 2004. — Cité en page 27.

[45] N. Jourdain, L. Lecherbourg, V. Recoules, P. Renaudin et F. Dorchies : Ultrafast Thermal Melting in Nonequilibrium Warm Dense Copper. *Phys. Rev. Lett.*, 126(6):065001, 2021. — Cité en pages 6, 7, 15, 35, 44, 100, 113, 122, 171, et 174.

[46] J. Gaudin, C. Fourment, B. I. Cho, K. Engelhorn, E. Galtier et al. : Towards simultaneous measurements of electronic and structural properties in ultra-fast X-ray free electron laser absorption spectroscopy experiments. *Scientific Reports*, 4(1):4724, 2014. — Cité en pages 6 et 33.

[47] B. Mahieu, N. Jourdain, K. Ta Phuoc, F. Dorchies, J.-P. Goddet et al. : Probing warm dense matter using femtosecond X-ray absorption spectroscopy with a laser-produced betatron source. *Nature Communications*, 9(1), 2018. — Cité en pages 7, 26, 31, 32, 34, 45, 52, 59, 62, 63, 65, et 171.

[48] A. Grolleau, F. Dorchies, N. Jourdain, K. Ta Phuoc, J. Gautier et al. : Femtosecond Resolution of the Nonballistic Electron Energy Transport in Warm Dense Copper. *Phys. Rev. Lett.*, 127(27):275901, 2021. — Cité en pages 9, 50, et 122.

[49] J. Hohlfeld, S.-S. Wellershoff, J. Güdde, U. Conrad, V. Jähnke et E. Matthias : Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals. *Chemical Physics*, 251(1):237–258, 2000. — Cité en pages 12, 13, et 15.

[50] C. V. Shank et E. P. Ippen : Subpicosecond kilowatt pulses from a mode-locked cw dye laser. *Applied Physics Letters*, 24(8):373–375, 1974. — Cité en page 12.

[51] I. S. Ruddock et D. J. Bradley : Bandwidth-limited subpicosecond pulse generation in mode-locked cw dye lasers. *Applied Physics Letters*, 29(5):296–297, 1976. — Cité en page 12.

[52] J.-C. Diels, E. Van Stryland et G. Benedict : Generation and measurement of 200 femtosecond optical pulses. *Optics Communications*, 25(1):93–96, 1978. — Cité en page 12.

[53] P. F. Moulton : Spectroscopic and laser characteristics of Ti :Al2O3. *Journal of the Optical Society of America B*, 3(1):125–133, 1986. — Cité en page 12.

[54] R. R. Gattass et E. Mazur : Femtosecond laser micromachining in transparent materials. *Nature Photonics*, 2(4):219–225, 2008. — Cité en page 12.

[55] I. P. Christov, M. M. Murnane et H. C. Kapteyn : High-Harmonic Generation of Attosecond Pulses in the "Single-Cycle" Regime. *Phys. Rev. Lett.*, 78(7):1251–1254, 1997. — Cité en page 12.

[56] M. Born, E. Wolf et A. B. Bhatia : *Principles of optics : electromagnetic theory of propagation, interference, and diffraction of light*. Cambridge University Press, Cambridge, 60th anniversary edition édn, 2019. — Cité en page 12.

[57] P. B. Johnson et R. W. Christy : Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B*, 6(12):4370–4379, 1972. — Cité en page 14.

[58] M. M. Kirillova, L. V. Nomerovannaya et M. M. Noskov : Optical properties of Molybdenum single crystals. *Soviet Physics JETP*, 33(6):1210 – 1214, 1971. — Cité en pages 14, 148, et 149.

[59] E. V. Stenson, J. Horn-Stanja, M. R. Stoneking et T. S. Pedersen : Debye length and plasma skin depth : two length scales of interest in the creation and diagnosis of laboratory pair plasmas. *Journal of Plasma Physics*, 83(1):595830106, 2017. — Cité en page 14.

[60] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben et A. Tünnermann : Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Applied Physics A*, 63(2):109–115, 1996. — Cité en page 14.

[61] B. Rethfeld, A. Kaiser, M. Vicanek et G. Simon : Femtosecond laser-induced heating of electron gas in aluminium. *Applied Physics A*, 69(1):S109–S112, 1999. — Cité en page 14.

[62] J. F. Seely : Quantum Theory of Inverse Bremsstrahlung Absorption and Pair Production. *In* H. J. Schwarz et H. Hora, éds : *Laser Interaction and Related Plasma Phenomena : Volume 3B*, p. 835–847. Springer US, Boston, MA, 1974. — Cité en page 14.

[63] J. Martineau et G. Tonon : Absorption du rayonnement laser par un plasma. Note CEA 001058, Commissariat à l'Energie Atomique, Centre d'Etudes de Limeil, 1968. — Cité en page 14.

[64] P. Nelson : Processus multiphotoniques provoqués par un laser. Rapport CEA-R 2888, 1965. — Cité en page 14.

[65] J.-P. Colombier : *Théorie et simulation de l'interaction des impulsions laser ultracourtes à flux modéré avec un solide métallique*. Thèse de doctorat, Université Jean Monnet, Saint-Etienne, France, 2005. — Cité en pages 15, 17, et 80.

[66] T. Juhasz, H. E. Elsayed-Ali, G. O. Smith, C. Suárez et W. E. Bron : Direct measurements of the transport of nonequilibrium electrons in gold films with different crystal structures. *Physical Review B*, 48(20):15488–15491, 1993. — Cité en pages 15 et 50.

[67] H. T. Nguyen-Truong : Electron inelastic mean free path at energies below 100 eV. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 29:215501, 2017. — Cité en pages 15, 50, 56, 86, 87, et 172.

[68] K. Widmann, T. Ao, M. E. Foord, D. F. Price, A. D. Ellis et al. : Single-State Measurement of Electrical Conductivity of Warm Dense Gold. *Phys. Rev. Lett.*, 92(12): 125002, 2004. — Cité en page 15.

[69] T. Ao, Y. Ping, K. Widmann, D. F. Price, E. Lee et al. : Optical Properties in Nonequilibrium Phase Transitions. *Physical Review Letters*, 96(5):055001, 2006. — Cité en page 15.

[70] F. Dorchies et V. Recoules : Non-equilibrium solid-to-plasma transition dynamics using XANES diagnostic. *Physics Reports*, 657:1–26, 2016. — Cité en pages 15, 26, et 35.

[71] Z. Chen, M. Mo, L. Soulard, V. Recoules, P. Hering et al. : Interatomic Potential in the Nonequilibrium Warm Dense Matter Regime. *Phys. Rev. Lett.*, 121(7):075002, 2018. — Cité en page 15.

[72] Z. Chen, B. Holst, S. E. Kirkwood, V. Sametoglu, M. Reid et al. : Evolution of ac Conductivity in Nonequilibrium Warm Dense Gold. *Physical Review Letters*, 110(13), 2013. — Cité en pages 15 et 122.

[73] N. Jourdain : *Etude des propriétés du cuivre sous conditions extrêmes et hors de l'équilibre thermique*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2018. — Cité en pages 15, 32, 35, 36, 57, 77, 106, 192, 193, et 195.

[74] J. Li, J. Zhou, T. Ogitsu, Y. Ping, W. D. Ware et J. Cao : Probing the warm dense copper nano-foil with ultrafast electron shadow imaging and deflectometry. *High Energy Density Physics*, 8(3):298–302, 2012. — Cité en pages 15, 51, 86, et 122.

[75] N. W. Ashcroft et N. Mermin : *Solid state physics*. Harcourt College Publishers, 1976. — Cité en pages 16, 18, 40, 41, 50, 51, 64, et 86.

[76] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich et T. L. Perelman : Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses. *Zh. Eksp. Teor. Fiz*, 66(2):375–377, 1974. — Cité en pages 16 et 80.

[77] S. I. Anisimov et B. Rethfeld : Theory of ultrashort laser pulse interaction with a metal. *In* V. I. Konov et M. N. Libenson, éds : *Nonresonant Laser-Matter Interaction (NLMI-9)*, vol. 3093, p. 192 – 203. SPIE, 1997. — Cité en pages 16, 17, 18, 19, 45, 80, 87, 104, et 126.

[78] J. P. Colombier, P. Combis, F. Bonneau, R. Le Harzic et E. Audouard : Hydrodynamic simulations of metal ablation by femtosecond laser irradiation. *Phys. Rev. B*, 71(16):165406, 2005. — Cité en pages 17, 21, 80, et 126.

[79] I. V. Lomonosov, A. V. Bushman et V. E. Fortov : Equations of state for metals at high energy densities. *AIP Conference Proceedings*, 309(1):117–120, 1994. — Cité en pages 18, 80, 104, et 126.

[80] I. V. Lomonosov, A. V. Bushman et V. E. Fortov : Wide-range multi-phase equation of state of metals. *AIP Conference Proceedings*, 309(1):121–124, 1994. — Cité en pages 18, 80, 104, et 126.

[81] S. P. Lyon et J. D. Johnson : SESAME : the Los Alamos National Laboratory Equation of State Database. Report LA-UR-92-3407, Los Alamos National Laboratory, 1992. — Cité en page 18.

[82] Y. Touloukian, R. Powell, C. Ho et P. Klemens : *Thermal conductivity : metallic elements and alloys*. IFI/Plenum, New York, 1970. — Cité en pages 18, 80, 104, et 126.

[83] A. McKelvey, G. E. Kemp, P. A. Sterne, A. Fernandez-Panella, R. Shepherd et al. : Thermal conductivity measurements of proton-heated warm dense aluminum. *Scientific Reports*, 7(1):7015, 2017. — Cité en pages 18 et 122.

[84] Y. T. Lee et R. M. More : An electron conductivity model for dense plasmas. *The Physics of Fluids*, 27(5):1273–1286, 1984. — Cité en page 18.

[85] G. A. Rinker : Thermal conductivity of a strongly coupled plasma. *Phys. Rev. B*, 31(7):4220–4229, 1985. — Cité en page 18.

[86] P. Sterne, S. Hansen, B. Wilson et W. Isaacs : Equation of state, occupation probabilities and conductivities in the average atom Purgatorio code. *Radiative Properties of Hot Dense Matter*, 3(1):278–282, 2007. — Cité en page 18.

[87] G. Faussurier, C. Blancard, P. Combis et L. Videau : Electrical and thermal conductivities in dense plasmas. *Physics of Plasmas*, 21(9):092706, 2014. — Cité en page 18.

[88] K. P. Migdal, Y. V. Petrov, D. K. Il'nitsky, V. V. Zhakhovsky, N. A. Inogamov et al. : Heat conductivity of copper in two-temperature state. *Applied Physics A*, (122): 408, 2016. — Cité en pages 18, 19, 45, 87, et 89.

[89] B. Holst, V. Recoules, S. Mazevet, M. Torrent, A. Ng et al. : Ab initio model of optical properties of two-temperature warm dense matter. *Physical Review B*, 90(3), 2014. — Cité en page 19.

[90] M. Kaganov, E. Lifshitz et L. Tanatarov : Relaxation between electrons and the crystalline lattice. *Soviet Physics-JETP*, 4:173–178, 1957. — Cité en page 19.

[91] J. P. Girardeau-Montaut et C. Girardeau-Montaut : Theory of ultrashort nonlinear multiphoton photoelectric emission from metals. *Phys. Rev. B*, 51(19):13560–13567, 1995. — Cité en page 20.

[92] J. K. Chen, W. P. Latham et J. E. Beraun : The role of electron–phonon coupling in ultrafast laser heating. *Journal of Laser Applications*, 17(1):63–68, 2005. — Cité en page 20.

[93] B. Christensen, K. Vestentoft et P. Balling : Short-pulse ablation rates and the two-temperature model. *Proceedings of the Fifth International Conference on Photo-Excited Processes and Applications*, 253(15):6347–6352, 2007. — Cité en page 20.

[94] P. B. Allen : Theory of Thermal Relaxation of Electrons in Metals. *Physical Review Letters*, 59(13):1460 – 1463, 1987. — Cité en page 20.

[95] B. Y. Mueller et B. Rethfeld : Relaxation dynamics in laser-excited metals under nonequilibrium conditions. *Physical Review B*, 87(3), 2013. — Cité en pages 20, 56, 59, 81, 86, 87, et 88.

[96] Y. V. Petrov, N. A. Inogamov et 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, 2013. — Cité en pages 20 et 88.

[97] N. Medvedev et I. Milov : Electron-phonon coupling in metals at high electronic temperatures. *Phys. Rev. B*, 102(6):064302, 2020. — Cité en pages 20 et 88.

[98] N. A. Smirnov : Copper, gold, and platinum under femtosecond irradiation : Results of first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 101(9):094103, 2020. — Cité en page 20.

[99] S. Bardy, B. Aubert, T. Bergara, L. Berthe, P. Combis et al. : Development of a numerical code for laser-induced shock waves applications. *Optics & Laser Technology*, 124:105983, 2020. — Cité en page 21.

[100] J. M. Ziman : *Principles of the theory of solids*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2. ed., reprinted édn, 1999. — Cité en page 21.

[101] N. Medvedev et I. Milov : Nonthermal phase transitions in metals. *Scientific Reports*, 10(1):12775, 2020. — Cité en page 21.

[102] LibreTexts : XAS - Theory, 2021. — Cité en page 21.

[103] LibreTexts : XANES - Theory, 2020. — Cité en page 21.

[104] LibreTexts : XANES : Application, 2020. — Cité en page 21.

[105] A. Mottana et A. Marcelli : The Historical Development of X-ray Absorption Fine Spectroscopy and of Its Applications to Materials Science. *In* R. Pisano, éd. : *A Bridge between Conceptual Frameworks : Sciences, Society and Technology Studies*, p. 275–301. Springer Netherlands, Dordrecht, 2015. — Cité en pages 21, 25, et 26.

[106] J. A. Bearden et A. F. Burr : Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels. *Rev. Mod. Phys.*, 39(1):125–142, 1967. — Cité en pages 23, 46, 93, 101, et 157.

[107] F. Dorchies, V. Recoules, J. Bouchet, C. Fourment, P. M. Leguay et al. : Time evolution of electron structure in femtosecond heated warm dense molybdenum. *Phys. Rev. B*, 92(14):144201, 2015. — Cité en pages 24, 43, 46, 47, 92, 93, 103, 105, 114, 116, 122, 173, et 174.

[108] M. H. Carpenter : Helium Atmosphere Chamber for Soft X-ray Spectroscopy of Biomolecules. Mémoire de master, University of California, Davis, 2010. — Cité en page 25.

[109] E. A. Stern : Theory of the extended x-ray-absorption fine structure. *Phys. Rev. B*, 10(8):3027–3037, 1974. — Cité en page 25.

[110] M. Belli, A. Scafati, A. Bianconi, S. Mobilio, L. Palladino et al. : X-ray absorption near edge structures (XANES) in simple and complex Mn compounds. *Solid State Communications*, 35(4):355–361, 1980. — Cité en pages 26 et 32.

[111] A. Bianconi : Surface X-ray absorption spectroscopy : Surface EXAFS and surface XANES. *Applications of Surface Science*, 6(3):392–418, 1980. — Cité en pages 26 et 32.

[112] J. Evans et J. F. W. Mosselmans : L-Edge Studies on Molybdenum. *Journal of Physical Chemistry*, 95:9673–9676, 1991. — Cité en pages 26 et 46.

[113] G. N. George et M. L. Gorbaty : Sulfur K-edge x-ray absorption spectroscopy of petroleum asphaltenes and model compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 111(9):3182–3186, 1989. — Cité en page 26.

[114] S. J. George, O. B. Drury, J. Fu, S. Friedrich, C. J. Doonan et al. : Molybdenum X-ray absorption edges from 200 to 20,000 eV The benefits of soft X-ray spectroscopy for chemical speciation. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 103:157–167, 2009. — Cité en pages 26, 42, 46, et 142.

[115] Y. Ping, F. Coppari, D. G. Hicks, B. Yaakobi, D. E. Fratanduono et al. : Solid Iron Compressed Up to 560 GPa. *Phys. Rev. Lett.*, 111(6):065501, 2013. — Cité en page 27.

[116] B. Kettle, E. Gerstmayr, M. J. V. Streeter, F. Albert, R. A. Baggott et al. : Single-Shot Multi-keV X-Ray Absorption Spectroscopy Using an Ultrashort Laser-Wakefield Accelerator Source. *Phys. Rev. Lett.*, 123(25):254801, 2019. — Cité en page 27.

[117] R. Y. Engel, M. Ekimova, P. S. Miedema, C. Kleine, J. Ludwig et al. : Shot noise limited soft x-ray absorption spectroscopy in solution at a SASE-FEL using a transmission grating beam splitter. *Structural Dynamics*, 8(1):014303, 2021. — Cité en pages 28 et 33.

[118] F. Dorchies, N. Fedorov et L. Lecherbourg : Experimental station for laser-based picosecond time-resolved x-ray absorption near-edge spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 86(7):073106, 2015. — Cité en pages 28, 133, 137, 138, 139, 140, 141, 167, et 170.

[119] C. Brand, M. Sclafani, C. Knobloch, Y. Lilach, T. Juffmann et al. : An atomically thin matter-wave beamsplitter. *Nature Nanotechnology*, 10(10):845–848, 2015. — Cité en page 28.

[120] D. Salzmann : *Atomic physics in hot plasmas*. Num. 97 de International series of monographs on physics. Oxford University Press, New York, 1998. — Cité en pages 29 et 30.

[121] I. C. E. Turcu et J. B. Dance : *X-rays from laser plasmas : generation and applications*. John Wiley & Sons, Chichester ; New York, 1999. — Cité en page 29.

[122] V. Dervieux : *Caractérisation des plasmas chauds et denses produits par interaction laser à ultra-haute intensité d'une cible solide*. Theses, École doctorale de Polytechnique, 2015. — Cité en page 29.

[123] A. Thompson, I. Lindau, D. Attwood, Y. Liu, E. Gullikson et al. : *X-Ray data booklet*. Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, CA 94720, 3 édn, 2009. — Cité en pages 29 et 157.

[124] S. Corde, K. Ta Phuoc, G. Lambert, R. Fitour, V. Malka et al. : Femtosecond x rays from laser-plasma accelerators. *Rev. Mod. Phys.*, 85(1):1–48, 2013. — Cité en pages 31 et 67.

[125] T. Tajima et J. M. Dawson : Laser Electron Accelerator. *Phys. Rev. Lett.*, 43(4):267–270, 1979. — Cité en page 31.

[126] A. Rousse, K. T. Phuoc, R. Shah, A. Pukhov, E. Lefebvre et al. : Production of a keV X-Ray Beam from Synchrotron Radiation in Relativistic Laser-Plasma Interaction. *Phys. Rev. Lett.*, 93(13):135005, 2004. — Cité en page 31.

[127] H. Hayashi, R. Takeda, Y. Udagawa, T. Nakamura, H. Miyagawa et al. : Lifetime-broadening-suppressed/free XANES spectroscopy by high-resolution resonant inelastic x-ray scattering. *Phys. Rev. B*, 68(4):045122, 2003. — Cité en page 32.

[128] J. T-Thienprasert, S. Rujirawat, W. Klysubun, J. N. Duenow, T. J. Coutts et al. : Compensation in Al-Doped ZnO by Al-Related Acceptor Complexes : Synchrotron X-Ray Absorption Spectroscopy and Theory. *Phys. Rev. Lett.*, 110(5):055502, 2013. — Cité en page 32.

[129] R. W. Schoenlein, S. Chattopadhyay, H. H. W. Chong, T. E. Glover, P. A. Heimann et al. : Generation of Femtosecond Pulses of Synchrotron Radiation. *Science*, 287(5461):2237–2240, 2000. — Cité en page 32.

[130] Z. Huang et K.-J. Kim : Review of x-ray free-electron laser theory. *Phys. Rev. ST Accel. Beams*, 10(3):034801, 2007. — Cité en page 33.

[131] J. Li, J. Lu, A. Chew, S. Han, J. Li et al. : Attosecond science based on high harmonic generation from gases and solids. *Nature Communications*, 11(1):2748, 2020. — Cité en page 34.

[132] A. Comby : *Dynamiques ultrarapides de molécules chirales en phase gazeuse*. Theses, Université de Bordeaux, 2019. — Cité en page 34.

[133] Z. Chang, A. Rundquist, H. Wang, M. M. Murnane et H. C. Kapteyn : Generation of Coherent Soft X Rays at 2.7 nm Using High Harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, 79(16):2967–2970, 1997. — Cité en page 34.

[134] A. S. Johnson, D. R. Austin, D. A. Wood, C. Brahms, A. Gregory et al. : High-flux soft x-ray harmonic generation from ionization-shaped few-cycle laser pulses. *Science Advances*, 4(5):eaar3761, 2018. — Cité en page 34.

[135] D. Popmintchev, B. R. Galloway, M.-C. Chen, F. Dollar, C. A. Mancuso et al. : Near- and Extended-Edge X-Ray-Absorption Fine-Structure Spectroscopy Using Ultrafast Coherent High-Order Harmonic Supercontinua. *Phys. Rev. Lett.*, 120(9):093002, 2018. — Cité en page 34.

[136] B. Buades, A. Picón, E. Berger, I. León, N. Di Palo et al. : Attosecond state-resolved carrier motion in quantum materials probed by soft x-ray XANES. *Applied Physics Reviews*, 8(1):011408, 2021. — Cité en page 34.

[137] R. Car et M. Parrinello : Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.*, 55(22):2471–2474, 1985. — Cité en page 35.

[138] D. Marx et J. Hutter : *Ab Initio Molecular Dynamics*. Cambridge University Press, 2009. — Cité en pages 36 et 41.

[139] R. M. Martin : *Electronic Structure : Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004. — Cité en page 36.

[140] A. C. G. Denoeud : *Etude de la matière dense et tiède à l'aide de diagnostics X - Applications aux intérieurs planétaires*. Theses, Ecole Polytechnique, 2014. — Cité en page 36.

[141] N. Onoforio : *Modélisation de l'interaction d'échange par théorie de la fonctionnelle de la densité couplée au formalisme de la symétrie brisée. Application aux dimères de cuivre.* Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2011. — Cité en pages 36 et 38.

[142] P. Hohenberg et W. Kohn : Inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 136(3):864 – 871, 1964. — Cité en page 36.

[143] W. Kohn et L. J. Sham : Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review A*, 140(4):1133 – 1138, 1965. — Cité en pages 37 et 38.

[144] W. Kohn et L. J. Sham : Quantum Density Oscillations in an Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review A*, 137(6):1697 – 1705, 1965. — Cité en page 37.

[145] N. D. Mermin : Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 137(5A):A1441–A1443, 1965. — Cité en page 38.

[146] M. J. Gillan : Calculation of the vacancy formation energy in aluminium. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 1:689, 1989. — Cité en page 38.

[147] R. M. Wentzcovitch, J. L. Martins et P. B. Allen : Energy versus free-energy conservation in first-principles molecular dynamics. *Phys. Rev. B*, 45(19):11372–11374, 1992. — Cité en page 38.

[148] N. Marzari, D. Vanderbilt et M. C. Payne : Ensemble Density-Functional Theory for Ab Initio Molecular Dynamics of Metals and Finite-Temperature Insulators. *Phys. Rev. Lett.*, 79(7):1337–1340, 1997. — Cité en page 38.

[149] D. M. Ceperley et B. J. Alder : Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Physical Review Letters*, 45(7):566 – 569, 1980. — Cité en page 38.

[150] A. D. Becke : Density functional calculations of molecular bond energies. *Journal of Chemical Physics*, 84:4524 – 4529, 1986. — Cité en page 38.

[151] A. D. Becke : Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6):3098 – 3100, 1988. — Cité en page 38.

[152] J. P. Perdew et W. Yue : Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy : Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, 33(12):8800–8802, 1986. — Cité en page 38.

[153] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof : Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3865–3868, 1996. — Cité en pages 38 et 93.

[154] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich et H. Krieg : A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *Journal of Chemical Physics*, 132:154104, 2010. — Cité en page 38.

[155] A. D. Becke : A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *Journal of Chemical Physics*, 98:1372 – 1377, 1992. — Cité en page 38.

[156] R. W. G. Blöchl : Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24):17953 – 17979, 1994. — Cité en pages 39, 40, et 42.

[157] M. Torrent, F. Jollet, F. Bottin, G. Zérah et 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. — Cité en page 39.

[158] C. Kittel : *Théorie Quantique du Solide*. Dunod, 1967. — Cité en page 40.

[159] P. Minary, G. J. Martyna et 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. — Cité en pages 41 et 97.

[160] M. Taillefumier, D. Cabaret, A.-M. Flank et F. Mauri : X-ray absorption near-edge structure calculations with the pseudopotentials : Application to the K edge in diamond and alpha-quartz. *Phys. Rev. B*, 66(19):195107, 2002. — Cité en page 42.

[161] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë : *Mécanique Quantique - Tome III*. EDP Science, 2017. — Cité en page 42.

[162] L. D. Landau et E. M. Lifschitz : *Quantum Mechanics (Non relativistic theory) - Third edition*. Butterworth Heinemann, 2004. — Cité en page 42.

[163] J. Winter, S. Rapp, M. Schmidt et H. P. Huber : Ultrafast laser processing of copper : A comparative study of experimental and simulated transient optical properties. *Applied Surface Science*, 417:2–15, 2017. — Cité en pages 44 et 45.

[164] N. Inogamov, V. Zhakhovskii, S. Ashitkov, V. Khokhlov, Y. Petrov et al. : Two-temperature relaxation and melting after absorption of femtosecond laser pulse. *Proceedings of the Sixth International Conference onPhoto-Excited Processes and Applications(6-ICPEPA)*, 255(24):9712–9716, 2009. — Cité en page 44.

[165] E. Bévillon, J. P. Colombier, V. Recoules et R. Stoian : Free-electron properties of metals under ultrafast laser-induced electron-phonon nonequilibrium : A first-principles study. *Phys. Rev. B*, 89(11):115117, 2014. — Cité en page 44.

[166] S. L. Daraszewicz, Y. Giret, N. Naruse, Y. Murooka, J. Yang et al. : Structural dynamics of laser-irradiated gold nanofilms. *Phys. Rev. B*, 88(18):184101, 2013. — Cité en pages 44 et 84.

[167] K. P. Migdal, Y. V. Petrov et N. A. Inogamov : Kinetic coefficients for d-band metals in two-temperature states created by femtosecond laser irradiation. *In* V. P. Veiko et T. A. Vartanyan, éds : *Fundamentals of Laser-Assisted Micro- and Nanotechnologies 2013*, vol. 9065, p. 15 – 34. SPIE, 2013. — Cité en page 45.

[168] P. Oelhafen, R. Wahrenberg et H. Stupp : Electronic structure of liquid transition metals studied by time resolved photoelectron spectroscopy. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 12:A9, 2000. — Cité en pages 46, 100, et 102.

[169] A. B. Belonoshko, L. Burakovsky, S. P. Chen, B. Johansson, A. S. Mikhaylushkin et al. : Molybdenum at High Pressure and Temperature : Melting from Another Solid Phase. *Physical Review Letters*, 100(13), 2008. — Cité en page 47.

[170] J. Nuckolls, L. Wood, A. Thiessen et G. Zimmerman : Laser Compression of Matter to Super-High Densities : Thermonuclear (CTR) Applications. *Nature*, 239(5368):139–142, 1972. — Cité en page 50.

[171] B. M. Haines, R. C. Shah, J. M. Smidt, B. J. Albright, T. Cardenas et al. : The rate of development of atomic mixing and temperature equilibration in inertial confinement fusion implosions. *Physics of Plasmas*, 27(10):102701, 2020. — Cité en page 50.

[172] D. Tan, K. N. Sharafudeen, Y. Yue et J. Qiu : Femtosecond laser induced phenomena in transparent solid materials : Fundamentals and applications. *Progress in Materials Science*, 76:154–228, 2016. — Cité en page 50.

[173] A. Ng, T. Ao, F. Perrot, M. Dharma-Wardana et M. Foord : Idealized slab plasma approach for the study of warm dense matter. *Laser and Particle Beams*, 23(4):527–537, 2005. — Cité en page 50.

[174] C. Fourment, F. Deneuville, D. Descamps, F. Dorchies, S. Petit et al. : Experimental determination of temperature-dependent electron-electron collision frequency in isochorically heated warm dense gold. *Physical Review B*, 89(16), 2014. — Cité en pages 51, 81, 86, et 122.

[175] H. H. Johann : Die Erzeugung Lichtstarker Röntgenspektren Mit Hilfe von Konkavkristallen. *Zeitschrift Für Physik*, 69(3-4):185–206, 1931. — Cité en page 63.

[176] L. M. R. Hobbs, S. Brant, K. Brent, D. Hoarty et C. Bentley : A new double crystal calibration system for absolute x-ray emission measurements down to 1 keV energies. *Review of Scientific Instruments*, 91(3):033107, 2020. — Cité en pages 63 et 64.

[177] N. G. Alexandropoulos et G. G. Cohen : Crystals for Stellar Spectrometers. *Appl. Spectrosc.*, 28(2):155–164, 1974. — Cité en page 63.

[178] M. Hashida, A. Semerok, O. Gobert, G. Petite, Y. Izawa et J. Wagner : Ablation threshold dependence on pulse duration for copper. *COLA'01 SI*, 197-198:862–867, 2002. — Cité en page 64.

[179] Y. Ping, A. A. Correa, T. Ogitsu, E. Draeger, E. Schwegler et al. : Warm dense matter created by isochoric laser heating. *High Energy Density Physics*, 6(2):246–257, 2010. — Cité en page 84.

[180] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin et al. : ABINIT : First-principles approach to material and nanosystem properties. *Computer Physics Communications*, 180(12):2582–2615, 2009. — Cité en page 92.

[181] X. Gonze, F. Jollet, F. A. Araujo, D. Adams, B. Amadon et al. : Recent developments in the ABINIT software package. *Computer Physics Communications*, 205:106–131, 2016. — Cité en page 92.

[182] H. J. Monkhorst et J. D. Pack : Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13(12):5188–5192, 1976. — Cité en pages 93, 96, et 97.

[183] M. Torrent, F. Jollet, F. Bottin, G. Zérah et 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. — Cité en page 93.

[184] J. C. Fuggle et N. Mårtensson : Core-level binding energies in metals. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 21(3):275–281, 1980. — Cité en page 93.

[185] J. R. Rumble, T. J. Bruno et M. J. Doa, éds. *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York, 101st edition, 2020-2021 édn, 2020. — Cité en pages 93 et 95.

[186] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria et al. : Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 100(13):136406, 2008. — Cité en page 93.

[187] J. P. Perdew et Y. Wang : Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45(23):13244–13249, 1992. — Cité en page 93.

[188] P. B. Allen : Empirical electron-phonon lambda values from resistivity of cubic metallic elements. *Physical Review B*, 36(5):2920 – 2923, 1987. — Cité en page 93.

[189] Y. Zhao, A. C. Lawson, J. Zhang, B. I. Bennett et R. B. Von Dreele : Thermoelastic equation of state of molybdenum. *Phys. Rev. B*, 62(13):8766–8776, 2000. — Cité en page 95.

[190] X. Huang, F. Li, Q. Zhou, Y. Meng, K. D. Litasov et al. : Thermal equation of state of Molybdenum determined from in situ synchrotron X-ray diffraction with laser-heated diamond anvil cells. *Scientific Reports*, 6(1):19923, 2016. — Cité en page 95.

[191] D. I. Bolef et J. De Klerk : Elastic Constants of Single-Crystal Mo and W between 77° and 500°K. *Journal of Applied Physics*, 33(7):2311–2314, 1962. — Cité en page 95.

[192] F. H. Featherston et J. R. Neighbours : Elastic Constants of Tantalum, Tungsten, and Molybdenum. *Phys. Rev.*, 130(4):1324–1333, 1963. — Cité en page 95.

[193] J. M. Dickinson et P. E. Armstrong : Temperature Dependence of the Elastic Constants of Molybdenum. *Journal of Applied Physics*, 38(2):602–606, 1967. — Cité en page 95.

[194] W. J. Carter, S. P. Marsh, J. N. Fritz et R. G. McQueen : The Equation of State of Selected Materials for High-Pressure References. Spec. Pub., National Bureau of Standards, 1971. — Cité en page 95.

[195] G. H. Miller, T. J. Ahrens et E. M. Stolper : The equation of state of molybdenum at 1400 °C. *Journal of Applied Physics*, 63(9):4469–4475, 1988. — Cité en page 95.

[196] A. Baldereschi : Mean-Value Point in the Brillouin Zone. *Phys. Rev. B*, 7(12):5212–5215, 1973. — Cité en pages 96 et 97.

[197] D. Marx et M. Parrinello : Ab initio path integral molecular dynamics : Basic ideas. *The Journal of Chemical Physics*, 104(11):4077–4082, 1996. — Cité en page 97.

[198] F. Zhang : Operator-splitting integrators for constant-temperature molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 106(14):6102–6106, 1997. — Cité en page 97.

[199] O. Peyrusse : Atomic configuration averages and non-local thermodynamical equilibrium plasma spectroscopy calculations. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 32(3):683–700, 1999. — Cité en page 102.

[200] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen et L. D. Marks : WIEN2k : An APW+lo program for calculating the properties of solids. *The Journal of Chemical Physics*, 152(7):074101, 2020. — Cité en pages 105 et 106.

[201] W. Jank, C. Hausleitner et J. Hafner : Electronic structure of the liquid 3d and 4d transition metals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 3(24):4477–4490, 1991. — Cité en page 110.

[202] H. Stupp, H. Boyen, G. Gantner et P. Oelhafen : Time resolved valence band photoelectron spectroscopy of liquid palladium and molybdenum. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 270(1):1–5, 2000. — Cité en page 110.

[203] A. Benuzzi-Mounaix, F. Dorchies, V. Recoules, F. Festa, O. Peyrusse et al. : Electronic Structure Investigation of Highly Compressed Aluminum with K Edge Absorption Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 107(16):165006, 2011. — Cité en page 122.

[204] F. Dorchies, A. Lévy, C. Goyon, P. Combis, D. Descamps et al. : Unraveling the Solid-Liquid-Vapor Phase Transition Dynamics at the Atomic Level with Ultrafast X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 107(24), 2011. — Cité en page 122.

[205] P. M. Leguay, A. Lévy, B. Chimier, F. Deneuville, D. Descamps et al. : Ultrafast Short-Range Disordering of Femtosecond-Laser-Heated Warm Dense Aluminum. *Physical Review Letters*, 111(24), 2013. — Cité en page 122.

[206] S. M. Vinko, V. Vozda, J. Andreasson, S. Bajt, J. Bielecki et al. : Time-Resolved XUV Opacity Measurements of Warm Dense Aluminum. *Phys. Rev. Lett.*, 124(22):225002, 2020. — Cité en page 122.

[207] X. Zhang, J. Qiu, X. Li, J. Zhao et L. Liu : Complex refractive indices measurements of polymers in visible and near-infrared bands. *Appl. Opt.*, 59(8):2337–2344, 2020. — Cité en page 148.

[208] W. S. M. Werner, K. Glantschnig et C. Ambrosch-Draxl : Optical Constants and Inelastic Electron-Scattering Data for 17 Elemental Metals. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 38(4):1013–1092, 2009. — Cité en pages 148 et 149.

[209] M. A. Ordal, R. J. Bell, R. W. Alexander, L. A. Newquist et M. R. Querry : Optical properties of Al, Fe, Ti, Ta, W, and Mo at submillimeter wavelengths. *Appl. Opt.*, 27(6):1203–1209, 1988. — Cité en pages 148 et 149.

[210] M. Querry : Optical Constants of Minerals and Other Materials from the Millimeter to the Ultraviolet. Rap. tech., Chemical Research Development and Engineering Center Aberdeen Proving GroundMD, 1987. — Cité en pages 148 et 149.

[211] M. F. J. Vos, B. Macco, N. F. W. Thissen, A. A. Bol et W. M. M. E. Kessels : Atomic layer deposition of molybdenum oxide from (NtBu)2(NMe2)2Mo and O2 plasma. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 34(1):01A103, 2016. — Cité en page 148.

[212] C. Stelling, C. R. Singh, M. Karg, T. A. F. König, M. Thelakkat et M. Retsch : Plasmonic nanomeshes : their ambivalent role as transparent electrodes in organic solar cells. *Scientific Reports*, 7(1):42530, 2017. — Cité en page 148.

[213] C. Blancard et G. Faussurier : Equation of state and transport coefficients for dense plasmas. *Phys. Rev. E*, 69(1):016409, 2004. — Cité en page 150.

[214] J.-W. Lee, M. Kim, G. Kang, S. M. Vinko, L. Bae et al. : Investigation of Nonequilibrium Electronic Dynamics of Warm Dense Copper with Femtosecond X-Ray Absorption Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 127(17):175003, 2021. — Cité en page 174.

[215] Neyco : Technical Guide about Thin Films Deposition. *Materials A*, 2, 2013. — Cité en page 183.

[216] M. Ohring : Chapter 3 - Thin-Film Evaporation Processes. *In* M. Ohring, éd. : *Materials Science of Thin Films (Second Edition)*, p. 95–144. Academic Press, San Diego, 2002. — Cité en pages 183 et 185.

[217] K. Bordo et H.-G. Rubahn : Effect of Deposition Rate on Structure and Surface Morphology of Thin Evaporated Al Films on Dielectrics and Semiconductors. *Materials Science*, 18, 2012. — Cité en pages 183 et 185.

[218] C. Fourment, N. Arazam, C. Bonte, T. Caillaud, D. Descamps et al. : Broadband, high dynamics and high resolution charge coupled device-based spectrometer in dynamic mode for multi-keV repetitive x-ray sources. *Review of Scientific Instruments*, 80(8): 083505, 2009. — Cité en page 190.