





# Utilisation de la spectroscopie XANES pour sonder la matière sous conditions extrêmes à l'échelle atomique

**Fabien Dorchies** 

CELIA, CNRS – Univ. Bordeaux – CEA UMR 5107, 33405 Talence, France









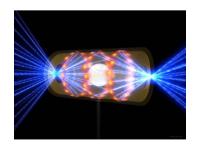


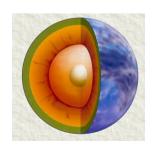
## **Introduction** (1/2)

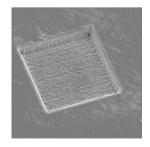
- Matière "tiède et dense" (WDM)
  - Entre matière condensée et plasmas cinétiques
  - Requiert souvent une simulation ab initio
    - ✓ Ions désordonnés mais corrélés
    - ✓ Traitement quantique des électrons

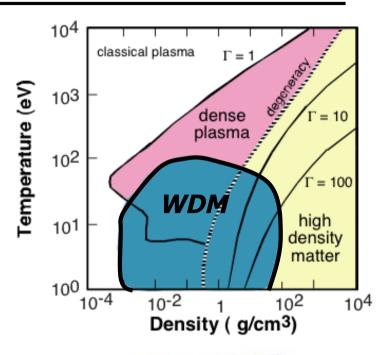
(échelle atomique)

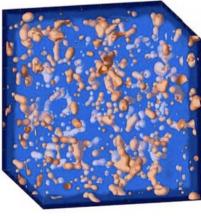
- Faible connaissance des propriétés de base
  - Equations d'état, phase (solide, liquide, ...)
  - Coefficients de transport (propriétés macroscopiques)









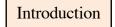


R. W. Lee, J. Opt. Soc. Am. B 20, 770 (2003)

## **Introduction** (2/2)

- Besoin de données expérimentales exploitables
  - Mesure « directe » des propriétés dans des conditions contrôlées (quand cela est possible ...)
  - Et/ou validation de simulations qui calculent ces propriétés (souvent inévitables)
- Beaucoup de résultats issus de diagnostics optiques
  - VISAR (Velocity Interferometer System for Any Reflector)
  - SOP (Streaked Optical Pyrometry)
  - Réflectométrie (réflectivité, phase)
  - Spectroscopie Raman (spectres de phonons), ...
     (données macroscopiques dont l'interprétation repose sur des modèles)
- Développement récent de diagnostics X (~ 10 dernières années)
  - Diffraction X (XRD)
  - Diffusion X inélastique/élastique Compton/Thomson (résolue en énergie)
  - Spectroscopie d'absorption X : XANES and EXAFS

(accès à l'échelle atomique qui est l'échelle naturelle de la physique et des simulations)



Principes du XANES

XANES et WDM

Quelques résultats

Conclusion



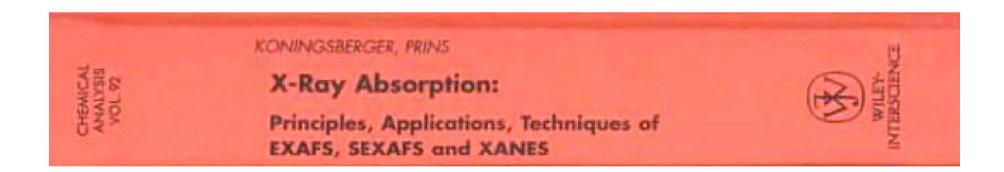
CELIA

- Principes du XANES et de l'EXAFS
  - Définition
  - Structure électronique & ordre atomique local
- Application à l'étude de la matière sous conditions extrêmes
  - Requis expérimentaux pour effectuer des mesures XANES
  - Simulation de spectres XANES et interprétation
- Quelques exemples et résultats
  - Etudes XANES de la matière comprimée par un choc laser (haute densité d'énergie)
  - XANES résolu en temps avec des lasers « de table » (physique hors équilibre)
  - XANES résolu en temps couplant lasers optiques et X-FEL
- Conclusions & perspectives

#### **Définition**

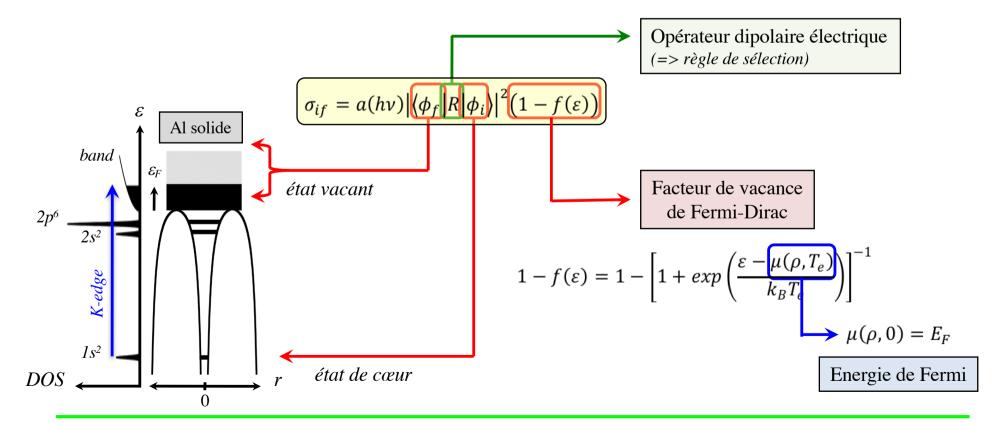
- XANES = X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy
- EXAFS = Extended X-ray Absorption Fine Structure

  Techniques très courantes en phases condensée et diluée depuis les années 70 80



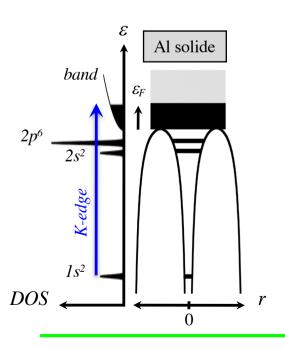
# Principe général

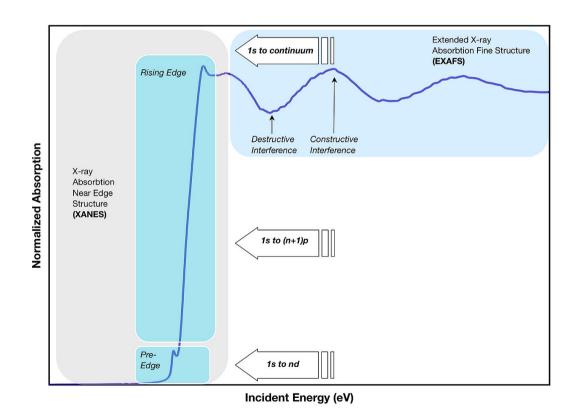
- Spectroscopie d'absorption X près d'un seuil (K, L, M => sélectif en élément)
  - Photo-absorption et transition associée depuis un état de cœur ...
    - ... jusqu'à un état vacant près du continuum



# Spectre d'absorption X générique (matière condensée)

- Différent motifs peuvent être observés
  - Associés à différents phénomènes physiques





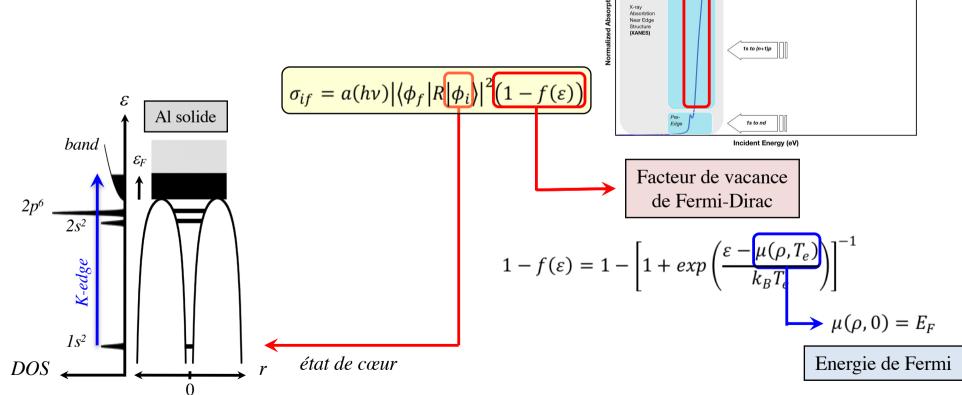
Fabien Dorchies, Forum ILP

1s to continuum

Extended X-ray Absorbtion Fine Structure (EXAFS)

#### Front montant ou « flanc »

- Frontière entre états occupés et vacants
  - Energie dépend de l'écrantage des états de cœur
  - ⇒ Diagnostic de l'oxydation / état de charge
  - Pente dépend de durée de vie de l'état de cœur

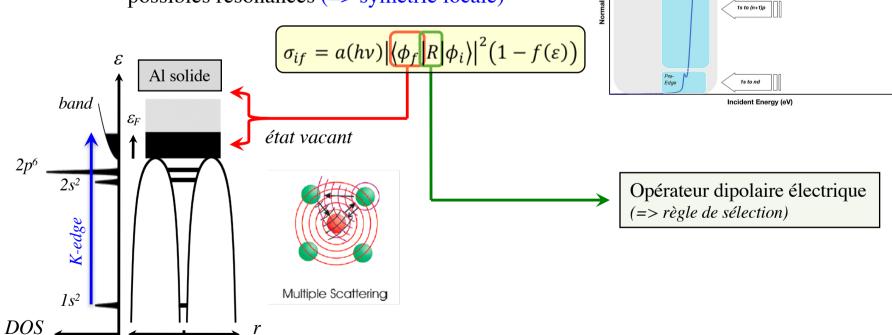


X-ray Absorbtion Near Edge Extended X-ray Absorbtion Fine Structure (EXAFS)

# **XANES** (1/3)

**CELIA** 

- Jusqu'à 10 20 eV au-delà du seuil
  - Sonde de la DOS-projetée vacante
     (e.g. p-DOS est sondée depuis 1s dans le cas du flanc K)
  - Diffusions multiples de la fonction d'onde du photoélectron sur les premiers voisins, et possibles résonances (=> symétrie locale)



0

Exp. cold

from DOS

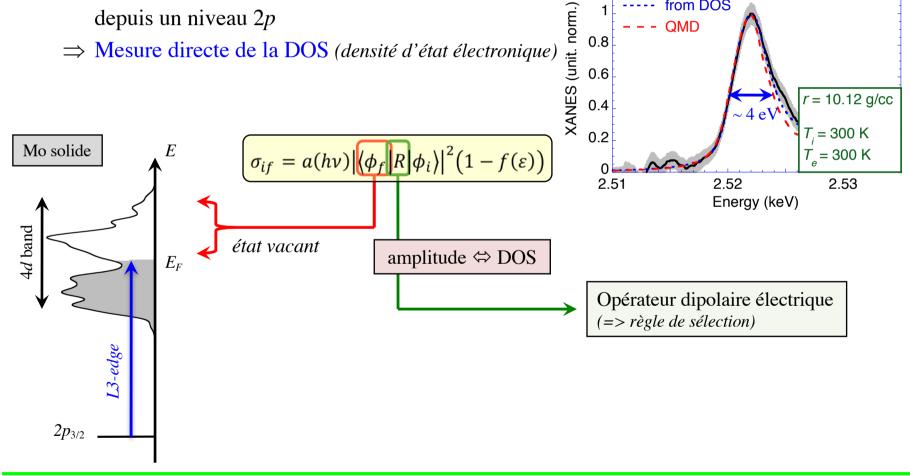
1.2

Cold Mo L3-edge

# **XANES** (2/3)

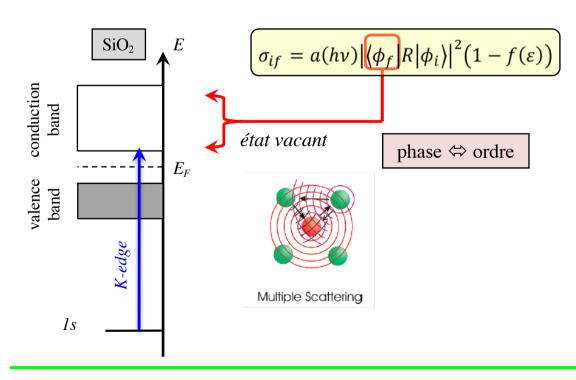
**CELIA** 

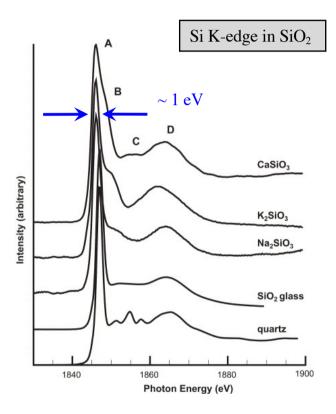
- Exemple: white line d'un métal de transition
  - Flanc L3 Mo : la bande 4d vacante est sondée depuis un niveau 2p



# **XANES** (3/3)

- Exemple: résonances (systèmes tétraédriques, ...)
  - La diffusion multiple peut conduire à des raies de résonance
  - ⇒ Géométrie de coordination



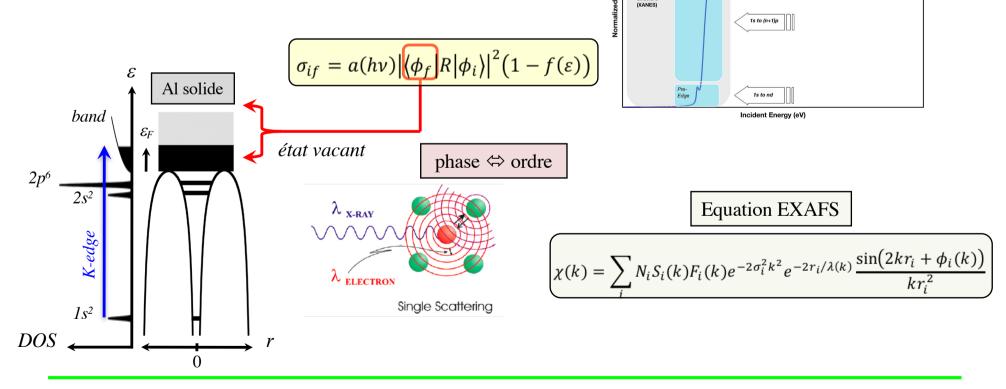


X-ray Absorbtion Near Edge nterference Interference

#### **EXAFS**

**CELIA** 

- A partir de ~ 20 eV au-delà du seuil
  - Oscillations dominées par les diffusions simples
  - ⇒ Traitement analytique possible
  - ⇒ Accès direct à l'ordre atomique local (TF)





- Principes du XANES et de l'EXAFS
  - Définition
  - Structure électronique & ordre atomique local
- Application à l'étude de la matière sous conditions extrêmes
  - Requis expérimentaux pour effectuer des mesures XANES
  - Simulation de spectres XANES et interprétation
- Quelques exemples et résultats
  - Etudes XANES de la matière comprimée par un choc laser (haute densité d'énergie)
  - XANES résolu en temps avec des lasers « de table » (physique hors équilibre)
  - XANES résolu en temps couplant lasers optiques et X-FEL
- Conclusions & perspectives



Introduction

Principes du XANES

XANES et WDM

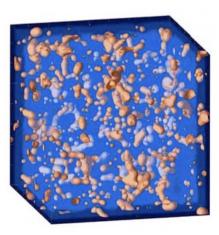
Quelques résultats

Conclusion

## Un diagnostic a priori adapté à la WDM

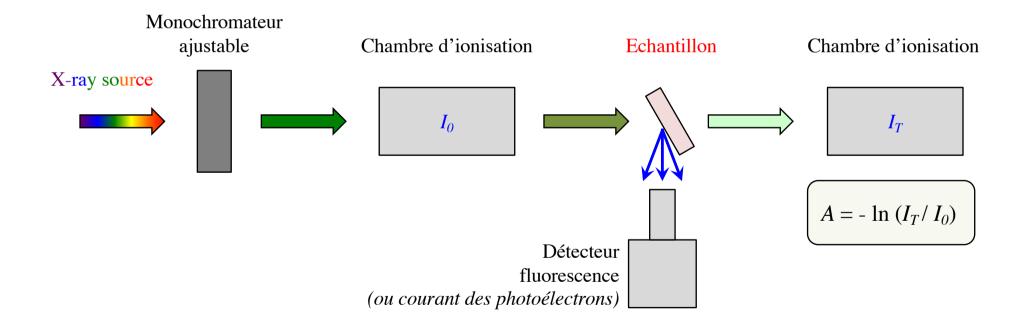
- Le XANES est a priori un diagnostic adapté à l'étude de la WDM
  - Sonde la structure électronique
  - Sonde l'ordre atomique local

- Les propriétés physiques macroscopiques dérivent de la structure électronique
- L'ordre atomique à longue portée n'est pas garanti, mais les ions sont fortement couplés (ordre local)



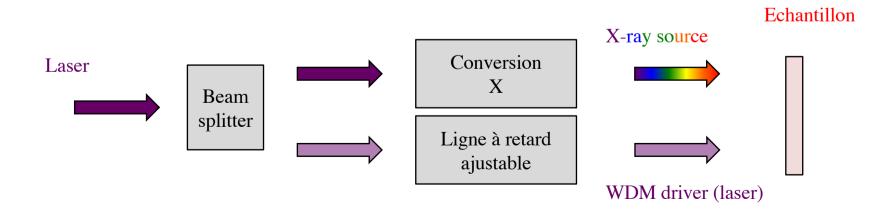
#### Technique expérimentale standard (sur synchrotrons)

• Le spectre d'absorption X est construit à partir d'un scan en énergie X



# Spécificité des expériences WDM

- La WDM est produite en laboratoire le plus souvent de façon transitoire
  - Durée de vie très courte
    - ✓ Compression par choc =>  $\sim 100$  ps / 1 ns
    - ✓ Détente hydro après chauffage laser =>  $\sim 1 10$  ps
  - ⇒ XANES résolu en temps => Impulsion X brève et synchronisée (pompe-sonde)
- L'échantillon est souvent détruit après « tir »
  - ⇒ XAS dispersif (un spectre entier enregistré par tir)
  - ⇒ Défi = obtenir un rapport signal/bruit élevé en quelques tirs

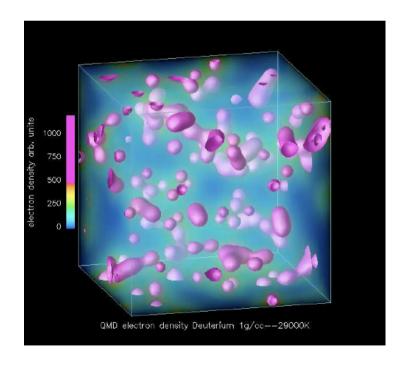


# Interprétation des spectres XANES en régime WDM?

- Les spectres XANES portent plusieurs informations enchevêtrées
  - Structure électronique (DOS)
  - Ordre atomique local
- Le XANES a été étudié en profondeur en physique des solides
  - Base solide de connaissances pour interpréter les spectres
- Dans le régime WDM, ce travail reste essentiellement à faire
  - Des situations exotiques spécifiques peuvent être rencontrées
  - Une approche intuitive et des extrapolations sont possibles ...
    - ... mais des calculs sont nécessaires, au moins pour valider l'interprétation

## Spécificité des calculs XANES en régime WDM

- Les hypothèses simplificatrices de la physique des solides ne sont plus valables (périodicité, potentiels atomiques « isolés », ...)
- On a recours à des simulations *Ab initio* (*QMD* = *Quantum Molecular Dynamic*)



- Calcul Ab initio (basé sur DFT)
  - ⇒ Distribution spatiale des noyaux (classique)
  - ⇒ Structure électronique (quantique)
- Calcul de spectre d'absorption X
  - ⇒ Théorie de la réponse linéaire (formulation de Kubo-Greenwood)
  - ⇒ Moyenne sur plusieurs distributions
  - ⇒ Très couteux en temps de calcul mais testé avec succès dans plusieurs situations WDM
- Travail nécessaire d'interprétation

S. Mazevet et al. Phys. Rev. Lett. 101, 155001 (2008)





- Définition
- Structure électronique & ordre atomique local
- Application à l'étude de la matière sous conditions extrêmes
  - Requis expérimentaux pour effectuer des mesures XANES
  - Simulation de spectres XANES et interprétation
- Quelques exemples et résultats
  - Etudes XANES de la matière comprimée par un choc laser (HDE)
  - XANES résolu en temps avec des lasers « de table » (physique hors équilibre)
  - XANES résolu en temps couplant lasers optiques et X-FEL
- Conclusions & perspectives













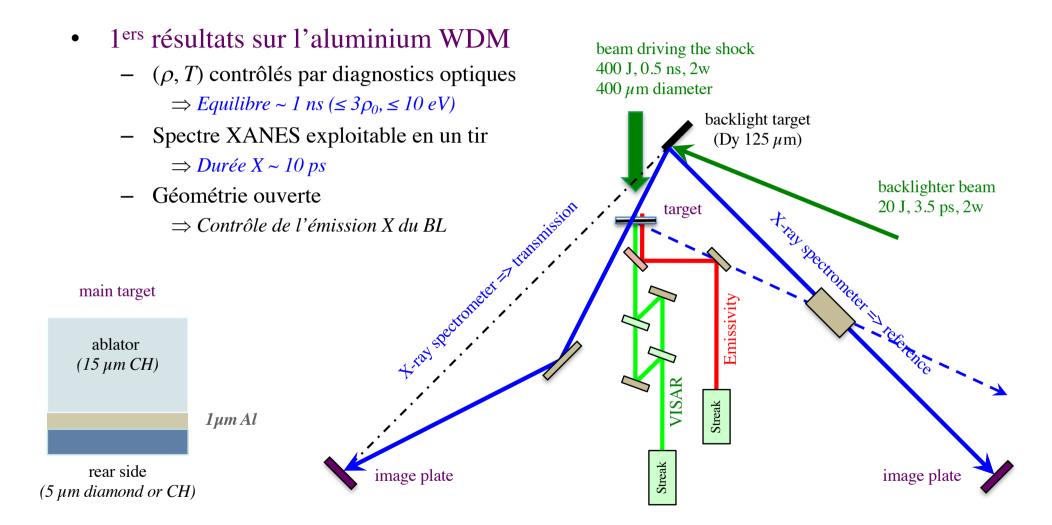








## Matière comprimée par choc laser (LULI2000)





Introduction

Principes du XANES

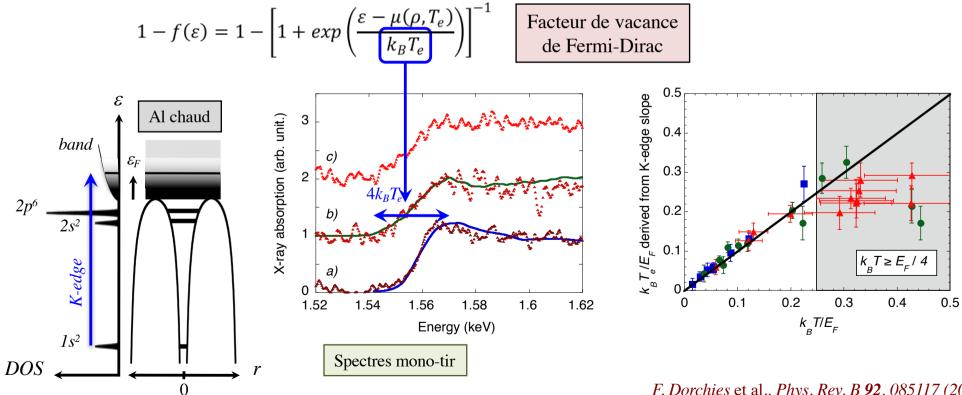
XANES et WDM

Al

# La pente du flanc K est un diagnostic de $T_e$

- Flanc K = frontière entre états occupés et inoccupés
  - Piloté par le facteur de Fermi-Dirac

 $\Rightarrow$  Pente  $\Leftrightarrow$   $T_e$  tant que l'enveloppe de la DOS varie « peu » avec l'énergie



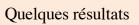
F. Dorchies et al., Phys. Rev. B 92, 085117 (2015)



Introduction

Principes du XANES

XANES et WDM

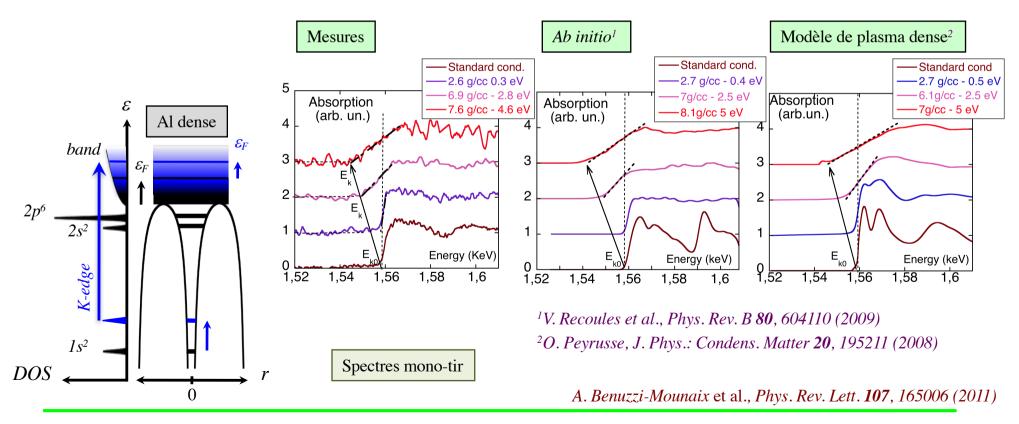


Conclusion

Al

## La position du flanc K dépend de la densité

- Deux contributions se compensent partiellement
  - L'énergie de Fermi évolue en  $E_F \sim \rho^{2/3}$  (gaz d'électrons libres)
  - L'écrantage dépend de la densité et modifie l'énergie de l'état de cœur (1s)

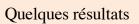


13/06/17



Principes du XANES

XANES et WDM

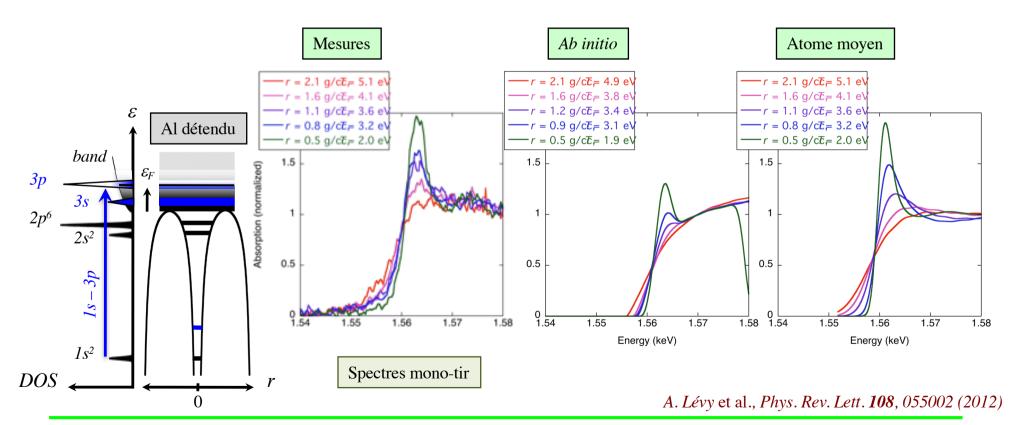


Conclusion

A1

#### Transition de Mott métal – non-métal à basse densité

- Relocalisation progressive des électrons
  - Depuis une bande de conduction vers des orbitales atomiques
  - Révélée par une transition progressive de flanc K à raies d'absorption 1s 3p (pré-seuil)



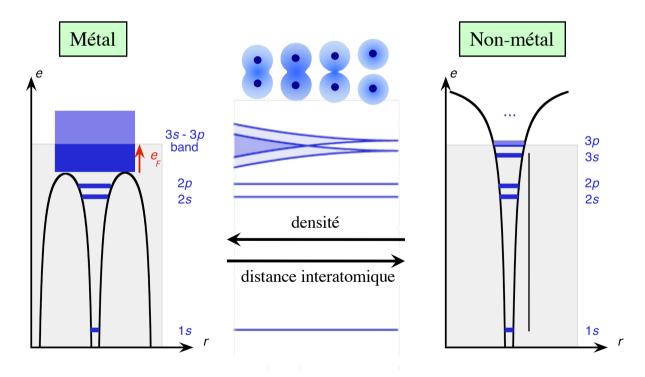
Fabien Dorchies, Forum ILP



Al

#### Transition de Mott métal – non-métal à basse densité

- Relocalisation progressive des électrons
  - Depuis une bande de conduction vers des orbitales atomiques
  - Révélée par une transition progressive de flanc K à raies d'absorption 1s 3p (pré-seuil)



A. Lévy et al., Phys. Rev. Lett. 108, 055002 (2012)

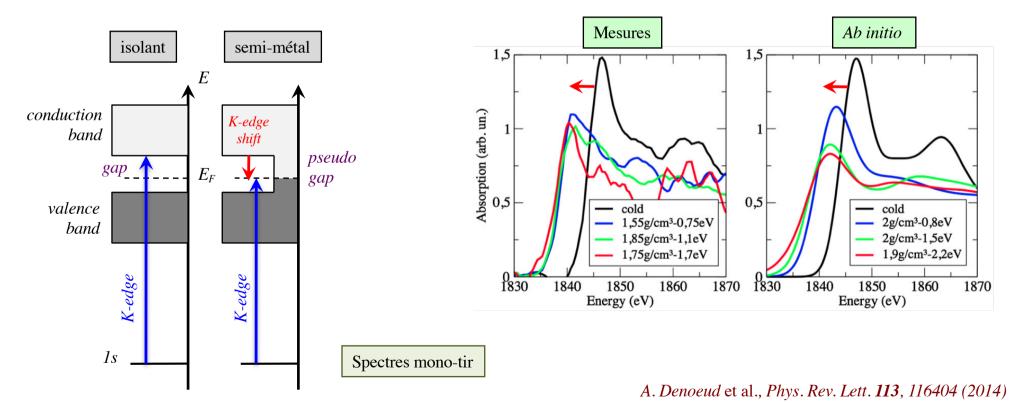
13/06/17 Fabien Dorchies, Forum ILP 23

SiO<sub>2</sub>

24

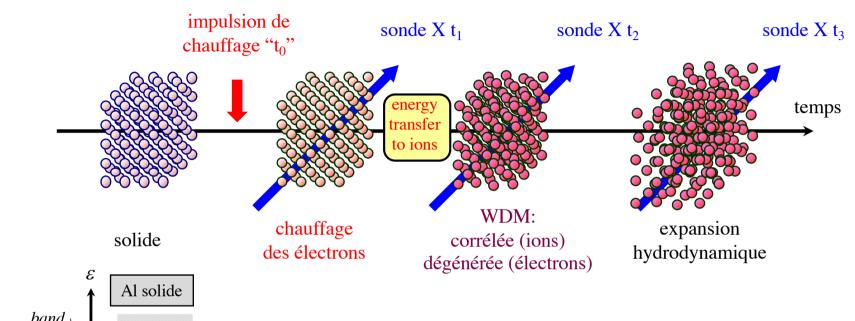
#### Métallisation de la silice WDM

- Le gap se remplit quand la température augmente
  - Transition depuis un isolant vers un semi-métal
  - Révélé par le décalage du flanc K



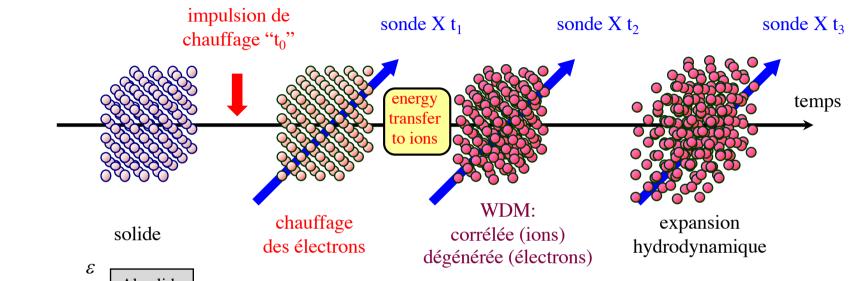
Fabien Dorchies, Forum ILP

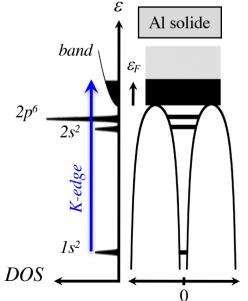
#### Physique hors équilibre de la transition solide – WDM



- $\begin{array}{c|c} & & & & \\ & &$
- Autre moyen de tester notre compréhension de la WDM
  - Conditions initiale contrôlée
    - √ réseau froid ordonné
    - ✓ densité solide
    - √ électrons chauffés par laser fs
  - Accès à l'interaction dynamique entre électrons et ions

#### Physique hors équilibre de la transition solide – WDM



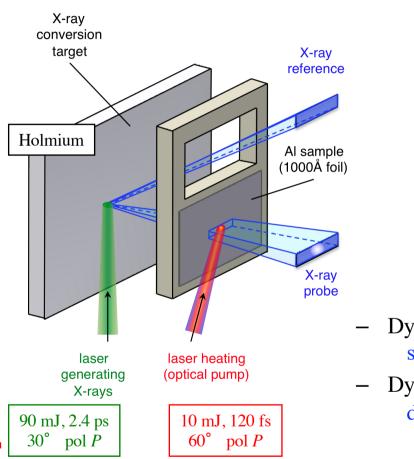


- Ouvre de nouvelles problématiques
  - Dynamique du transfert d'énergie électrons vers réseau ?
  - Dynamique des transitions de phase ?
  - Rôle de la détente hydrodynamique

 $T_e >> T_i$ ~ 1 eV, ~ 10 MJ/kg >> fusion

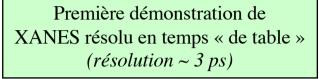
Al

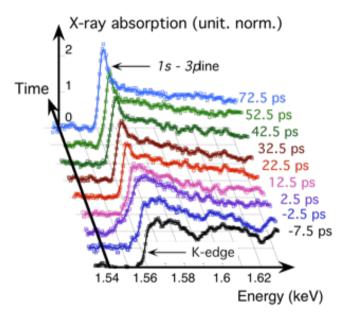
## **Premières expériences au CELIA** (Eclipse – 10 Hz)



Dynamique de transition solide – liquide – vapeur

Dynamique de perte
 d'ordre local (qques ps)





~ 100 tirs (~ 1h) / spectre ~ 1 % bruit sur la transmission

Source X laser-plasma « de table » : isotrope,  $\sim 3$  ps,  $\sim 200$  eV de bande

A. Lévy et al., Rev. Sc. Instrum. 81, 063107 (2010)

F. Dorchies et al., Phys. Rev. Lett. 107, 245006 (2011); P.M. Leguay et al., Phys. Rev. Lett. 111, 245004 (2013)



Introduction

Principes du XANES

XANES et WDM

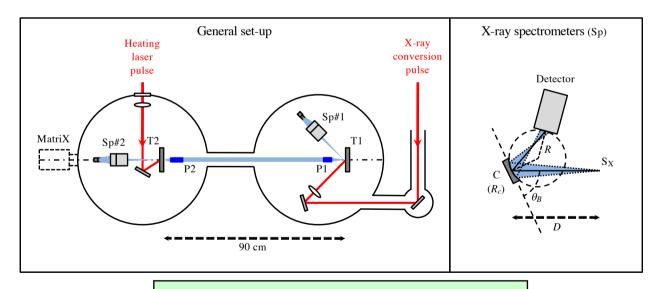
Quelques résultats

Conclusion

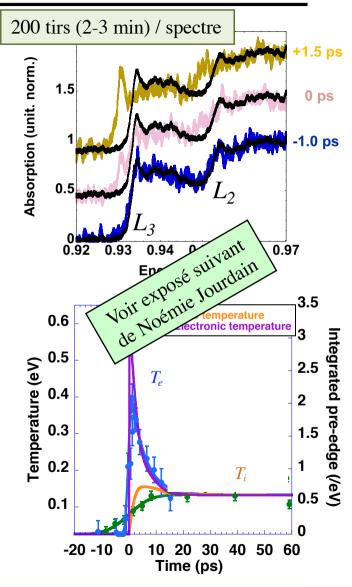
Cu

# **Développement d'une station XANES dédiée** (Eclipse – 10 Hz)

- Transport des X par polycapillaires
  - Gamme spectrale ajustable (jusqu'à  $\sim 4 \text{ keV}$ )
  - Etudes près du flanc L3 du Cu
    - ✓ Résolution temporelle =  $1.2 \pm 0.2$  ps rms



Voir poster de Hugo Leroux (études sur le Mo)



F. Dorchies et al., Rev. Sci. Instrum. 86, 073106 (2015)



- Principes du XANES et de l'EXAFS
  - Définition
  - Structure électronique & ordre atomique local
- Application à l'étude de la matière sous conditions extrêmes
  - Requis expérimentaux pour effectuer des mesures XANES
  - Simulation de spectres XANES et interprétation
- Quelques exemples et résultats
  - Etudes XANES de la matière comprimée par un choc laser (HDE)
  - XANES résolu en temps avec des lasers « de table » (physique hors équilibre)
  - XANES résolu en temps couplant lasers optiques et X-FEL
- Conclusions & perspectives



Introduction

Principes du XANES

XANES et WDM

Quelques résultats

Conclusion

## **Conclusion** (1/2)

- Le XANES est un diagnostic puissant pour étudier la matière sous conditions extrêmes, à l'échelle atomique
  - Structure électronique
  - Ordre atomique à courte portée (ou ordre local)
- Une analyse attentive est nécessaire pour désentrelacer et interpréter les différents motifs des spectres
  - L'interprétation dépend du matériau
  - Elle se base sur les connaissances acquises, mais aussi sur des calculs appropriés (DFT)
- Applications à la planétologie (intérieurs de planètes à haute pression)
  - SiO<sub>2</sub>, MgO, Fe, ...



A. Denoeud et al., Phys. Rev. Lett. 113, 116404 (2014) M. Harmand et al., Phys. Rev. B 92, 024108 (2015) A. Denoeud et al., Phys. Rev. E 94, 031201 (2016) R. Bolis et al., submitted to Phys. Rev. Lett. (2018)

# Conclusion (2/2)

- Démonstrations expérimentales de XANES résolu en temps
  - Schéma tout-optique avec des sources X laser-plasma « classiques »
    - ⇒ Dispositif « de table » (en mode cumulé)
    - $\Rightarrow$  Résolution temporelle limitée à ~ 1 ps (durée de l'impulsion X)
  - Couplage laser optique (pompe fs) avec X-FEL (sonde X fs) => exposé M. Harmand
    - ⇒ Démontré mais pas le spectre le plus adapté
  - Schéma tout-optique avec une source X Bétatron => exposé K. Ta Phuoc
    - ⇒ Spectre plus adapté et dispositif « de table »
    - ⇒ Résolution temporelle femtoseconde démontrée



- Applications à la physique des transitions de phase ultra-rapides
  - Transitions « non-thermiques » dans les matériaux covalents
  - Renforcement du réseau attendu dans les métaux nobles très hors équilibre, ...
  - Possibilité de coupler XANES Bétatron fs / XRD XFEL fs

J. Gaudin et al., Scientific Report 4 4724 (2014) F. Dorchies et al., Phys. Rev. B 92, 144201 (2015)

B. Mahieu et al., submitted to Nature Communications (2018)



Introduction

Principes du XANES

XANES et WDM

Quelques résultats

Conclusion

#### Merci de votre attention!