

Équation d'état de l'hydrogène du solide moléculaire au plasma très dense

L'équation d'état est la relation macroscopique entre l'énergie, la température, la densité et la pression. Elle reflète les changements microscopiques structuraux, électroniques et quantiques de la matière. Dans le cas de l'hydrogène, il a été récemment montré que les modèles d'équation d'état couramment utilisés conduisaient à des différences majeures dans les applications, comme l'existence d'un cœur massif ou non au centre de Jupiter, ou bien une réduction de 30% sur le gain d'une cible de fusion par confinement inertiel. La connaissance de l'équation d'état avec une précision à mieux que 4% sur la densité semble donc nécessaire pour garantir la fiabilité de telles prédictions. Nous avons construit une équation d'état de l'hydrogène basée sur une grille de calculs *ab initio*, du solide moléculaire au plasma très dense. Nous montrons qu'une précision de 4% est atteinte sur tout le domaine thermodynamique.

L. Caillabet • S. Mazevet • P. Loubeyre CEA - DAM Île-de-France

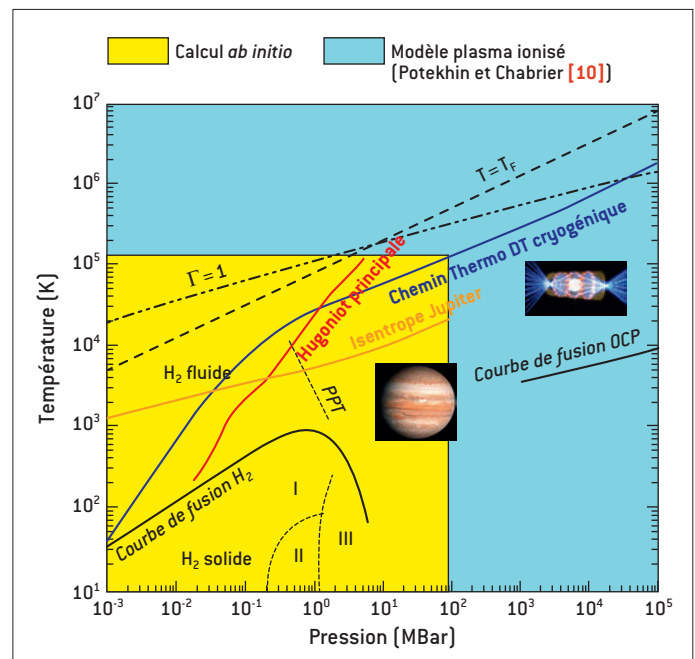
Le comportement de l'hydrogène sous très hautes pressions continue de faire l'objet de nombreux travaux. Les motivations de ces efforts sont multiples et sont illustrées sur la **figure 1**. D'une part, l'hydrogène est le système modèle pour comprendre les effets quantiques de la densité. Un sujet phare en est la recherche de l'hydrogène métallique et une discussion actuelle est de savoir si une métallisation conduisant à une transition du premier ordre, la «Plasma phase transition», existe ou non dans la phase fluide. D'autre part, les propriétés de l'hydrogène très dense sont importantes pour comprendre de nombreux objets et phénomènes astrophysiques, comme la formation et la structure interne des planètes géantes. Enfin, la maîtrise de la fusion par confinement inertiel demande de bien comprendre les chemins de compression d'une bille de deutérium-tritium (DT), du solide cryogénique jusqu'au plasma très dense et très chaud.

Jusqu'à présent, les différentes équations d'état (EE) de l'hydrogène étaient basées sur des modèles physiques supposés décrire correctement l'état microscopique des différentes phases, avec suffisamment de paramètres indépendants pour ajuster l'équation d'état sur les résultats expérimentaux existants. La précision de celle-ci n'est alors pas garantie hors du domaine de l'ajustement. Or, dans le cas de l'hydrogène, on ne dispose que de deux mesures. En phase solide, la courbe de compression a été mesurée avec précision jusqu'à 120 GPa à 300K par diffraction X en compression statique. Dans le fluide dense, la courbe d'Hugoniot principale a été mesurée jusqu'à 200 GPa par de nombreuses techniques, donnant au départ une large dispersion des résultats mais qui, après 10 ans de controverse, semblent maintenant converger [1-3].

Une autre approche théorique était mûre pour une détermination complète de l'équation d'état de l'hydrogène. Au cours de ces dix dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité a été appliquée pour le calcul de l'équation d'état de nombreux systèmes, comme les métaux. La rapide augmentation de la puissance de calcul

a permis de tester les différentes approximations de cette approche en termes de convergence, de nombre d'atomes ou de fonctionnelles d'échange et de corrélation. Il est maintenant bien admis que cette approche permet de calculer avec une bonne précision l'équation d'état d'un système avec comme seul paramètre d'entrée le numéro atomique. Le point important est que la validation expérimentale du calcul dans un domaine limité de l'espace des phases permet d'en retirer un degré de confiance sur une zone très élargie de l'espace des phases, généralement hors de portée de la mesure. En effet, le calcul permet de résoudre de manière

Figure 1. Diagramme de phase de l'hydrogène. Notre grille de points de calcul *ab initio* couvre la zone **jaune**. Dans la zone **bleue**, les modèles physiques, comme celui de Potekhin & Chabrier [10], décrivent bien l'équation d'état.



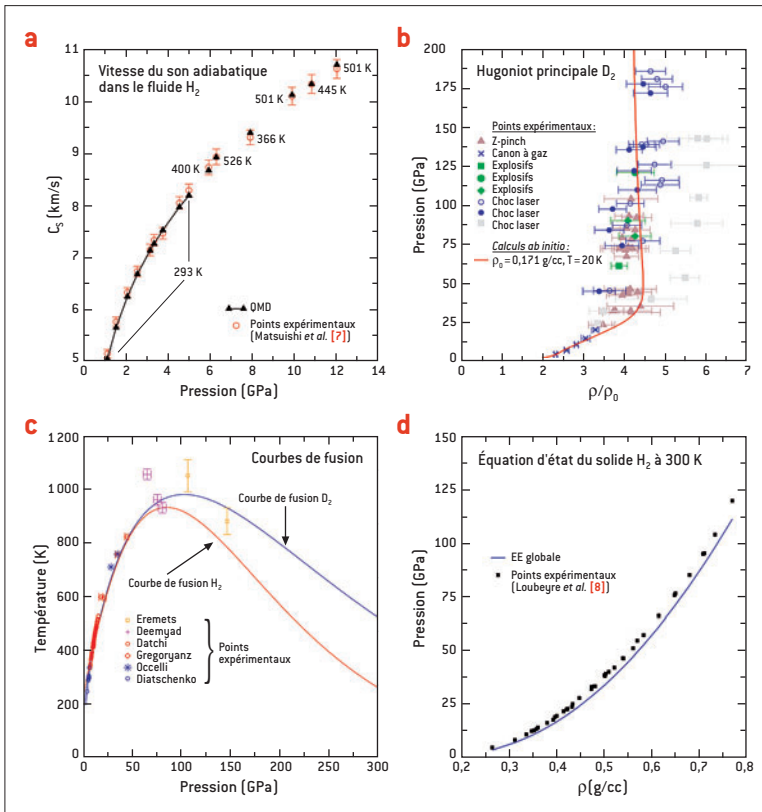


Figure 2. Comparaison entre les prédictions de l'équation d'état et les données expérimentales. **(a)** Vitesse du son dans le fluide H₂. **(b)** Hugoniot principale de D₂. **(c)** Courbe de fusion. **(d)** Équation d'état du solide H₂ à 300 K.

additive près. Enfin, dans une troisième étape, l'équation d'état est confrontée à toutes les données expérimentales publiées à l'heure actuelle.

La comparaison avec quatre types de mesures dans l'hydrogène dense est illustrée sur la **figure 2**. Le calcul de la vitesse du son adiabatique du fluide moléculaire H₂ est en excellent accord avec la mesure [7]. Le calcul de la courbe d'Hugoniot principale passe à travers la dispersion des points expérimentaux les plus récents [2,3]. La courbe de compression du solide à 300 K est en bon accord avec la mesure; une petite différence est ici visible du fait des très faibles barres d'erreur de la mesure [8]. Enfin, la courbe de fusion calculée est en très bon accord avec la mesure [9]. De plus, la prise en compte des effets quantiques permet de prédire un déplacement significatif à haute pression. Cette équation d'état présente une avancée significative en termes de précision, d'étendue du domaine de confiance, de cohérence thermodynamique et de simplicité dans la formulation. L'accord avec toutes les données expérimentales accessibles est excellent. Cela valide les approximations des calculs dans un domaine où la description théorique est la plus difficile. On peut en déduire que l'équation d'état de l'hydrogène est maintenant décrite avec une précision d'au moins 4% en densité. L'application de cette équation d'état devrait être très utile pour modéliser des compressions dynamiques de l'hydrogène.

homogène l'Hamiltonien du système dans tout l'espace des phases. Plusieurs groupes ont déjà utilisé ces méthodes [4,5] dites *ab initio*, pour calculer des points d'équation d'état de l'hydrogène, en particulier dans le domaine très controversé expérimentalement du fluide dense se dissociant le long de la courbe d'Hugoniot principale. Mais il n'existait avant notre travail aucune équation d'état multi-phases de l'hydrogène basée sur les seuls calculs *ab initio*.

Nous avons construit une équation d'état multi-phases de l'hydrogène, thermodynamiquement consistante et ajustée sur une grille complète de données de calculs *ab initio* [6]. Cela a été effectué en trois étapes. Dans un premier temps, nous avons constitué un jeu de données *ab initio*, à l'aide du code ABINIT, permettant de couvrir le domaine du diagramme de phase indiqué en jaune sur la **figure 1**. Dans ce domaine, les électrons sont fortement dégénérés et corrélés et les effets «many-body» difficiles à calculer par des modèles physiques. Dans cette même région, les effets quantiques des noyaux ne peuvent être négligés. À la limite de ce domaine, nos calculs retrouvent les descriptions de modèles bien établis dans la région en bleu. Dans un second temps, nous avons utilisé des modèles physiques pour ajuster ce jeu de données *ab initio*. Pour le solide, nous avons utilisé un modèle à deux températures de Debye et un modèle de Vinet pour la courbe froide. Cette description donne les effets quantiques des noyaux. Pour la phase fluide, les données ont été ajustées par la forme d'énergie du plasma à une composante et avec une loi d'action de masse pour la dissociation moléculaire. La fraction de dissociation est le paramètre ajusté, ce qui permet d'obtenir de manière implicite l'énergie moléculaire. L'énergie de point zéro des noyaux est prise en compte par le terme correctif en \hbar^2 de l'énergie libre. Cette paramétrisation de l'énergie permet de remonter, par intégration à l'énergie libre, à une constante

RÉFÉRENCES

- [1] G. COLLINS *et al.*, "Measurements of the equation of state of Deuterium at the fluid insulator-metal transition", *Science*, **281**, p. 1178-1181 [1998].
- [2] M. D. KNUDSON *et al.*, "Principal Hugoniot, reverberating wave, and mechanical reshock measurements of liquid deuterium to 400 GPa using plate impact techniques", *Phys. Rev. B*, **69**(14), 144209 [2004].
- [3] M. D. KNUDSON, M. P. DESJARLAIS, "Shock Compression of Quartz to 1.6 TPa: Redefining a Pressure Standard", *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 225501 [2009].
- [4] T.J. LENOSKY *et al.*, "Density-functional calculation of the Hugoniot of shocked liquid deuterium", *Phys. Rev.*, **61**(1), p. 1-4 [2000].
- [5] M. P. DESJARLAIS, "Density-functional calculations of the liquid deuterium Hugoniot, reshock, and reverberation timing", *Phys. Rev. B*, **68**, 064204 [2003].
- [6] L. CAILLABET, S. MAZEVET, P. LOUBEYRE, "Multiphase equation of state of hydrogen from *ab initio* calculations in the range 0.2 to 5 g/cc up to 10 eV", *Phys. Rev. B*, **83**, 094101 [2011].
- [7] K. MATSUISHI *et al.*, "Equation of state and intermolecular interactions in fluid hydrogen from Brillouin scattering at high pressures and temperatures", *J. Chem. Phys.*, **118**, 10683 [2003].
- [8] P. LOUBEYRE *et al.*, "X-ray diffraction and equation of state of hydrogen at megabar pressures", *Nature (London)*, **383**, p. 702-704 [1996].
- [9] F. DATCHI *et al.*, "Extended and accurate determination of the melting curves of argon, helium, ice (H₂O), and hydrogen (H₂)", *Phys. Rev. B*, **61**, p. 6535-6546 [2000].
- [10] A. Y. POTEKHIN, G. CHABRIER, "Thermodynamic functions of dense plasmas: analytic approximations for astrophysical applications", *Contrib. Plasma Phys.*, **50**(1), p. 82-87 [2010].